

**PENGARUH ELEKTROLIT Na_2SO_4 dan NaCl TERHADAP *RECOVERY*
LOGAM Cu DENGAN KOMBINASI TRANSPOR MEMBRAN CAIR DAN
ELEKTROPLATING MENGGUNAKAN
ASAM *p-t*-BUTILKALIKS[4]ARENA-TETRAKARBOKSILAT
SEBAGAI *ION CARRIER***

ANDI PUTRI AYUNINGTIAS

H31109010



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2013**

**PENGARUH ELEKTROLIT Na_2SO_4 dan NaCl TERHADAP *RECOVERY*
LOGAM Cu DENGAN KOMBINASI TRANSPOR MEMBRAN CAIR DAN
ELEKTROPLATING MENGGUNAKAN
ASAM *p-t*-BUTILKALIKS[4]ARENA-TETRAKARBOKSILAT
SEBAGAI *ION CARRIER***

*Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana sains*

Oleh :

**ANDI PUTRI AYUNINGTIAS
H31109010**



MAKASSAR

2013

SKRIPSI

**PENGARUH ELEKTROLIT Na₂SO₄ dan NaCl TERHADAP *RECOVERY*
LOGAM Cu DENGAN KOMBINASI TRANSPOR MEMBRAN CAIR DAN
ELEKTROPLATING MENGGUNAKAN
ASAM *p-t*-BUTILKALIKS[4]ARENA-TETRAKARBOKSILAT
SEBAGAI *ION CARRIER***

Disusun dan diajukan oleh

ANDI PUTRI AYUNINGTIAS

H31109010

Skripsi ini telah diperiksa dan disetujui oleh :

Pembimbing Utama

Pembimbing Pertama

Dr. Maming, M.Si
NIP. 19631231 198903 1 031

Dr. Muhammad Zakir, M.Si
NIP. 19701103 199903 1 001

*Ya Allah, Berikanlah kesempatan kepada kami untuk bersyukur kepada-Mu
atas nikmat dan karunia yang telah engkau curahkan kepada kami,
Baguskanlah dan ridhokanlah apa-apa yang kami kerjakan ya Allah.
Sesungguhnya kami memohon ampun dan berserah diri kepada-Mu.*

(Al-Qur'an : Al Ahqof 15)

*Kupersembahkan karya kecil ini untuk kedua orang tuaku tercinta,
saudara-saudaraku,
serta orang-orang yang kusayangi.*

PRAKATA



Alhamdulillah rabbilalamin, puji dan syukur patut disanjungkan kehadiran Allah SWT yang telah memberikan karunia, rahmat dan hidayah-Nya yang tiada batas sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini. Baginda Rasul Muhammad SAW yang selalu melimpahkan kasih sayang yang tiada terbatas. Atas izin dan kehendak-Nyalah penulis dapat menyelesaikan skripsi ini. Skripsi yang berjudul Pengaruh Elektrolit Na_2SO_4 dan NaCl Terhadap *Recovery* Logam Cu dengan Kombinasi Metode Transpor Membran Cair dan Elektroplating Menggunakan Asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat Sebagai *Ion Carrier* sebagai salah satu syarat untuk mendapatkan gelar Sarjana Sains Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin.

Berbagai kendala yang dihadapi oleh penulis dalam rangka penyusunan skripsi ini, berkat bantuan berbagai pihak, maka persoalan tersebut dapat diatasi. Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dalam proses penulisan skripsi ini, khususnya kepada kedua orang tua tercinta, Hj. Andi Bungawati H.A.C dan H. Sudirman. Saudara-saudaraku Putra dan Wilma serta semua keluarga besar penulis yang tak henti-hentinya memberikan motivasi, semangat, dan doa kepada penulis selama menempuh pendidikan di Universitas Hasanuddin hingga selesai.

Tak lupa pula penulis mengucapkan terima kasih banyak kepada:

1. Bapak Dr. Maming, M.Si selaku pembimbing utama dan Bapak Dr. Muhammad Zakir, M.Si selaku pembimbing pertama yang telah

meluangkan waktu, ilmu, arahan dan bimbingan selama proses penyusunan skripsi sehingga skripsi ini dapat tersusun dengan baik.

2. Bapak Prof. Dr. H. Hanapi Usman, MS selaku Dekan Fakultas MIPA Universitas Hasanuddin beserta staf pegawai.
3. Bapak Dr. Firdaus Zenta, MS dan Ibu Dr. Seniwati Dali, M.Si, masing-masing selaku Ketua dan Sekretaris Jurusan Kimia Fakultas MIPA UNHAS, Ibu Hj. Asmawati, A, MS selaku pembimbing akademik penulis, Dosen-dosen Jurusan Kimia yang telah membagi ilmunya kepada penulis beserta staf atas pelayanan administrasi akademik selama mengikuti pendidikan.
4. Tim penguji sarjana, Bapak Prof. Dr. H. Hanapi Usman, MS (ketua), Ibu Dr. Hj. Seniwati Dali, M.Si (sekretaris), Bapak Dr. Maming, M.Si (Ex Officio), Bapak Dr. Muhammad Zakir, M.Si (Ex Officio) dan Bapak Dr. Syarifuddin Liong, M.Si (anggota) terima kasih atas bimbingan dan sarannya.
5. Seluruh analisis laboratorium jurusan Kimia, Pak Sugeng, Ibu Tini, Pak Ikbal, Kak Fiby, Kak Anti dan terkhusus buat Kak Linda yang sudah banyak membantu penulis selama penelitian sampai selesai.
6. Partnerku Andi Dzulviana Dewi, terima kasih atas kerja samanya yang baik.
7. Saudara-saudara seperjuangan 309-Radioaktif dari awal menjadi maba, panitia, pengurus himpunan dan BEM. Semoga kekompakannya selalu terjaga. Jamal, Raymond, Isran, Ikbal, Martin, Akbar, Nurfika, Indah, Ima, Eki, Afdaliah, Ayuandri, Isnaningsih, Surahmi, Mufti, Esty, Grace, Alfani, Nuri, Dzulviana, Elda, Neneng, Sherly, Ahdan, Ayusti, Maria, Wira, Noviar,

Adolfina, Upiq, Rosmel, Selvi, Iryanthi, Stephanie, Ayis, Nurul, Kiki, Nurhajrah, Gita, Dwi, Karmila, Lili, July.

