

## EKSTRAKSI CAMPURAN LOGAM BERAT DAN PEMISAHAN Cr(VI) DARI Cr(III) MENGGUNAKAN TEKNIK MEMBRAN CAIR BERPENDUKUNG (SLM)

Muhammad Cholid Djunaidi, Abdul Haris, Gunawan

Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia  
F MIPA Universitas Diponegoro Semarang 50275

### ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang transport logam berat menggunakan SLM dengan senyawa pembawa. Penentuan konsentrasi logam berat menggunakan AAS dan spektrofotometer UV-Vis menunjukkan bahwa dalam larutan campuran, transport optimum logam berat dalam fasa penerima diperoleh dengan pembawa campuran 1:4 (TBP:D2EHPA 1M) dan pemisahan Cr(VI) dari Cr(III) dapat dilakukan dengan pembawa tunggal. Urutan transport logam berat dengan pembawa campuran 1:4 (TBP:D2EHPA) tersebut dalam larutan campuran dan limbah laboratorium adalah  $t_{Cu(II)} > t_{Fe(III)} > t_{Ni(II)}$ . Pada pemisahan Cr dalam limbah penyamakan kulit, TBP dapat mengekstrak Cr(III) dan Cr(VI) sementara D2EHPA hanya mengekstrak Cr(III) sehingga Cr(III) dan Cr(VI) dapat dipisahkan.

**Kata Kunci:** Membran Cair Berpendukung (SLM), TBP, D2EHPA, ekstraksi pemisahan.

### EXTRACTION OF HEAVY METAL MIXTURE AND SEPARATION Cr(VI) FROM Cr(III) USING SUPPORTED LIQUID MEMBRANE

#### ABSTRACT

Transport of heavy metal in waste through supported liquid membrane (SLM) by using carrier compound has been studied. Determination of heavy metal concentration by AAS and spectrophotometer UV-Vis indicated that in a mixture solution, optimum transport of heavy metal in receiving phase can be reached by mixed carriers with comparison 1 : 4 and separation of Cr(VI) from Cr(III) can be done by single carrier. Arrangement by degree of transport heavy metal in mixture solution and laboratory waste (receiving phase) is  $t_{Cu(II)} > t_{Fe(III)} > t_{Ni(II)}$ . At separation of Cr in tanning leather waste TBP can extract Cr(III) and Cr(VI) whereas D2EHPA only extracts Cr(III) so Cr(III) and Cr(VI) can separated.

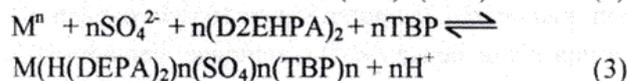
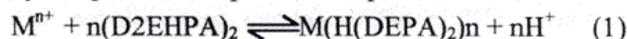
**Keywords:** Supported Liquid Membrane (SLM), Tri-n-butyl phosphate (TBP), Di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA), Extraction, Separation

### PENDAHULUAN

Seiring dengan berkembangnya dunia industri maka semakin banyak limbah yang dihasilkan. Salah satu limbah berbahaya adalah limbah logam berat antara lain logam tembaga, besi, nikel dan krom. Dalam jumlah berlebihan logam-logam tersebut berbahaya karena toksik sehingga harus dipisahkan dari limbahnya. Krom mempunyai bilangan oksidasi utama yaitu (III) dan (VI). Berdasarkan toksisitasnya, Cr(III) tergolong dalam racun menengah sedangkan Cr(VI) adalah racun tinggi. Berdasarkan perbedaan tingkat toksisitas tersebut maka logam Cr harus diambil dari limbahnya dan diharapkan pengambilan tersebut mampu memisahkan Cr(VI) dari Cr(III).

Teknik membran cair berpendukung (SLM) adalah suatu teknik pemisahan yang terdiri dari dua fasa homogen yaitu fasa umpan dan fasa penerima. Kedua fasa tersebut dipisahkan oleh membran semipermeabel. Tiga komponen utama dalam teknik SLM yaitu mem-

bran cair berpendukung, senyawa pembawa dan pelarut organik. Membran cair berpendukung dibuat dengan mengimpregnasi senyawa pembawa dalam pelarut organik yang sesuai ke dalam pori membran berpendukung. Molekul senyawa pembawa mengambil ion logam dari larutan pada fasa umpan dan terbentuk kompleks kemudian berdifusi melalui membran dan terdekompleksasi dengan melepaskan ion logam ke fasa penerima. Reaksi antara ion logam dengan senyawa pembawa diperlihatkan pada reaksi 1-3.



dimana  $M^{n+}$  adalah ion logam. (Mulder, 1996).

