



Terakreditasi: SK No.: 66b/DIKTI/Kep/2011
Website : <http://ejournal.undip.ac.id/index.php/reaktor/>

Reaktor, Vol. XX No. X, Bulan Tahun XXXX, Hal. Xxx-xxx

Recovery Logam Cu (II) dan Cr(VI) dari Limbah Cair Elektroplating Menggunakan *Polymer Inclusion Membrane* (PIM)

Muhammad Cholid Djunaidi^{*)}, Nor Basid P, N.A. Setyowati, Asih, khabibi, K.N.
Ulfa

Departemen Kimia FSM Undip Jl. Prof. Soedarto Tembalang

^{*)}Penulis korespondensi : choliddjunaidi@live.undip.ac.id

Abstract

Research on Cu (II) and Cr(VI) metal recovery from electroplating wastewater using a Polymer Membrane Inclusion (PIM) was conducted. PIM has a high stability to overcome the instability of liquid membrane. PIM membrane was placed between two phases, namely phase feed as a source of Cu(II) from electroplating wastewater with pH 3 and receiver phase was HNO₃ solution with a pH of 1 while a system with pH 4,4 in feed phase and 6.3 in receiver phase (2N NaCl) was used for recovered Cr(VI) from electroplating. The efficiency of recovery was known by determine the concentration of Cu (II) and Cr(VI) in feed phase and receiver using AAS, whereas the membrane was characterized using FTIR, SEM and UV spectroscopy. The resulting PIM membrane had properties: a thin, transparent, clear and supple. From the results was obtained that the percentage of transport of Cu (II) at the highest performance from the feed phase was 83.41% and transport at the receiving phase was 72.56%. While the highest transport of Cr(VI) from feed phase by 97,8 % and in receiving phase was 76,5 %. Results membrane characterization using FTIR and UV spectroscopy showed that the PIM membrane was quite stable. While the results of SEM showed that no pores in the membrane so that the diffusion transport occurs through intermediary carrier compound.

Keywords: *electroplating waste, PIM, liquid membrane*

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang recovery logam Cu(II) dan Cr(VI) dari limbah cair elektroplating menggunakan Polymer Inclusion Membrane (PIM). PIM memiliki kestabilan yang tinggi untuk mengatasi kelemahan ketidakstabilan membran cair. Membran PIM diletakkan diantara dua fasa yaitu fasa umpan sebagai sumber logam Cu (II) dari limbah elektroplating dengan pH 3 dan fasa penerima adalah larutan HNO₃ dengan pH 1 dan pH 4,4 di fasa umpan serta pH 6,3 di fasa penerima dengan NaCl 2 N untuk logam Cr(VI). Efisiensi recovery diketahui dengan menentukan kadar Cu (II) dan Cr(VI) dalam fasa umpan dan penerima menggunakan AAS, sedangkan karakterisasi membran menggunakan FTIR, SEM dan spektroskopi UV. Membran PIM yang dihasilkan memiliki sifat: tipis, bening, jernih dan lentur. Dari hasil AAS diperoleh persentase transpor PIM yang dilakukan dengan pengadukan selama 24 jam menunjukkan bahwa persentase transpor logam Cu (II) yang paling tinggi dari fasa umpan sebesar 83,41% dan transpor pada fasa penerima sebesar 72,56%. Sementara

presentase transpor Cr(VI) optimal yaitu 97,8% dari fasa umpan serta 76,5 % di fasa penerima. Hasil karakterisasi membran menggunakan spektroskopi FTIR dan UV menunjukkan bahwa membran PIM cukup stabil. Sedangkan hasil SEM menunjukkan tidak terdapat pori dalam membran sehingga transpor yang terjadi secara difusi melalui perantara senyawa pembawa

Kata kunci: limbah elektroplating, PIM, membran cair

PENDAHULUAN

Faktor dominan penyebab pencemaran lingkungan adalah adanya buangan sisa produksi suatu industri berupa limbah logam berat, diantaranya logam tembaga (Cu) dan krom (VI). Limbah logam ini diantaranya berasal dari industri pelapisan logam, elektrolisis dan farmasi (Bandela, et al, 2016, Hidayati, et al, 2014, Djunaidi, 2017 (a)). Logam Cu (II) dan Cr(VI) yang dibiarkan di perairan akan terakumulasi dan menyebabkan konsentrasinya melebihi ambang batas sehingga memberikan dampak negatif pada lingkungan (Winter, 2003, James, 2013). Mengatasi hal tersebut, maka dilakukan *recovery* logam berat Cu (II) dan Cr(VI) terhadap limbah elektroplating dengan metode membran cair yang merupakan salah satu pengembangan metode ekstraksi pelarut. Akan tetapi kestabilannya menjauhkan membran cair dari aplikasi lebih lanjut pada proses *recovery* dan pemurnian logam (Ulewicz and Walkowiak, 2006). Oleh sebab itu untuk mengatasi ketidakstabilan membran tersebut dikembangkan teknik *Polymer Inclusion Membrane* (PIM).