8. Seluruh warga dan alumni KMK FMIPA UNHAS. *HMK tempat kita dibina, HMK tempat kita ditempa*
9. Teman-teman, kakak, adik serta alumni KM FMIPA UNHAS. *Salam USE YOUR MIND BE THE BEST.*
10. Teman-teman Hiperccel atas doa dan dukungannya.
11. Seluruh pihak yang telah membantu mulai dari awal penelitian sampai penyusunan skripsi ini yang tidak sempat penulis sebutkan satu per satu.

Penulis menyadari bahwa kesempurnaan hanya milik Allah SWT, olehnya itu, dengan segala kerendahan hati penulis mengucapkan terima kasih atas kritik dan saran untuk kesempurnaan skripsi ini. Penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat dalam pengembangan ilmu pengetahuan di bidang kimia.

Makassar, 2013

Penulis

ABSTRAK

Penelitian tentang pengaruh elektrolit Na_2SO_4 dan NaCl terhadap *recovery* logam Cu telah dilakukan dengan kombinasi transpor membran cair dan elektroplating menggunakan asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat sebagai pengemban ion. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pengaruh konsentrasi elektrolit Na_2SO_4 dan NaCl , konsentrasi ion logam, waktu, jenis elektrolit serta menentukan kondisi optimum dan efisiensi pengendapan Cu. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi elektrolit, konsentrasi ion Cu^{2+} di fasa sumber, waktu dan jenis elektrolit sangat berpengaruh terhadap proses *recovery* logam Cu. Kondisi optimum *recovery* Cu untuk elektrolit Na_2SO_4 dicapai pada konsentrasi 0,5% untuk konsentrasi ion Cu^{2+} 0,01 M, konsentrasi 1,0% untuk konsentrasi ion Cu^{2+} 0,05 M masing-masing dengan waktu transpor 120 menit. Sedangkan konsentrasi ion Cu^{2+} 0,10 M dicapai pada konsentrasi 2,0% dengan waktu transpor 100 menit. Sedangkan untuk elektrolit NaCl dicapai pada konsentrasi 0,05% untuk konsentrasi ion Cu^{2+} 0,01 M dengan waktu transpor 120 menit dan konsentrasi ion Cu^{2+} 0,05 M dan 0,10 M masing-masing dicapai pada konsentrasi 0,10% dan 0,01% dengan waktu transpor 120 menit. Efisiensi pengendapan tertinggi pada kondisi optimum sebesar 31,5% untuk elektrolit NaCl dan 21,0% untuk elektrolit Na_2SO_4 .

Kata kunci: asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat, Cu, elektroplating, transpor membran cair, *recovery*

ABSTRACT

Research on the effect of Na_2SO_4 and NaCl electrolytes on Cu recovery has been conducted by combination of liquid membrane transport and electroplating using *p-t*-butilkaliks[4] arene-tetrakarboksilat acid as ion carrier. The aims of this research were to determine effect of Na_2SO_4 and NaCl electrolyte concentration, metal ion concentration, time, type of electrolyte and determine the optimum conditions and the efficiency of Cu deposition. The results showed that the electrolyte concentration, Cu^{2+} ion concentration in source phase, time and type of electrolyte affects on Cu recovery. The optimum condition of Cu recovery for Na_2SO_4 electrolyte is achieved at concentration of 0,5% for Cu^{2+} ion concentration of 0,01 M, a concentration of 1,0% for Cu^{2+} ion concentrations of 0,05 M each with a transport time of 120 minutes. Whereas 0,10 M Cu^{2+} ion concentration achieved at concentration of 2,0% by the time transport of 100 minutes. On the other hand for the NaCl electrolyte at a concentration of 0,05% is achieved for metal concentration of 0,01 M with a transport time of 120 minutes and Cu^{2+} ion concentration of 0,05 M and 0,10 M, respectively achieved at concentrations of 0,10% and 0,01% with a transport time of 120 minutes. Highest deposition efficiency in optimum condition to 31.5% for NaCl electrolyte and 21.0% for Na_2SO_4 electrolyte.

Key words: acid-butilkaliks pt [4] arene-tetrakarboksilat, Cu, electroplating, liquid membrane transport, recovery

DAFTAR ISI

	Halaman
PRAKATA.....	v
ABSTRAK.....	viii
ABSTRACT.....	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN	xiv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian	5
1.3.1 Maksud Penelitian	5
1.3.2 Tujuan Penelitian.....	5
1.4 Manfaat Penelitian.....	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Logam Berat	7
2.2 Logam Tembaga (Cu).....	8
2.3 Transpor Membran Cair	9
2.4 Tinjauan Umum Kaliks[n]arena	13
2.5 Larutan Elektrolit.....	15
2.6 Elektroplating	16