Teknik SLM dipilih sebagai teknik ekstraksi dan pemisahan ion logam karena dapat digunakan untuk kondisi ekstraksi pada perbandingan volume fasa umpan dan fasa yang besar, jumlah pengeksrak (senyawa

pembawa) sedikit, tidak ada pemisahan lebih lanjut dan peralatan yang digunakan cukup sederhana serta mudah dioperasikan (Buchari, 1997). Penggunaan SLM diharapkan dapat mengekstrak logam berat dalam limbah sekali-gus dapat memisahkan Cr(VI) dari Cr(III).

#### **METODE PENELITIAN**

Penelitian untuk mengetahui persen logam berat yang tertransportasi pada fasa penerima meliputi 4 tahap yaitu tahap 1 ekstraksi campuran logam berat dan pemisahan Cr(VI) dari Cr(III), tahap 2 ekstraksi logam berat dari limbah laboratorium, tahap 3 pemisahan Cr(VI) dari Cr(III) dalam limbah penyamakan kulit dan tahap 4 penentuan konsentrasi Cr(VI) dengan menggunakan difenil karbazida.

Bahan-bahan yang digunakan adalah kalium dikromat, kromium triklorida, tembaga sulfat, nikel sulfat, besi triklorida, natrium hidrokarbonat, TBP, D2EHPA, asam sulfat, asam nitrat, difenil karbazida, PTFE, aseton, akuades, limbah laboratorium kimia analitik dan limbah penyamakan kulit PT Sayung Adhimukti. Alat-alat yang digunakan adalah peralatan gelas standar, seperangkat alat pemisahan SLM, spektrofotometer UV-Vis, AAS dan pH-meter.

Variabel konstan dalam penelitian adalah temperatur, pH larutan, konsentrasi logam, volume larutan, konsentrasi senyawa pembawa, waktu dan kecepatan pengadukan. Variabel bebasnya adalah perbandingan komposisi senyawa pembawa. Sedangkan variabel yang dinilai adalah % transportasi logam berat pada fasa penerima.

Adapun tahap-tahap dalam penelitian tersebut adalah:

#### **Ekstraksi campuran logam berat dan pemisahan Cr(VI) dari Cr(III) dari larutan campuran.**

##### **Ekstraksi logam berat**

Membran PTFE yang telah direndam dalam senyawa pembawa TBP:D2EHPA dengan perbandingan 1:0, 1:4 dan 0:1 dipasang pada alat SLM. Pada fasa umpan diisi larutan campuran logam 10 ppm dimana pH larutan diatur dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sehingga menjadi pH 3 dan pada fasa penerima diisi larutan asam nitrat pH 1. Pengadukan dilakukan dengan kecepatan 550 rpm selama 5 jam. Larutan campuran sesudah pengadukan dianalisa dengan AAS dan logam Cr(VI) dianalisa dengan spektrofotometer UV-Vis. Dari kondisi optimum

ekstraksi kemudian dilakukan pemisahan Cr(VI) dari Cr(III).

##### **Pemisahan logam Cr (VI) dari Cr(III)**

Pemisahan dilakukan dengan menggunakan dua pembawa tunggal yaitu TBP dan D2EHPA.

##### **Senyawa pembawa TBP**

Larutan fasa umpan setelah pengadukan 5 jam pada kondisi optimum (tahap 1) dijadikan fasa umpan pada tahap dua dimana pH larutan diatur dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sehingga menjadi pH 1. Sedangkan fasa penerima berupa larutan natrium hidrokarbonat 0,3 M. Pada tahap tersebut membran yang memisahkan kedua fasa tersebut diimpregnasi TBP 1 M. Pengadukan dilakukan dengan kecepatan 550 rpm selama 5 jam. Larutan pada fasa penerima sesudah pengadukan dianalisa dengan AAS dan spektrofotometer UV-Vis.