Metode PIM memiliki kelebihan dibandingkan membran cair lainnya diantaranya adalah senyawa pembawa yang dibutuhkan sedikit, memiliki kestabilan yang tinggi, *carrier* yang hilang selama proses dapat diabaikan, *flux* yang lebih tinggi, pengoperasian sederhana serta lebih serbaguna (Kusumacahyu, et al, 2006, Gadja, et al, 2012, Kebiche-Senhadj, 2015). *Recovery* dengan PIM sangat ditentukan oleh selektivitas dan efektivitas senyawa pembawa (*carrier*) (Ulewicz dan Walkowiak, 2006), Nghiem, et al, 2006, Djunaidi, 2017 (b)). Berdasarkan hal tersebut di atas maka dalam penelitian ini digunakan metode PIM untuk *recovery* logam Cu (II) dan Cr(VI) dari limbah elektroplating. PIM dalam penelitian ini dibuat dari polimer dasar PVC, senyawa pembawa HTTA-TBP dan *plasticizer* DBE yang dilarutkan ke dalam tetrahidrofur (THF) untuk *recovery* Cu(II). Sedangkan untuk *recovery* Cr(VI) digunakan senyawa pembawa campuran aliquat 336-TBP dan aliquat 336-TOPO. Penggunaan campuran HTTA-TBP sebagai *carrier* terbukti mampu meningkatkan keefektifan *recovery* logam Cu (II) (sinergi)(Widianingrum, 2005, Djunaidi, et al, 2003). Efisiensi *recovery* diketahui dengan menentukan kadar Cu (II) dan Cr(VI) dalam fasa umpan dan penerima menggunakan AAS, perubahan gugus fungsi di analisis menggunakan FTIR, sedangkan karakterisasi kestabilan membran menggunakan SEM dan spektroskopi UV.

METODE PENELITIAN

Alat. Seperangkat sel *recovery* PIM, seperangkat alat gelas, cetakan kaca (*petridish* diameter 9,5; 11,5 dan 13,5 cm), timbangan analisis, pH meter HACH EC20, AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*), spektroskopi FTIR dan UV-Vis, *Scanning Electron Microscope* (SEM).

Bahan. Limbah cair elektroplating IPAL Kejambon Tegal, polivinil klorida (PVC) sebagai polimer dasar, HTTA dan TBP sebagai senyawa pembawa, dibutyleter (DBE), pelarut THF, HNO₃ 0,1 N, akuades, HCl, NaOH. Aliquat 336 S, TOPO, TBP

Penelitian dilakukan dua tahap, pemisahan Cu(II) dan Cr(VI). Pemisahan Cu(II) dilakukan dengan *carrier* HTTA:TBP sedangkan Cr(VI) dilakukan dengan Aliquat:TOPO dan Aliquat:TBP.

Pemisahan Cu(II) dari Limbah Elektroplating Pembuatan Membran

Preparasi Senyawa Pembawa HTTA-TBP (4 : 1)

Sebanyak 1 mL TBP p.a dimasukkan ke dalam labu takar 10 mL kemudian ditambahkan pelarut THF sampai tanda batas dan di kocok hingga homogen. Kemudian sebanyak 0,0888 g HTTA 0,08 M ditambah dengan 0,277 mL TBP 0,02M dimasukkan ke dalam labu takar 5 mL kemudian ditambahkan THF sampai tanda batas dan dikocok agar homogen.

Preparasi *Polymer Inclusion Membrane* (PIM)

Pencampuran 25 mL larutan PVC dan 5 mL larutan senyawa pembawa dengan 1,5 mL *plasticizer* (DBE). Setelah semuanya tercampur dimasukkan dalam *petridish*, selanjutnya campuran didiamkan pada suhu kamar selama 48 jam hingga pelarut THF menguap. Membran yang telah kering digunting sesuai ukuran sel PIM yang dibutuhkan (Gardner, et al, 2005).

Recovery Logam Cu²⁺ menggunakan PIM

Preparasi Larutan Umpan

Larutan umpan yang digunakan adalah 20 mL limbah cair elektroplating dengan pengenceran 100, 50 dan 0 kali. Larutan umpan yang digunakan adalah larutan limbah dengan pengkondisian pH tetap yaitu pH 3.

Preparasi Larutan Penerima

Preparasi larutan penerima yang digunakan dalam proses pengadukan dengan membuat larutan HNO₃ 0,1 M.

Pemisahan Cr(VI) dari Limbah Elektroplating

Preparasi Larutan Fasa Umpan dan Fasa Penerima

Sampel yang digunakan sebagai fasa umpan adalah limbah elektroplating yang mengandung krom(VI) dengan variasi pengenceran yaitu: 25 kali, 10 kali dan 0 kali pengenceran (tanpa pengenceran). Konsentrasi larutan krom(VI) mula-mula adalah 1055 ppm, sedangkan untuk fasa penerima digunakan larutan NaCl 2 N. Kemudian dilakukan pengkondisian pH untuk kedua larutan tersebut, pH 4,4 pada fasa umpan dan pH 6,3 pada fasa penerima (Choi dan Moon, 2004).