BAB III METODE PENELITIAN.....	19
3.1 Bahan Penelitian	19
3.2 Alat Penelitian.....	19
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian.....	20
3.4 Prosedur Kerja	20
3.4.1 Pembuatan Larutan	20
3.4.1.1 Larutan Membran	20
3.4.1.2 Larutan CuSO_4	20
3.4.1.3 Larutan Elektrolit Na_2SO_4	20
3.4.1.4 Larutan Elektrolit NaCl	21
3.4.2. Proses Transpor.....	21
3.4.3 Proses Elektroplating	21
3.5 Analisis Data.....	22
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	23
4.1 Pengaruh Konsentrasi Elektrolit Na_2SO_4 dan NaCl Terhadap Pengendapan Logam Cu	24
4.2 Pengaruh Konsentrasi Logam Terhadap Pengendapan Cu	27
4.3 Pengaruh Waktu Terhadap Pengendapan Cu	29
4.4 Pengaruh Elektrolit Na_2SO_4 dan NaCl Terhadap Efisiensi Pengendapan Cu	31
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	34
DAFTAR PUSTAKA	35
LAMPIRAN.....	39

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Mekanisme <i>antiport</i> pada transpor ion logam berat melalui membran cair ruah yang menggunakan molekul kaliks[4]arena sebagai pengemban ion.....	13
2. Bentuk konformasi kaliks[4]arena	14
3. Struktur molekul asam <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat	14
4. Skema pelaksanaan proses transpor membran cair-elektroplating.....	19
5. Grafik pengaruh konsentrasi elektrolit Na ₂ SO ₄ terhadap jumlah endapan Cu	24
6. Grafik pengaruh konsentrasi elektrolit NaCl terhadap jumlah endapan Cu.....	26
7. Grafik pengaruh konsentrasi logam terhadap jumlah endapan Cu	27
8. Grafik pengaruh konsentrasi logam terhadap jumlah endapan Cu	28
9. Grafik pengaruh variasi waktu terhadap efisiensi pengendapan Cu ...	29
10. Grafik efisiensi pengendapan optimum elektrolit (a) Na ₂ SO ₄ dan (b) NaCl.....	31

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Gambar proses transpor membran dan elektroplating	39
2. Bagan kerja pembuatan larutan membran	40
3. Bagan kerja pembuatan larutan CuSO_4	41
4. Bagan kerja pembuatan larutan elektrolit Na_2SO_4	42
5. Bagan kerja pembuatan larutan elektrolit NaCl	43
6. Bagan kerja persiapan lempeng tembaga sebagai katoda.....	44
7. Bagan kerja proses transpor membran-elektroplating	45
8. Pengaruh konsentrasi elektrolit Na_2SO_4 dan NaCl terhadap <i>recovery</i> logam Cu	46
9. Pengaruh konsentrasi logam terhadap <i>recovery</i> logam Cu	50
10. Pengaruh waktu terhadap <i>recovery</i> logam Cu	55
11. Pengaruh elektrolit Na_2SO_4 dan NaCl terhadap <i>recovery</i> logam Cu ..	57

DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

FCC	= <i>Face Centered Cubic</i>
ELM	= <i>Emulsion Liquid Membrane</i>
SLM	= <i>Supported Liquid Membrane</i>
BLM	= <i>Bulk Liquid Membrane</i>
α	= Derajat ionsasi
ϕ	= Diameter tabung
K	= Kelvin
ppm	= part per million
rpm	= <i>rotation per minute</i>

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pencemaran logam berat meningkat sejalan dengan perkembangan industri. Pencemaran logam berat di lingkungan disebabkan oleh tingkat keracunannya yang sangat tinggi terhadap kehidupan makhluk hidup (Kaur dan Vohra, 2009). Logam berat seperti merkuri (Hg), timbal (Pb), krom (Cr), tembaga (Cu), kadmium (Cd) dan perak (Ag) merupakan jenis polutan yang banyak ditemukan pada berbagai limbah industri (Supriyanto dkk., 2007).

Logam berat dalam konsentrasi tertentu merupakan salah satu kelompok pencemar yang sangat berbahaya apabila masuk ke ekosistem laut. Efek toksik dari bahan pencemar tersebut terhadap organisme laut bisa terjadi secara fisiologi, morfologi, genetik, dan bahkan kematian (Nasution, 2011). Oleh karena itu, keberadaan logam berat sangat perlu untuk dihilangkan dari limbah industri untuk memperoleh perairan yang memenuhi standar kualitas lingkungan (Sardjono, 2007).

Proses pemisahan logam memainkan peran yang penting saat ini, mulai dari pengendalian pencemaran logam berat hingga pemisahan logam-logam berharga dari pengotor-pengotornya dan bagi keperluan analisis. Proses pemisahan logam dari limbah dilakukan untuk mengurangi pencemaran dan memanfaatkan logam sisa, terutama logam berat (Ulumudin, 2012).

Logam tembaga (Cu) merupakan salah satu logam esensial yang diperlukan makhluk hidup dalam pertumbuhannya (Setyowati dkk., 2006).

Tembaga adalah salah satu jenis logam berat yang bernilai ekonomis tinggi. Beberapa kegunaan tembaga menurut Sunardi (2006) yaitu digunakan untuk membuat alat-alat listrik, sebagai campuran atau paduan logam berat (seperti kuningan dan perunggu), dan lain-lain.

Pemisahan unsur-unsur yang terkandung dalam suatu senyawa dapat dilakukan dengan berbagai cara, diantaranya dengan pengendapan, penguapan, elektroanalisis, dan ekstraksi pelarut. Metode pemisahan yang paling baik dan populer adalah ekstraksi pelarut, karena dapat dilakukan baik dalam tingkat makro maupun mikro (Khopkar, 1990). Teknik pemisahan ion logam berat dengan membran cair merupakan salah satu pengembangan metode ekstraksi pelarut yang dapat digunakan untuk *recovery* ion logam berat dari air limbah, eksplorasi logam berharga dari bahan tambang serta untuk kepentingan analisis. Keuntungan metode dengan sistem membran cair adalah mempunyai selektivitas dan efisiensi sistem tinggi, penggunaan pelarut relatif sedikit, pemisahan ion dapat dilakukan secara kontinu dalam satu unit operasi, pengoperasian sederhana dan murah (Misra and Gill, 1996).