##### **Senyawa pembawa D2EHPA**

Fasa umpan tahap 1 pada kondisi optimum dijadikan fasa umpan tahap tersebut dengan pH 3 dan fasa penerima adalah asam nitrat pH 1. Sedangkan senyawa pembawa yang digunakan adalah D2EHPA 1 M. Pengadukan dilakukan dengan kecepatan 550 rpm selama 5 jam. Kemudian larutan pada fasa penerima setelah pengadukan dianalisa dengan AAS dan spektrofotometer UV-Vis.

##### **Ekstraksi logam berat dari limbah laboratorium**

Limbah laboratorium dipekatkan menjadi dua kali kemudian disaring dan dibuat menjadi larutan dengan pH 3 dengan menambahkan asam sulfat. Limbah tersebut dijadikan sebagai fasa umpan sedangkan fasa penerima adalah asam nitrat pH 1. Perlakuan selanjutnya sama dengan tahap 1 pada kondisi optimum.

##### **Pemisahan logam Cr(VI) dari Cr(III) dari limbah penyamakan kulit**

Limbah penyamakan kulit didestruksi kemudian limbah hasil destruksi tersebut dijadikan sebagai fasa umpan dan perlakuan selanjutnya sama dengan perlakuan pada tahap pemisahan Cr(VI) dari Cr(III) dari larutan campuran

##### **Penentuan konsentrasi Cr(VI) dengan menggunakan difenil karbazida**

Semua larutan hasil pengadukan masing-masing diambil 1 mL kemudian ditambah 1 mL asam sulfat 3 M dan diencerkan sampai volumenya tepat 25 mL. Laru-

tan hasil pengenceran diambil 10 mL dan ditambah dengan 0,4 mL larutan difenil karbazida serta dibiarkan selama kurang lebih 5 menit. Setelah terbentuk warna violet kemudian dianalisa dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 540 nm.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

Proses perpindahan suatu molekul atau partikel di dalam membran disebabkan karena adanya gaya yang bekerja pada molekul atau partikel tersebut (Khopkar, 2002, Junaidi, 2000). Gaya yang bekerja dalam transpor melalui SLM tersebut adalah perbedaan pH antara fasa umpan dan penerima.

Terjadinya transpor melalui SLM tersebut ditandai dengan adanya perubahan pH larutan dan konsentrasi logam pada fasa umpan dan fasa penerima. Perubahan pH larutan di fasa umpan dan fasa penerima setelah pengadukan selama 5 jam menunjukkan adanya keterlibatan ion hidrogen dalam transpor logam tersebut. Perubahan pH tersebut disajikan pada Tabel 1 dan perubahan konsentrasi logam pada Tabel 2.

Tabel 1. pH larutan fasa umpan dan penerima sebelum dan sesudah pengadukan

Tahap (senyawa pembawa)	pH fasa umpan		pH fasa penerima	
	t <sub>0</sub>	t <sub>5</sub>	t <sub>0</sub>	t <sub>5</sub>
Ekstraksi (TBP : D2EHPA)				
1 : 0	3,06	2,62	1,01	1,07
1 : 4	3,06	2,75	1,01	1,10
0 : 1	3,06	2,78	1,01	1,06
Pemisahan				
TBP	1,01	0,71	8,90	9,60
D2EHPA	2,79	2,70	1,03	1,10
Ekstraksi limbah lab.	3,01	2,74	1,03	1,09
Pemisahan pada limbah penyamakan kulit				
TBP	1,00	0,78	8,90	9,40
D2EHPA	2,84	2,78	1,03	1,09

Keterangan: t<sub>0</sub> adalah pH larutan sebelum pengadukan sedangkan t<sub>5</sub> adalah pH larutan sesudah pengadukan 5 jam

Tabel 2. Konsentrasi logam dalam larutan campuran dengan pembawa TBP (ppm)

Logam	Konsentrasi logam pada t <sub>0</sub>		Konsentrasi logam pada t <sub>5</sub>	
	Fasa umpan	Fasa penerima	Fasa umpan	Fasa penerima
Cu(II)	10,29	0	9,11	0,99
Ni(II)	10,21	0	8,59	0,70
Fe(III)	0,43	0	0,22	0,09
Cr total	21,55	0	18,44	0,91

Tabel 1 dan 2 menunjukkan bahwa pada proses tersebut terjadi transpor ion hidrogen dimana ion hidrogen pada fasa penerima akan menggantikan ion logam da-

lam berikatan membentuk kompleks. Hal tersebut tampak pada berkurang pH yang berarti naiknya konsentrasi ion hidrogen dan berkurangnya konsentrasi ion logam pada fasa umpan serta berkurangnya konsentrasi ion hidrogen (naiknya pH) dan meningkatnya konsentrasi ion logam pada fasa penerima.