Preparasi PIM

Polymer Inclusion Membrane (PIM) dilakukan berdasarkan langkah kerja Gardner (2005). Sebanyak 0.3125 g polimer dasar (PVC) dilarutkan dalam 25 ml THF. Dilakukan pengadukan dengan magnetic stirrer selama 30-60 menit atau melarut sempurna. Kemudian dilanjutkan dengan membuat 0.1 M lautan *carrier* dengan variasi perbandingan senyawa pembawa Aliquat : TOPO = 4 :1 menggunakan labu volumetri 5 ml dalam pelarut THF. Untuk senyawa carier tunggal digunakan Aliquat 336 yang digunakan sebanyak 0,1 M dan untuk senyawa pembawa campuran digunakan Aliquat 336-TOPO yang digunakan adalah sebanyak 0,1 M . Pencampuran dengan teliti 25 ml larutan PVC dan 5 ml larutan carier dengan 1,5 ml plasticizer (DBE). Setelah semuanya tercampur, maka campuran di masukkan dalam cetakan kaca (diameter 13,5 cm). Di diamkan pada suhu kamar selama 48 jam hingga pelarut THF menguap. Membran yang telah kering di ambil dan digunting sesuai ukuran sel PIM yang dibutuhkan.

Proses Pemisahan (Transpor Ion Logam)

Membran PIM diletakkan diantara fasa umpan sebagai sumber analit dan fasa penerima sebagai hasil pemisahan. Fasa umpan adalah limbah elektroplating yang mengandung logam krom dengan pH 4,4. Sedangkan fasa penerima adalah larutan NaCl 2 N dengan pH 6,3 Kemudian dilakukan pengadukan pada masing-masing *chamber* selama 1x24 jam dan variasi 3x24jam dengan kecepatan konstan. Proses pemisahan terjadi ketika warna larutan pada masing-masing *chamber* berubah

Kestabilan Membran

Untuk mengetahui kestabilan membran PIM dilakukan analisis UV, pada sampel membran, fasa umpan dan penerima sebelum dan setelah pengadukan dalam proses *recovery* logam Cu (II)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan *Polymer Inclusion Membrane (PIM)*

Polymer Inclusion Membrane (PIM) dilakukan dengan mencampurkan komponen-komponen PIM yaitu polimer dasar PVC (*polyvinil chloride*), senyawa pembawa HTTA : TBP (4:1), Aliquat, TBP serta TOPO dan DBE (*dibutylether*) sebagai *plasticizer* yang dilarutkan dalam pelarut THF untuk menghasilkan membran PIM yang bersifat tipis,

bening, jernih, tidak rapuh dan mampu secara efektif memisahkan logam Cu (II) dan Cr(VI)



a



b

Gb. 1 a. *Polymer Inclusion Membrane (PIM)* untuk pemisahan Cu(II)

b. *Polymer Inclusion Membrane (PIM)* untuk pemisahan Cr(VI)

Recovery Cu(II)

Membran Sebelum Pemakaian

Analisis *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

Morfologi permukaan serta ketebalan penampang lintang membran PIM dengan senyawa pembawa HTTA-TBP dapat diketahui melalui analisis SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Hasil analisis SEM membran HTTA-TBP disajikan pada gambar IV.2 sebagai berikut :



a



b

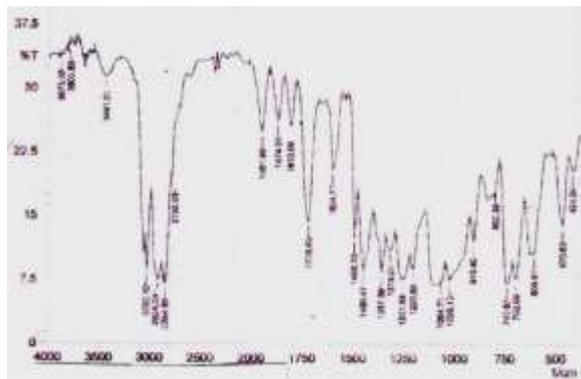
Gambar 1. Morfologi membran PIM diameter 11,5 cm (a) permukaan membran perbesaran 5000x.

(b) penampang lintang pembersaran 1000x

Dari hasil analisis *Scanning Electron Microscopy (SEM)* diperoleh morfologi permukaan membran PIM dengan perbesaran 5000x (Gambar 1 a) yang tidak berpori. Sedangkan dari hasil foto penampang lintang dengan perbesaran 1000x (Gambar 1 b) diperoleh ketebalan lapisan penampang lintang membran tersebut sebesar 85,71 μm . Membran PIM yang tidak berpori dapat digunakan untuk transpor logam Cu (II) yang terjadi secara difusi melalui perantara senyawa pembawa HTTA-TBP (4:1)

Analisis Spektra FTIR

Penentuan gugus aktif membran PIM yang dihasilkan dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer FTIR. Hasil analisis membran sebelum pengadukan terlihat pada gambar di bawah ini:



Gambar 2. Spektra FTIR membran PIM sebelum pengadukan

Spektra FTIR (gambar 2) membran sebelum pengadukan menunjukkan adanya pita serapan tajam pada daerah 3032,1 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus C-H tak jenuh (=CH-) (dari HTTA), pita serapan medium pada daerah 2924,09 dan 2854,65 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus alkil (-CH₃) (dari TBP), serapan pada daerah 1720,5 cm⁻¹ dengan *overtone* pada daerah 3441,01 cm⁻¹ menunjukkan gugus karbonil (C=O) (dari HTTA), pita serapan pada daerah 1604,77 cm⁻¹ menunjukkan adanya β-diketon, serapan pada daerah 1357,87 cm⁻¹ menunjukkan gugus C-F (dari HTTA), pada pita serapan daerah 1257,59 cm⁻¹ menunjukkan gugus P-O (dari TBP), pita serapan daerah 1064,71-1203,58 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus eter (-O-) (dari DBE), pada serapan 740,67 cm⁻¹ dihasilkan rangkaian metilen, pada serapan 609,51 cm⁻¹ menunjukkan gugus C-Cl (dari PVC) (Sastrohamidjoyo, 2001). Hal ini menunjukkan dalam membran tersebut terdapat senyawa-senyawa komponen penyusun membran PIM.

Pengaruh Konsentrasi Fasa Umpan

Pada variasi konsentrasi sampel fasa umpan pengenceran 0x, 50x dan 100x digunakan membran B dengan pengadukan selama 24 jam. Hasil yang diperoleh sebagai berikut:

Tabel 1. Pengaruh variasi konsentrasi sampel terhadap transpor logam Cu (II)

Variasi Konsentrasi (pengenceran)	% Transpor di Fasa Umpan	% Transpor di Fasa Penerima
0x	85,39 %	1,17 %
50x	78,87 %	68,41 %
100x	80,50 %	80,61 %

Dari data tabel 1 diatas terlihat bahwa transpor logam Cu (II) pada pengenceran 100x menggunakan membran HTTA-TBP menunjukkan persentase transpor yang besar, sedangkan dengan naiknya konsentrasi sampel limbah pada pengenceran 50x dan tanpa pengenceran (0x) menunjukkan terjadi penurunan persentase transpor di fasa penerima. Hal ini disebabkan semakin besar konsentrasi (pekat) fasa umpan menyebabkan kation yang tertranspor dari fasa umpan ke fasa penerima semakin sedikit. Kemampuan kinerja membran menurun karena banyaknya matriks

sampel limbah dan semakin pekatnya sampel dapat menyebabkan sulitnya transpor logam Cu²⁺ melalui membran menuju fasa penerima.

Pengaruh Ketebalan Membran

Pada variasi ketebalan menggunakan variasi diameter cetakan *petridish* membran A, B dan C dengan konsentrasi fasa umpan menggunakan 50x pengenceran (dipilih karena merupakan konsentrasi sedang, tidak terlalu pekat dan tidak terlalu encer, pengadukan dilakukan selama 24 jam. Hasil yang diperoleh sebagai berikut:

Tabel 2. Pengaruh variasi ketebalan membran terhadap transpor logam Cu (II)

Variasi Ketebalan (diameter petridish)	% Transpor di Fasa Umpan	% Transpor di Fasa Penerima
Membran A (9,5 cm)	6,76 %	6,56 %
Membran B (11,5 cm)	78,87 %	68,41 %
Membran C (13,5 cm)	83,41 %	72,56 %

Dari tabel 2 terlihat bahwa semakin tipis membran (semakin besar diameter membran) maka semakin banyak persentase transpor di fasa umpan dan semakin baik transpor ke fasa penerima. Sebaliknya semakin tebal membran maka semakin sedikit kation yang tertranspor ke fasa penerima karena laju difusi semakin lambat. Hal ini dapat dijelaskan dengan hukum Fick (Wijmans and Baker 1995) $J = - D dc/dx$ yang menyatakan bahwa laju difusi berbanding terbalik dengan tebal lapisan antarfasa/jarak fluks. Dari persamaan tersebut dapat diketahui bahwa semakin tebal membran maka semakin panjang jarak fluks yang ditempuh oleh kompleks HTTA-TBP dengan logam Cu²⁺ untuk sampai ke fasa penerima yang menyebabkan laju difusi rendah sehingga persentase transpor ke fasa penerima berkurang.

Pengaruh Pemakaian Kembali Membran

Pada membran HTTA-TBP 0,08 M : 0,02 M untuk n kali pemakaian dengan pemakaian membran sebanyak 3 kali diperoleh data sebagai berikut:

Tabel 3. Pengaruh pemakaian kembali membran terhadap transpor logam Cu (II)

Variasi Pemakaian kembali membran	% Transpor di Fasa Umpan	% Transpor di Fasa Penerima
1 kali	87,87 %	84,94 %
2 kali	83,40 %	84,81 %
3 kali	78,94 %	55,01 %

Dari hasil yang disajikan pada Tabel 3) disimpulkan terjadi penurunan kemampuan transpor membran (terlihat dari persentase transpor di fasa umpan) yang semakin menurun akibat penggunaan n kali membran demikian juga terjadi penurunan persentase transpor di fasa penerima. Hal ini menunjukkan penurunan kemampuan dari membran yang digunakan lebih dari 1 kali pemakaian membran. Hal ini kemungkinan terjadi karena tertutupnya permukaan membran setelah pengadukan oleh matriks

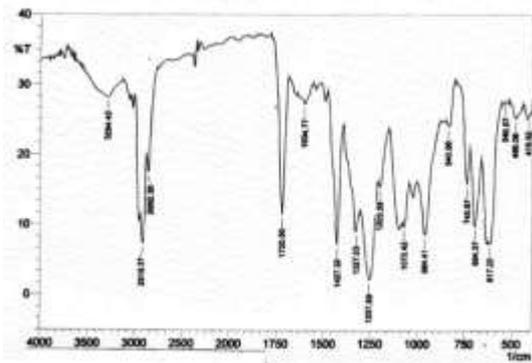
limbah sehingga menghalangi transpor Cu (II) menuju fasa penerima.