Kaliks[n]arena merupakan senyawa makrosiklik yang potensial digunakan sebagai pengemban ion logam karena strukturnya menyerupai keranjang sehingga dapat berperan sebagai molekul inang. Kaliks[n]arena dengan gugus karboksil dapat berperan sebagai pengemban ion logam berat dalam transpor membran cair, seperti yang telah dilaporkan oleh Maming, dkk., (2007) untuk memisahkan ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , dan Ag^+ dengan transpor membran cair ruah yang menggunakan asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat sebagai pengemban ion. Senyawa

kaliks[n]arena dapat digunakan sebagai pengemban ion Cu berdasarkan kesesuaian dari sifat gugus fungsi, ukuran cincin, konformasi serta sifat sistem.

Meskipun banyak keuntungan yang diperoleh dalam sistem pemisahan melalui membran cair fasa ruah, namun penggunaannya secara khusus untuk mendapatkan kualitas pemisahan yang benar-benar tinggi cukup sulit. Proses pemisahan ion logam dengan metode transpor membran cair berlangsung reversibel dan relatif lama yaitu 24 - 48 jam sehingga hasil pemisahannya kurang maksimal (Maming, dkk., 2007).

Modifikasi terhadap sistem pemisahan diidentifikasi dapat meningkatkan kualitas pemisahan. Salah satu modifikasi yang dapat dilakukan adalah dengan mengkombinasikan metode transpor membran cair dengan metode elektroplating. Elektroplating atau penyepuhan merupakan salah satu proses pelapisan bahan padat dengan lapisan logam menggunakan arus listrik searah melalui suatu larutan elektrolit (Marwati, dkk, 2009). Arus listrik membantu perpindahan ion logam melalui larutan elektrolit sehingga ion logam mengendap pada benda padat yang akan dilapisi. Ion logam diperoleh dari elektrolit. Oleh karena itu, penggunaan larutan elektrolit berpengaruh terhadap proses pengendapan yang terjadi pada benda kerja yang berlaku sebagai katoda (Sari, 2011).

Larutan elektrolit merupakan jenis larutan garam, asam, dan basa dimana dalam larutan, garam, asam, atau basa akan berdisosiasi menjadi partikel yang bermuatan (ion) positif atau negatif (Yaswir, 2012). Pada penelitian ini digunakan garam Na_2SO_4 dan NaCl sebagai larutan elektrolit. Senyawa ion ini umumnya

berada sebagai padatan kristal ion. Ketika dilarutkan, kristal pecah dan ionnya menyebar di antara molekul-molekul pelarut (Miladi, 2010).

Berbagai proses *recovery* logam telah dilakukan menggunakan asam *p-t-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat* sebagai *ion carrier*. Rabiati (2012) telah melakukan *recovery* logam nikel dengan menggunakan kombinasi metode transpor membran cair dan elektroplating menghasilkan efisiensi pengendapan sebesar 95%. Proses *recovery* juga telah dilakukan oleh Buyang (2011) menghasilkan efisiensi pengendapan logam Mn sebesar 90,9% dan Zn sebesar 89,7%. Berbeda dengan Inda (2012) yang menghasilkan efisiensi pengendapan pada proses *recovery* logam nikel dan tembaga adalah 31,07% untuk nikel dan 71,8% untuk tembaga. Selanjutnya, Rahim 2012 dan Batari 2012 melaporkan masing-masing efisiensi pengendapan 92,30% terhadap *recovery* logam Ag dan 92,6% terhadap *recovery* logam Cu pada proses transpor membran cair dan elektroplating yang menggunakan asam *p-t-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat* (Klx) sebagai *ion carrier*.

Berdasarkan penelitian-penelitian tersebut, proses *recovery* logam masing-masing hanya menggunakan satu larutan elektrolit. Untuk itu penelitian ini perlu dilakukan untuk mengetahui pengaruh larutan elektrolit lainnya seperti Na_2SO_4 dan NaCl terhadap *recovery* logam Cu dengan kombinasi metode transpor membran cair dan elektroplating, menggunakan asam *p-t-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat* sebagai *ion carrier* yang dilarutkan dalam membran kloroform.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas maka permasalahan yang muncul yaitu :

1. Bagaimanakah pengaruh konsentrasi elektrolit Na_2SO_4 dan NaCl pada fasa target, konsentrasi ion logam pada fasa sumber, waktu dan jenis elektrolit terhadap *recovery* logam Cu?
2. Berapakah konsentrasi larutan elektrolit pada fasa target, konsentrasi ion logam pada fasa sumber dan waktu yang optimum untuk *recovery* logam Cu?
3. Berapakah efisiensi pengendapan optimum pada proses *recovery* logam Cu?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Penelitian ini bermaksud untuk mengetahui pengaruh larutan elektrolit terhadap *recovery* logam Cu dengan kombinasi metode transpor membran cair dan elektroplating menggunakan asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat sebagai *ion carrier*.