**Ekstraksi campuran logam berat dan pemisahan Cr(VI) dari Cr(III) dari larutan campuran.**

**Ekstraksi logam berat**

Tahap ekstraksi bertujuan untuk menentukan komposisi senyawa pembawa optimum dimana hasilnya akan digunakan untuk tahap selanjutnya. Dari hasil analisa dengan AAS diketahui besarnya transpor logam berat pada fasa penerima yang ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. % transpor logam pada fasa penerima

Senyawa pembawa (TBP : D2EHPA)	% transpor			
	Cu(II)	Ni(II)	Fe(III)	Cr total
1 : 0	9,62	6,91	21,16	4,22
1 : 4	63,57	31,63	60,46	17,78
0 : 1	61,60	28,10	53,48	17,12

Tabel 3 menunjukkan % transpor logam optimum apabila menggunakan senyawa pembawa campuran yaitu campuran TBP dan D2EHPA dengan perbandingan 1:4. Masing-masing pembawa tunggal yaitu TBP dan D2EHPA mampu mengambil logam tetapi dengan adanya efek sinergi pada pembawa campuran tersebut menyebabkan transpor yang terjadi lebih besar dibandingkan dengan kedua pembawa tunggal tersebut. Efek sinergi tersebut terjadi karena ligan atau pembawa pertama (D2EHPA) belum mampu menjenuhkan ion logam secara koordinasi sehingga ion logam kemudian mengikat ligan lainnya (TBP), dengan terikatnya dua ligan tersebut dalam koordinat ion logam maka kekuatan transpor akan meningkat (Djunaidi, 2000; Beck, 1990)

Untuk mengetahui % transpor Cr(VI) yang ada pada fasa penerima maka dilakukan analisa dengan spektrofotometer UV-Vis sebagai kompleks Cr(VI)-difenil karbasida. Tabel 4 menunjukkan hasil analisa dengan spektrofotometer UV-Vis.

Tabel 4. % transpor Cr(VI) pada fasa penerima

Senyawa pembawa (TBP : D2EHPA)	% transpor
1 : 0	7,76
1 : 4	5,77
0 : 1	1,01

Tabel 4 menunjukkan bahwa dengan senyawa pembawa TBP, logam Cr(VI) lebih banyak terambil. Hal tersebut disebabkan karena TBP adalah senyawa pembawa netral sehingga mampu mengambil logam Cr(VI) yang bermuatan negatif. Setelah mendapatkan hasil optimum maka dilakukan pemisahan Cr(VI) dari Cr(III)

#### Pemisahan Cr(VI) dari Cr(III)

Toksistas Cr(III) dan Cr(VI) berbeda sehingga harus dipisahkan. Pemisahan tersebut menggunakan dua senyawa pembawa tunggal yaitu TBP dan D2EHPA.

#### Senyawa pembawa TBP

Dengan menggunakan senyawa pembawa TBP Cr(III) dan Cr(VI) dapat terambil karena sifat TBP sebagai senyawa pembawa netral sehingga mampu mengambil logam Cr(VI) yang bermuatan negatif dan Cr(III) yang bermuatan positif. Hasil analisa AAS menunjukkan bahwa % transpor Cr total pada fasa penerima dengan menggunakan senyawa pembawa TBP cukup besar yaitu 62,92 %. Analisa lebih lanjut dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis dapat diketahui besarnya transpor Cr(VI) pada fasa penerima yaitu 64,70 % dari Cr total. Dari data tersebut diketahui bahwa dengan senyawa pembawa TBP, Cr(VI) lebih banyak terambil dibandingkan Cr(III).