Penggunaan Membran Blanko

Pembuatan membran blanko tanpa senyawa pembawa dilakukan sebagai pembanding membran PIM dengan senyawa pembawa HTTA-TBP. *Recovery* menggunakan membran blanko dengan pengadukan selama 24 jam menunjukkan persentase transpor Cu (II) sebesar 0 % (tidak terjadi transpor logam) baik dari fasa umpan maupun fasa penerima, hal ini disebabkan tidak adanya senyawa pembawa dalam membran blanko. Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa kemampuan transpor logam Cu (II) terjadi karena adanya peran senyawa pembawa dalam membran.

Karakterisasi Membran Setelah Pengadukan Analisis Spektra FTIR

Analisis FTIR pada membran PIM setelah proses pengadukan digunakan untuk mengetahui adanya gugus yang kemungkinan hilang dari membran.

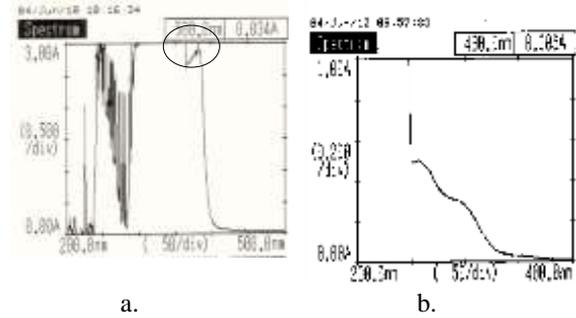


Gambar 3. Spektra FTIR membran PIM setelah pengadukan

Spektra FTIR membran PIM setelah pengadukan (gambar 3) menunjukkan dalam membran PIM hasil pengadukan tersebut terdapat senyawa komponen penyusun membran PIM yang sama dengan spektra FTIR sebelum pengadukan. Pergeseran peak yang terjadi kemungkinan merupakan pengaruh pembentukan kompleks yang terjadi antara Cu (II) dengan senyawa pembawa HTTA-TBP yang terjadi pada membran (1357 menjadi 1327cm⁻¹ (spektra gugus C-F); 1064 menjadi 1072 cm⁻¹ (spektra gugus eter) dan lain sebagainya

Analisis Kestabilan Membran PIM

Untuk mengetahui kestabilan membran PIM dilakukan analisis UV, pada sampel membran, fasa umpan dan penerima sebelum dan setelah pengadukan dalam proses *recovery* logam Cu (II). Kestabilan membran ditunjukkan dengan tidak terdapatnya spektrum senyawa organik penyusun membran baik di fasa umpan maupun fasa penerima. Dari analisis UV diperoleh hasil sebagai berikut:

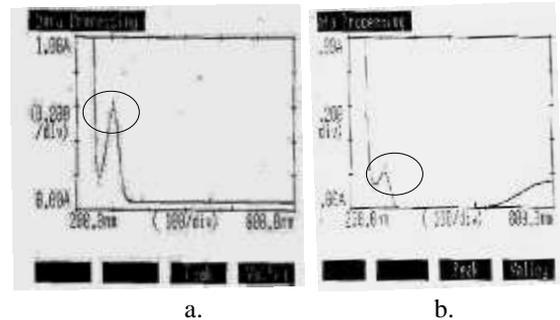


a. Gambar 4a. Spektra UV membran PIM
b. Gambar 4b. Spektra UV fasa umpan setelah pengadukan

Berdasarkan hasil analisis yang disajikan pada Gambar 4a diperoleh serapan panjang gelombang maksimum membran pada 382,5 nm. Membran PIM tersusun dari senyawa-senyawa organik yang memiliki gugus kromofor (-C=O; -P=O, gugus thenoyl sehingga mampu menyerap pada panjang gelombang daerah UV.

Dari spektrum UV fasa umpan limbah elektroplating Gambar 4b, diperoleh panjang gelombang maksimum (λ_{max}) setelah pengadukan sebesar 257,0 nm dengan absorbansi 0,503.

Sedangkan spektrum UV fasa penerima setelah pengadukan adalah seperti disajikan pada gambar 6 sebagai berikut :



a. Gambar 5a. Spektra UV fasa penerima setelah pengadukan
b. Gambar 5b. Spektra UV Cu(NO₃)₂.3H₂O artificial

Spektrum UV Gambar 5a menunjukkan λ_{max} fasa penerima setelah pengadukan sebesar 303,0 nm dengan absorbansi 0,586. Peak yang terbentuk pada fasa penerima merupakan *overlapping* antara HNO₃ dari fasa penerima dan Cu²⁺ dari fasa umpan yang membentuk garam kompleks Cu(NO₃)₂. Sebagai pembanding dilakukan analisis UV terhadap Cu(NO₃)₂.3H₂O *artificial* sebagai pembuktian terbentuknya garam kompleks Cu(NO₃)₂ (Gambar 5b). Dari hasil analisis diperoleh panjang gelombang maksimum Cu(NO₃)₂ *artificial* sebesar 301,0 nm dan peak yang muncul sama dengan peak di fasa penerima setelah pengadukan.