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini yaitu :

1. Menentukan pengaruh konsentrasi larutan elektrolit Na_2SO_4 dan NaCl pada fasa target, konsentrasi ion logam pada fasa sumber, waktu dan jenis elektrolit terhadap *recovery* logam Cu.
2. Menentukan konsentrasi larutan elektrolit pada fasa target, konsentrasi ion logam pada fasa sumber dan waktu yang optimum untuk *recovery* logam Cu.
3. Menentukan efisiensi pengendapan optimum pada proses *recovery* logam Cu.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini akan memberikan kontribusi dalam pengembangan metode pemisahan yang tepat dalam menangani masalah pencemaran logam berat yang ada di lingkungan khususnya perairan. Disamping itu, dapat diketahui sejauh mana penggunaan larutan elektrolit dapat mempengaruhi sistem transpor logam Cu antar fasa.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Berat

Salah satu jenis polutan yang banyak mendapat perhatian dalam pengelolaan lingkungan adalah logam berat. Berbeda dengan logam biasa logam berat ialah unsur logam dengan berat molekul tinggi, kerapatan lebih dari 5 gr/cm³ dan bersifat racun (Suprihatin dan Nastiti, 2010; Notohadiprawiro, 2006).

Menurut Vymazal (1995) dalam Raharjo (2002) menyatakan bahwa logam berat juga bisa dikelompokkan sebagai logam yang berhubungan dengan toksisitas atau polusi. Toksisitas dari logam berat ini ditimbulkan oleh sifat pengompleks yang kuat dari ion-ion logam berat tersebut. Berdasarkan sudut pandang toksikologi, logam berat dapat dibagi dalam dua jenis. Jenis pertama adalah logam berat esensial, di mana keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme hidup, namun dalam jumlah yang berlebihan dapat menimbulkan efek racun. Contoh logam berat ini adalah Zn, Cu, Fe, Co, Mn dan lain sebagainya. Sedangkan jenis kedua adalah logam berat tidak esensial atau beracun, di mana keberadaannya dalam tubuh masih belum diketahui manfaatnya atau bahkan dapat bersifat racun, seperti Hg, Cd, Pb, Cr dan lain-lain (Nopriani, 2011).

Konsentrasi ion logam berat dapat berpengaruh langsung hingga terakumulasi pada rantai makanan. Logam berat dapat mengganggu kehidupan biota dalam lingkungan dan akhirnya berpengaruh terhadap kesehatan manusia. Selain itu, logam berat juga akan mengendap di dasar perairan yang mempunyai

waktu tinggal (*residence time*) sampai ribuan tahun dan logam berat akan terkonsentrasi ke dalam tubuh makhluk hidup dengan proses bioakumulasi dan biomagnifikasi melalui beberapa jalan yaitu: melalui saluran pernapasan, makanan dan melalui kulit (Darmono, 2001).

2.2 Logam Tembaga (Cu)

Tembaga adalah unsur kimia yang diberi lambang Cu (Latin: *cuprum*). Dalam sistem periodik unsur tembaga termasuk dalam golongan 11, menempati posisi dengan nomor atom 29 dan mempunyai bobot atau berat atom 63,546 sma. Tembaga (Cu) merupakan salah satu unsur logam transisi yang berwarna cokelat kemerahan dan merupakan konduktor panas dan listrik yang sangat baik (Asroff, 2012; Sunardi, 2006).

Sruktur kristal tembaga yaitu FCC (*Face Centered Cubic*), memiliki titik lebur 1356,6 K dan titik didihnya sebesar 2840 K (Sunardi, 2006). Tembaga mempunyai dua macam senyawa yaitu: kupro atau tembaga (I) dan kupri atau tembaga (II). Tembaga (II) stabil dalam larutan berair. Karena sifatnya yang elektropositif, tembaga mudah diendapkan oleh logam yang deret daya gerak listriknya lebih tinggi misalnya besi atau seng (Mutholib, dkk., 2006).

Logam Cu adalah unsur yang sangat sedikit dibutuhkan oleh tubuh. Tembaga dibutuhkan oleh tubuh manusia dalam proses metabolisme, pembentukan hemoglobin dan proses fisiologis dalam tubuh hewan. Namun, jika logam Cu melampaui batas dalam tubuh, maka akan memberikan efek toksik terhadap manusia (Daintith, 1999).

Secara umum masuknya tembaga ke dalam tatanan lingkungan dapat terjadi secara alamiah dan dapat juga secara non alamiah. Secara alamiah tembaga

masuk ke dalam tatanan lingkungan sebagai akibat dari berbagai peristiwa alam. Unsur ini dapat bersumber dari peristiwa erosi dari batuan mineral. Sumber lain adalah debu atau partikulat-partikulat Cu yang ada dalam lapisan udara yang dibawa turun oleh air hujan. Melalui jalur non alamiah, Cu masuk kedalam tatanan lingkungan sebagai akibat dari aktifitas manusia. Jalur dari aktifitas manusia ini ke dalam tatanan lingkungan ada bermacam macam pula. Sebagai contoh adalah buangan industri yang memakai Cu dalam proses produksinya seperti pelapisan logam, cat, plastik, baterai, insektisida, pestisida, gelas, keramik, industri galangan kapal, industri pengolahan kayu, buangan rumah tangga dan lain sebagainya (Darmono, 1995).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa jumlah Cu yang terlarut dalam perairan laut adalah 0,002 ppm sampai 0,005 ppm. Bila dalam perairan terjadi peningkatan kelarutan Cu sehingga melewati nilai ambang yang seharusnya, maka akan terjadi peristiwa biomagnifikasi terhadap biota-biota perairan (Palar, 1994).

2.3 Transpor Membran Cair

Teknik pemisahan ion logam berat dengan membran cair merupakan salah satu pengembangan metode ekstraksi pelarut (Misra and Gill, 1996). Teknik ini dapat divariasikan dalam beberapa tipe, yaitu: Membran Cair Emulsi (*Emulsion Liquid Membrane*), Membran Cair Berpendukung (*Supported Liquid Membrane*), dan Membran Cair Fasa Ruah (*Bulk Liquid Membrane*) (Alif, dkk., 2001).