#### Senyawa pembawa D2EHPA

Dengan senyawa pembawa D2EHPA transpor logam Cr total pada fasa penerima adalah 42,8 %. Hasil tersebut lebih kecil dibandingkan jika menggunakan senyawa pembawa TBP. Hal tersebut disebabkan karena senyawa pembawa D2EHPA merupakan senyawa pembawa penukar kation sehingga hanya mampu mengambil logam bermuatan positif yaitu Cr(III). Tetapi pada penelitian tersebut, hasil analisa spektrofotometer UV-Vis menunjukkan terjadi transpor logam Cr(VI) pada fasa penerima sebesar 14,70%. Hal tersebut dapat terjadi karena adanya difusi tanpa bantuan senyawa pembawa sehingga Cr(VI) ikut terekstrak ke fasa penerima (Jung, 1993)

#### Ekstraksi logam berat dari limbah laboratorium

Kondisi optimum tahap ekstraksi campuran logam berat dalam larutan campuran digunakan untuk mengekstraksi logam berat yang terkandung dalam limbah laboratorium kimia analitik. Dari hasil uji AAS diketahui konsentrasi (ppm) logam Cu(II), Ni(II) dan Fe(III)

dalam limbah sebelum pengadukan adalah 0,22; 0,18 dan 3,27. Hasil transpor(%) yang terjadi pada fasa penerima setelah pengadukan ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 5. % transpor logam dari limbah laboratorium

Logam	% transpor
Cu(II)	59,09
Ni(II)	28,80
Fe(III)	41,89

Tabel 5 menunjukkan bahwa pada limbah laboratorium tidak terdapat logam Cr.

#### Pemisahan logam Cr(VI) dari Cr(III) dari limbah penyamakan kulit

Pemisahan pada limbah penyamakan kulit tersebut perlakuannya sama dengan pemisahan pada larutan campuran. Dari hasil analisa dengan AAS, diketahui konsentrasi Cr total limbah tersebut adalah 4,01 ppm. Setelah dilakukan pengadukan selama 5 jam Cr total yang terekstrak ke fasa penerima sebesar 6,48% jika menggunakan senyawa pembawa TBP dan 7,98% dengan senyawa pembawa D2EHPA. Dari analisa spektrofotometer UV-Vis diketahui konsentrasi Cr(VI) dalam limbah tersebut adalah 0,095 ppm dan besarnya transpor logam Cr(VI) pada fasa penerima yaitu 44,21% (TBP) dan 13,68 % (D2EHPA).

#### KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa adanya keterlibatan ion hidrogen dalam transpor melalui SLM. Ekstraksi campuran logam berat optimum apabila menggunakan senyawa pembawa berupa campuran TBP dan D2EHPA dengan perbandingan 1:4. Pada pemisahan Cr(VI) dari Cr(III) senyawa pembawa D2EHPA 1 M lebih baik bila dibandingkan senyawa pembawa TBP 1 M.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*; Kluwer Academic Publisher: London, 1996, pp 340-317.
2. Aminuddin., S.; Buchari. *Pemisahan Lantanum dan Cerium Dengan Teknik Membran Cair Berpendukung*. Seminar Nasional Kimia '97, 1997, hal. 9-13
3. Khopkar, S. M., a. b. Saptorahardjo, A. *Konsep Dasar Kimia Analitik*; cetakan pertama, UI Press: Jakarta, 2002, hal. 100-105.
4. Djunaidi, M. C. *Tesis S2*, ITB: Bandung, 2000, hal. 16-18, 33-36.

5. Beck, M. T. *Chemistry Complex Equilibria*; Ellis Horwood Limited: New York, 1990, pp 174-179.
6. Barstch, R. A.; Way, J. D. *In Symposium Series 642*; Barstch, R. A.; Way, J. D., Ed; *American Chemical Society*: Washington, 1996, pp 1-10.
7. Misra, B. M. *In Symposium Series 642*; Barstch, R. A.; Way, J. D., Ed; *American Chemical Society*: Washington, 1996, pp 361-375.
8. Shiau, C. Y. ; Jung, S. W. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 56, 1993, pp. 27-33.
9. Singh, R. K.; Dhadke, P. M. *J. Serb. Chem. Soc.* 67 (1), 2002, pp. 41-51.
10. Rinawati. *Tesis S2*, ITB: Bandung, 2001, hal. 12-19.