Dari hasil analisis UV gambar 5b spektra-spektra yang muncul menunjukkan tidak adanya serapan komponen penyusun membran (λ_{max} 382,5 nm) yang muncul pada fasa umpan dan fasa penerima setelah pengadukan. Hal ini membuktikan bahwa tidak ada senyawa-senyawa organik penyusun membran

PIM yang ikut larut di fasa umpan maupun fasa penerima, sehingga dapat disimpulkan bahwa membran PIM yang digunakan cukup stabil.

PEMISAHAN Cr(VI) dari Limbah Elektroplating. Pengaruh Komposisi Senyawa Pembawa

Senyawa pembawa sangat berpengaruh dalam teknik pemisahan logam menggunakan *polymer inclusion membrane* (PIM). Senyawa pembawa nantinya akan membentuk kompleks dengan spesi di fasa penerima. Dalam penelitian ini, digunakan senyawa pembawa anion Aliquat 336 dan TOPO. Aliquat 336 merupakan senyawa organik penarik anion. Senyawa ini merupakan basa organik berantai panjang dan mempunyai berat molekul yang besar serta tidak larut dalam air. Gugus ini mempunyai kemampuan berikatan secara selektif dengan ion nitrat atau ion yang bermuatan negatif lainnya. Sedangkan TOPO merupakan pelarut non ion (netral) yang mempunyai kemampuan untuk mengekstraksi kompleks ion logam (De Anil, 1970). Berikut adalah data % transpor logam krom (VI) dengan variasi senyawa pembawa.

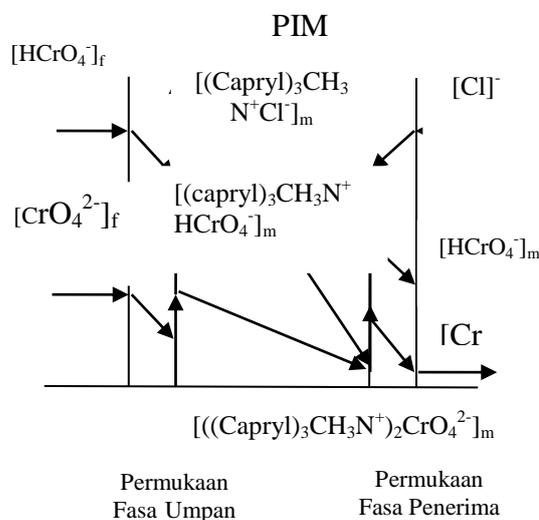
Tabel 4. Persentasi transpor ion logam krom (VI) dengan variasi senyawa pembawa setelah 24 jam

Senyawa Pembawa	Persentasi transport (%)		
	Fasa Umpan	Fasa Penerima	Fasa Membran
Aliquat 336	97,5	73,8	23,7
TOPO	0	0	0
Aliquat 336-TOPO	97,4	72,7	24,7

Tabel 4 menggambarkan perbandingan ada tidaknya efek sinergi pada proses transpor ion logam krom (VI). Efek sinergi merupakan efek saling memperkuat yang berakibat peningkatan hasil ekstraksi dengan memanfaatkan pelarut pengekstrak. Untuk mengetahui efek sinergi pada proses transpor ion logam krom (VI) ini, maka digunakan senyawa pembawa tunggal aliquat 336 dan TOPO.

Tabel 4 juga menggambarkan bahwa proses transpor menggunakan senyawa tunggal Aliquat 336 memberikan hasil yang baik. Aliquat 336 (pembawa anion) melepaskan Cl⁻ pada fasa antar muka membran-umpan dan mengikat ion HCrO₄⁻ di fasa umpan. Ion HCrO₄⁻ yang sudah terikat oleh Aliquat 336 berdifusi menuju ke antar muka membran-penerima kemudian ion HCrO₄⁻ dilepaskan ke fasa penerima untuk digantikan dengan Cl⁻, transpor berlangsung bolak-balik dan terus menerus (gambar 6). Senyawa pembawa tunggal TOPO tidak memberikan hasil transpor ion logam krom dengan baik. TOPO tidak dapat melakukan proses transport ion logam krom (VI). Hal ini disebabkan oleh kondisi percobaan yang dilakukan bukan merupakan kondisi optimal TOPO (kondisi basa). Pada proses transpor yang menggunakan senyawa pembawa campuran Aliquat 336-TOPO dan senyawa tunggal Aliquat 336 memberikan hasil yang hampir sama. Oleh sebab itu

dapat disimpulkan bahwa senyawa pembawa campuran Aliquat 336-TOPO tidak memberikan efek sinergi dan juga bukan merupakan antisinergi.