Membran cair emulsi atau yang biasa disebut ELM merupakan salah satu jenis membran cair yang sudah banyak digunakan untuk pemisahan di laboratorium maupun industri. ELM dapat divisualisasikan sebagai gelembung di dalam sistem. Fasa dalam gelembung bertindak sebagai fasa penerima

sedangkan fasa luar gelembung bertindak sebagai fasa donor yang berperan untuk memisahkan campuran senyawa. ELM umumnya digunakan pada sistem yang memiliki *interface* area yang rendah (Gunarso, 2012).

Membran cair berpendukung atau SLM merupakan salah satu membran cair yang paling banyak digunakan untuk penelitian atau eksperimen. SLM jauh lebih sederhana untuk divisualisasikan. Bentuknya cenderung rigid yang tersusun atas banyak mikropori. Setiap pori pada membran cair berpendukung diisi dengan cairan organik. Selain itu, membran jenis ini membutuhkan *support* dalam aplikasinya. Namun membran cair ini memiliki kelemahan, antara lain sifatnya yang tidak stabil serta kecenderungan adanya degradasi kimia oleh *carrier* (Gunarso, 2012).

Transpor membran cair fasa ruah atau BLM merupakan teknik yang mengkombinasikan ekstraksi pelarut dan proses *stripping* dalam suatu perpaduan yang sangat menarik dalam perlakuan pada larutan yang konsentrasi logamnya rendah dan berlangsung dalam satu proses tunggal. Tipe ini menggunakan tabung U dan senyawa pengemban ion yang dilarutkan dalam pelarut organik dan ditempatkan pada dasar tabung. Dua fasa larutan ditempatkan pada kedua sisi tabung yang mengalir di atas organik membran, kemudian diputar dengan magnetik stirer pada kecepatan rendah antara 100 hingga 300 rpm. Jumlah ion logam yang tertranspor dapat ditentukan dari konsentrasi fasa penerima/target (Bartsch dan Way, 1996). Pada teknik BLM, pembuatan dan pelaksanaannya relatif lebih sederhana, penggunaan bahan kimia relatif sedikit dan dapat digunakan secara kontinu serta mempunyai fluks yang lebih tinggi (Alif, dkk., 2005; Tetra, 2011). Keselektifan dan keefektifan metode ini dapat

diperoleh dengan menambahkan zat aditif yang cocok sebagai mediator dan pengaturan kondisi operasi yang tepat saat pemakaian transpor sehingga tidak terjadi reaksi balik (Tetra, 2011).

Munurut Krull (2008) dalam Gunarso (2012), membran cair didefinisikan sebagai lapisan cair tipis bersifat semipermeabel yang memisahkan 2 fasa cairan ataupun 2 fasa gas. Umumnya membran cair digunakan karena nilai difusivitasnya yang tinggi terhadap medium cair. Pada membran cair, terdapat molekul pembawa (*carrier*) yang dapat meningkatkan permeabilitas membran. Secara umum, pemisahan molekul melalui membran cair dapat dibagi menjadi beberapa tahap sebagai berikut (Gunarso, 2012):

1. Interaksi antara membran dengan molekul yang akan dipisahkan pada *interface feed*;
2. Kompleksasi molekul dengan *carrier* pada membran;
3. Difusi kompleks *carrier* melewati membran;
4. Dekompleksasi reaksi pada *interface permeate*;
5. Desorpsi molekul yang terpisah.

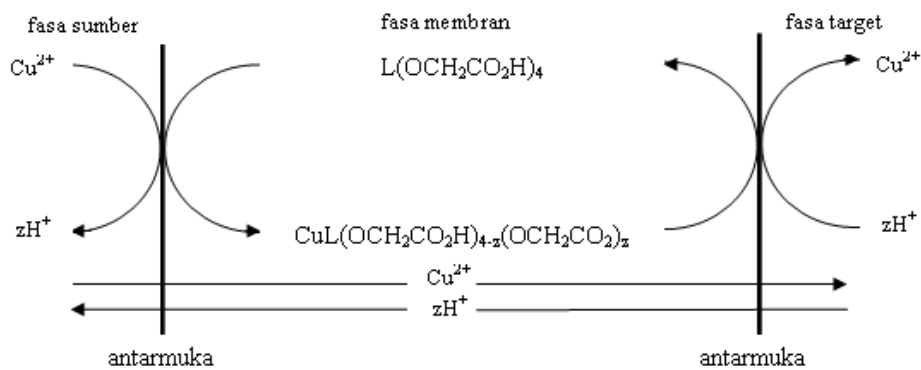
Pada jenis membran ini, *carrier* berada tetap di dalam membran dan dapat bergerak jika dilarutkan dalam cairan. Dalam teknik membran cair, senyawa pembawa memerankan fungsi penting. Senyawa pembawa sebagai fasilitator merupakan hal penentu dalam pemisahan dari fase umpan. Senyawa pembawa yang baik adalah yang mempunyai kemampuan ekstraksi yang tinggi melalui pembentukan kompleks yang stabil di dalam membran, mempunyai selektivitas pemisahan yang tinggi terhadap spesies tertentu, serta memiliki kelarutan dan

koefisien difusi yang baik di dalam pelarut organik (membran) yang sesuai dan dapat dipakai dalam jumlah relatif sedikit (Bartsch dan Way, 1996). Selain faktor gugus aktif yang mempengaruhi efektifitas dan selektifitas ekstraksi logam, Peterson juga menyebutkan faktor ukuran cincin (*ring size*) untuk makrosiklik atau panjang dan cabang gugus hidrofobik (Walkowiak, 1996; Fortunato, 2004).

Transpor ion melalui membran cair memegang peranan penting dalam mensimulasikan fungsi membran biologis dan teknologi pemisahan. Metode transpor Cu melalui teknik membran cair telah dilaporkan oleh Batari (2012), dengan menentukan kondisi optimum proses transpor Cu tersebut menggunakan asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat sebagai zat pembawa.

Transpor kation adalah perpindahan ion positif dari suatu fasa sumber ke fasa target melalui membran yang mengandung molekul pengemban ion. Transpor kation dapat berlangsung melalui mekanisme *symport* atau *antiport*. Pada mekanisme *symport*, suatu molekul pengemban ion memindahkan kation dan anion co-transpor (garam) bersama-sama melewati membran. Sedangkan pada mekanisme *antiport*, molekul pengemban ion membentuk kompleks netral dengan kation di fasa antarmuka membran/sumber (Maming, 2008).

Salah satu contoh mekanisme *antiport* ion logam berat adalah pemisahan ion logam berat melalui membran cair ruah yang menggunakan kaliks[4]arena sebagai pengemban ion (Maming, 2008). Mekanisme tersebut ditunjukkan pada Gambar 1.

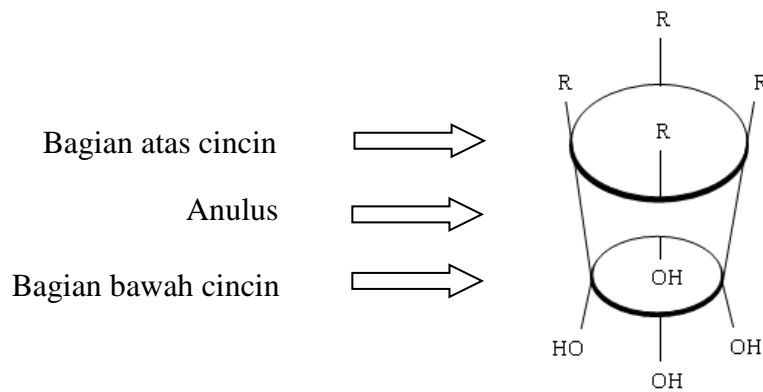


Gambar 1. Mekanisme *antiport* pada transpor ion logam berat melalui membran cair ruah yang menggunakan molekul kaliks[4]arena sebagai pengemban ion (Maming, 2008)

2.4 Tinjauan Umum Kaliks[n]arena

Kaliksarena merupakan senyawa makrosiklik atau oligomer siklik yang dibentuk dari hasil alkilasi hidroksi fenol dan aldehid (Agrawal, dkk., 2009). Kata kaliksarena diambil dari kata *calix*, bahasa Latin yang berarti piala, karena konformasinya menyerupai piala atau mangkok, sedangkan *arene*, menunjukkan gabungan beberapa cincin aromatik sebagai molekul inang (Gutsche, 1998).

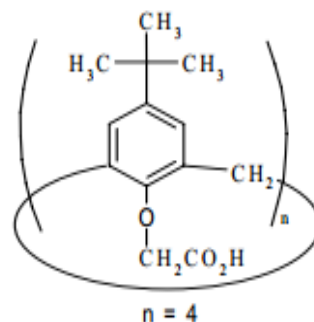
Kaliks[n]arena atau turunannya dapat berperan sebagai pengemban ion logam alkali dan alkali tanah, bahkan dapat juga mengemban suatu anion dalam transpor membran cair karena strukturnya menyerupai keranjang. Keunikan dari struktur geometri kaliksarena yang menyerupai keranjang memungkinkan senyawa ini berfungsi sebagai *host-guest* bagi molekul atau ion (Maming, 2007; Prabawati, 2012). Konformasinya yang kaku memungkinkan kaliksarena bertindak sebagai molekul inang sebagai hasil pembentukan rongganya (Gambar 2).



Gambar 2. Bentuk konformasi kaliks[4]arena (Gutsche, 1998)

Modifikasi yang fungsional pada gugus bawah dan gugus atas cincinnya memungkinkan untuk menghasilkan turunan yang bermacam-macam dengan tingkat selektifitas yang berbeda-beda untuk ion inang yang bervariasi dan molekul yang kecil. Kalisarena telah banyak diaplikasikan karena pilihannya yang beragam untuk mengkolaborasi strukturnya (Gutsche, 1998; McMahan, dkk., 2003).

Pada umumnya kaliks[n]arena larut dalam pelarut organik, dan gugusnya mudah divariasikan (seperti karboksil, sulfonil, eter, amida, amino) dengan ukuran cincin yang berbeda-beda (Gutsche, dkk., 1998). Pemisahan ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ dengan transpor membran cair ruah yang menggunakan asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat sebagai pengemban ion telah dilakukan oleh Maming, dkk., (2007) (Gambar 3).



Gambar 3. Struktur molekul asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat (Maming, dkk., 2007)

2.5 Larutan Elektrolit

Elektrolit adalah senyawa di dalam larutan yang berdisosiasi menjadi partikel yang bermuatan (ion) positif atau negatif (Yaswir, 2012). Ion bermuatan positif disebut kation dan ion bermuatan negatif disebut anion. Elektrolit merupakan senyawa yang berikatan ion atau kovalen polar. Jika arus listrik dialirkan ke dalam larutan elektrolit akan terjadi proses elektrolisis. Di dalam proses ini ion positif mengalami reaksi reduksi dan ion negatif mengalami reaksi oksidasi (Miladi, 2010).

Elektrolit umumnya berbentuk asam, basa atau garam. Garam ialah senyawa ionik yang terbentuk oleh reaksi antara asam dan basa. Sebagai contoh NaCl yang merupakan salah satu jenis garam dapat menjadi elektrolit dalam bentuk larutan dan lelehan, sedangkan dalam bentuk solid atau padatan senyawa ion tidak dapat berfungsi sebagai elektrolit. Garam merupakan elektrolit kuat yang terurai sempurna dalam air (Putra, 2013).