Gambar. 6 Mekanisme Transport ion HCrO₄⁻ melalui PIM dengan senyawa pembawa tunggal Aliquat 336 Pengaruh Konsentrasi Fasa Umpan

Pengaruh konsentrasi fasa umpan dapat diketahui dengan melakukan variasi pengenceran sampel yaitu 25 kali, 10 kali, dan 0 kali pengenceran. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada tabel 5.

Tabel 5. Persentasi transpor ion logam krom (VI) dengan variasi konsentrasi pada fasa umpan

Pengenceran	Persentasi transport (%)		
	Fasa Umpan	Fasa Penerima	Fasa Membran
0 kali	47,6	46,3	1,3
10 kali	97,5	73,8	23,7
25 kali	97,8	76,5	21,3

Dari tabel 5 dapat dilihat bahwa hasil transpor ion logam krom pada pengenceran 25 kali lebih besar jika dibandingkan dengan pengenceran 10 kali dan 0 kali. Dengan kata lain, semakin pekat larutan fasa umpan maka ion logam yang tertransportasi dari fasa umpan ke fasa penerima semakin sedikit. Hal ini menunjukkan kemampuan kerja membran yang menurun karena banyaknya matriks dan sampel yang terlalu pekat sehingga mempunyai viskositas yang tinggi.

Salah satu faktor yang berpengaruh dalam PIM adalah viskositas, semakin kecil viskositas semakin mudah cairan mengalir sehingga ada ketergantungan terhadap gaya intermolekuler antar molekul cairan. Semakin kuat gaya tarik intermolekuler biasanya akan memperbesar viskositas. Dapat dikatakan bahwa semakin pekat larutan atau semakin besar viskositas larutan maka semakin kuat gaya tarik intermolekulernya, sehingga mengakibatkan sulitnya ion logam dalam larutan untuk berdifusi, karena ikatan ion logam dengan matriksnya sangat

kuat. Hal ini menyebabkan sulitnya kemampuan senyawa pembawa untuk memutus ikatan ion logam dengan matriksnya. Hasil terbaik diperoleh pada pengenceran 25 kali dengan kadar ion logam krom (VI) yang tertransport ke fasa umpan sebesar 97,8% dan yang tertransport ke fasa penerima sebesar 76,5%.

Pengaruh Waktu pengadukan

Untuk mengetahui pengaruh waktu pengadukan pada proses transport ion logam krom (VI) dilakukan selama 72 jam pengadukan dengan interval waktu pengambilan sampel tiap 24 jam. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada tabel 5.

Tabel 5: Persentasi transport ion logam krom (VI) dengan variasi waktu pengadukan

Waktu Pengadukan (jam)	Persentasi transport (%)		
	Fasa Umpan	Fasa Penerima	Fasa Membran
24	47,6	46,3	1,3
48	69,2	57,07	12,13
72	86	59	27

Waktu pengadukan transport ion logam krom (VI) dilakukan selama 72 jam dengan variasi pengambilan sampel setiap 24 jam sekali. Persentasi transport terbaik yang dihasilkan oleh membran PIM yaitu pada pengambilan sampel variasi waktu 72 jam. Pada fasa umpan diperoleh % transport sebesar 86% dan pada fasa penerima diperoleh % transport sebesar 59%. Hal ini dapat disimpulkan bahwa semakin lama waktu pengadukan dalam proses transport akan mengakibatkan semakin tinggi % transport ion logam yang terjadi.

Pengaruh Pemakaian Kembali Membran

Variasi pemakaian kembali bertujuan untuk mengetahui kemampuan ekstraksi membran dalam mentranspor ion logam. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 6.

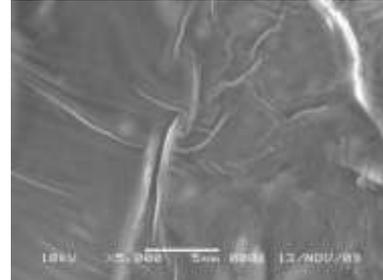
Tabel 6. Persentasi transport ion logam krom (VI) dengan variasi pemakaian *n* kali

Pemakaian kembali kali	Persentasi transport (%)		
	Fasa Umpan	Fasa Penerima	Fasa Membran
1	97,4	72,7	24,7
2	97,1	65,9	31,2
3	96,9	59	37,9

Tabel 6 menunjukkan bahwa setelah pemakaian yang ketiga, prosentase (%) transport dari fasa umpan semakin menurun begitu juga prosentase (%) transport ke fasa penerima. Hal ini dikarenakan terjadinya pengendapan matriks limbah pada permukaan membran sehingga menyebabkan *slow transport* pada proses transport ion logam. Hasil terbaik diperoleh pada pemakain pertama (1 kali) dengan kadar ion logam krom (VI) yang tertransport ke fasa umpan sebesar 97,4 % dan yang tertransport ke fasa penerima sebesar 72,7%.