Daya hantar listrik larutan elektrolit bergantung pada jenis dan konsentrasinya. Beberapa larutan elektrolit dapat menghantarkan arus listrik dengan baik meskipun konsentrasinya kecil, larutan ini dinamakan elektrolit kuat. Sedangkan larutan elektrolit yang mempunyai daya hantar lemah meskipun konsentrasinya tinggi dinamakan elektrolit lemah (Zaim, 2012).

Larutan elektrolit kuat adalah larutan yang mempunyai daya hantar listrik yang kuat, karena zat terlarutnya di dalam pelarut (umumnya air), seluruhnya berubah menjadi ion-ion ($\alpha = 1$). Beberapa jenis elektrolit kuat adalah (Zaim, 2012):

a. Asam-asam kuat, seperti : HCl, H₂SO₄, HNO₃ dan lain-lain.

b. Basa-basa kuat, yaitu basa-basa golongan alkali dan alkali tanah, seperti: NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ dan lain-lain.

Larutan elektrolit lemah adalah larutan yang daya hantar listriknya lemah dengan harga derajat ionisasi sebesar: $0 < \alpha < 1$. Beberapa jenis elektrolit lemah (Zaim, 2012):

a. Asam-asam lemah, seperti : CH₃COOH, HCN, H₂CO₃, H₂S dan lain-lain

b. Basa-basa lemah seperti : NH₄OH, Ni(OH)₂ dan lain-lain

Proses pengendapan logam berat pada katoda secara elektroplating terjadi dalam larutan elektrolit yang mengandung ion logam berat yang tertransportasi dari fasa sumber. Fungsi larutan elektrolit ini adalah sebagai media perpindahan elektron atau ion-ion dari anoda menuju katoda. Oleh karena itu, jumlah logam berat yang mengendap di katoda bergantung pada konsentrasi larutan elektrolit (Rabiati, 2012).

2.6 Elektroplating

Elektroplating atau penyepuhan merupakan salah satu proses pelapisan bahan padat dengan lapisan logam menggunakan arus listrik melalui suatu larutan elektrolit (Sari, 2011). Pada proses elektroplating terjadi pemindahan ion logam dengan bantuan arus listrik melalui elektrolit sehingga ion logam tersebut dapat mengendap pada benda padat konduktif dan membentuk lapisan logam yang disebut deposit. Pengendapan terjadi pada benda kerja/logam yang berlaku sebagai katoda, sedangkan ion logam diperoleh dari elektrolit (Sudirman, 2011).

Elektroplating merupakan salah satu aplikasi dari metode elektrokimia. Sesuai dengan namanya, metode elektrokimia adalah metode yang didasarkan pada reaksi redoks, yakni gabungan dari reaksi reduksi dan oksidasi, yang

berlangsung pada elektroda yang sama/berbeda dalam suatu sistem elektrokimia. Sistem elektrokimia meliputi sel elektrokimia dan reaksi elektrokimia. Sel elektrokimia yang menghasilkan listrik karena terjadinya reaksi spontan didalamnya disebut sel galvani. Sedangkan sel elektrokimia dimana reaksi tak-spontan terjadi di dalamnya disebut sel elektrolisis (Artistryana, 2012).

Aplikasi metode elektrokimia untuk lingkungan dan laboratorium pada umumnya didasarkan pada proses elektrolisis, yakni terjadinya reaksi kimia dalam suatu sistem elektrokimia akibat pemberian arus listrik dari suatu sumber luar (Putra, 2005). Menurut Ahmad (1992) dalam Daryoko (2009), pada sel elektrolisis zat-zat dapat terurai sehingga terjadi perubahan massa. Peruraian tersebut disebabkan oleh energi listrik yang diangkut oleh ion-ion yang bergerak di dalam larutan elektrolit, atau karena adanya daya gerak listrik di dalam sel tersebut. Daya gerak listrik ini merupakan perbedaan potensial standar elektroda negatif (katoda) dan potensial standar elektroda positif (anoda). Perbedaan potensial standar ini biasanya disebabkan perbedaan bahan yang dipakai antara anoda dan katoda.

Banyak faktor yang mempengaruhi kerja elektroplating antara lain adalah suhu larutan saat proses, arus yang mengalir pada elektroda, konsentrasi larutan, agitasi, nilai pH larutan, pasivitas, dan lamanya pelapisan. Suhu larutan pada saat pelapisan berlangsung harus dijaga stabil agar pelapisan dapat lebih sempurna karena bila suhu naik terlalu tinggi akan menyebabkan naiknya konduktifitas dan difusitas larutan elektrolit. Arus listrik diperlukan untuk mendapatkan atom-atom logam pada tiap satuan luas permukaan benda kerja yang akan dilapis. Konsentrasi ion di dalam larutan mempengaruhi mobilitas ion dan konduktivitas

larutan. Agitasi adalah proses pengadukan yang dimaksudkan untuk menghindari bentuk struktur dan ketebalan lapisan yang tidak seragam. Di samping itu juga bertujuan untuk pengisian kembali ion-ion logam yang berkurang di dekat katoda atau benda kerja, mencegah terjadinya gelembung udara pada bagian permukaan benda kerja. Nilai pH diperlukan untuk mengontrol larutan elektroplating agar kemampuan larutan elektrolit dalam menghasilkan lapisan tetap baik. Pasivitas merupakan lapisan pasif pengotor pada logam seperti korosi dan minyak yang menempel pada logam dan bila terdapat pada anoda, ion-ion logam pelapis terus menurun sehingga akan mengganggu proses pelapisan. Waktu pelapisan sangat mempengaruhi ketebalan lapisan yang diinginkan, semakin lama waktu pelapisan akan dihasilkan lapisan yang semakin tebal (Suhendro, 2011).