Karakterisasi PIM Menggunakan SEM (Scanning Electron Microscopy) Karakterisasi membran

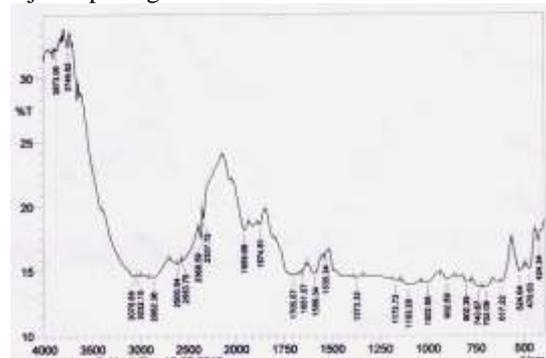
menggunakan metode SEM dimaksudkan untuk mengetahui bentuk morfologi permukaan membran. Hasil analisis menunjukkan bahwa membran yang dihasilkan homogen (terlihat satu fasa), tidak terdapat pori (gambar 7) sehingga dapat disimpulkan bahwa membran tersebut siap digunakan untuk proses transport ion logam krom (VI) karena PIM bekerja dengan proses difusi yang diperantai oleh senyawa pembawa.



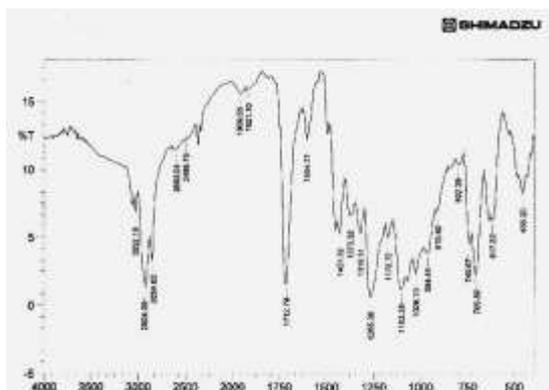
Gambar. 7 Hasil SEM *Polymer Inclusion Membran* (PIM)

Karakterisasi PIM Menggunakan Spektrometer FTIR

Membran yang terbentuk dikarakterisasi dengan FTIR baik sebelum maupun sesudah proses transport ion logam. Hal ini dimaksudkan untuk mengetahui gugus fungsi komponen penyusun membran baik sebelum maupun sesudah proses transport ion logam. Menurut Nghiem, dkk. (2006), walaupun beberapa studi FTIR menyatakan tidak ada tanda pembentukan ikatan kovalen antara senyawa pembawa *plastisizer* dan polimer dasar seperti halnya dengan membentuk ikatan *secondary* seperti hidrofobik, Van der Waals atau hidrogen, sehingga PIM lebih stabil di banding SLM ataupun membran cair lainnya. Hasil analisis PIM menggunakan spectrometer FTIR. disajikan pada gambar 8.



Gambar 8. Spektra FTIR PIM sebelum digunakan untuk proses transport



Gambar 9. Spektre FTIR PIM sesudah digunakan untuk proses transpor

Gambar 8 memperlihatkan gugus-gugus yang terdapat dalam membran sebelum digunakan untuk proses transpor logam. Pita pada $2862,36\text{ cm}^{-1}$ adalah pita uluran C-H alkana, $1373,72\text{ cm}^{-1}$ dan $1535,34\text{ cm}^{-1}$ adalah pita CH_3 alkil, $1172,72\text{ cm}^{-1}$ adalah pita $\text{P}=\text{O}$ dan $1103,28\text{ cm}^{-1}$ adalah pita C-O eter. Gugus N dari senyawa Aliquat 336 merupakan ammonium kuartener jadi tidak mempunyai ikatan hidrogen karena semua atom hidrogennya tersubstitusi, sehingga tidak memunculkan *peak* pada hasil FTIR.

Gambar 9 memperlihatkan gugus-gugus yang terdapat dalam membran sesudah digunakan untuk proses transpor logam. Pita pada daerah $2854,65\text{--}2924,09\text{ cm}^{-1}$ adalah pita uluran C-H alkana, $1427,32\text{ cm}^{-1}$ adalah pita CH_3 alkil, $1265,30\text{ cm}^{-1}$ adalah pita $\text{P}=\text{O}$ dan $1103,28$ adalah pita C-O eter. Gugus-gugus yang terdapat dalam membran sesudah digunakan tidak berbeda secara signifikan dengan gugus-gugus pada membran sebelum digunakan. Hal ini menunjukkan bahwa membran stabil, karena tidak muncul *peak* untuk gugus lain tidak dan tidak ada gugus fungsi penyusun membran yang hilang baik sebelum maupun sesudah proses transpor ion logam.

KESIMPULAN

Berdasarkan pembahasan di atas dapat disimpulkan bahwa telah dihasilkan membran PIM yang memiliki sifat : tipis, bening, jernih dan lentur sehingga metode PIM dapat digunakan untuk *recovery* logam Cu (II) dan Cr(VI) dalam limbah elektroplating. Dari hasil AAS diperoleh transpor PIM dengan pengadukan selama 24 jam menghasilkan persentase transpor logam Cu (II) yang paling tinggi dari fasa umpan sebesar 83,41% dan transpor pada fasa penerima sebesar 72,56%. Transpor ion logam krom (VI) dipengaruhi oleh senyawa pembawa aliquat 336 dan campuran aliquat 336-TOPO. Keduanya lebih mempengaruhi transpor dibandingkan dengan TOPO saja, konsentrasi fasa umpan dengan konsentrasi awal 8,5 ppm, waktu pengadukan selama 72 jam, dan pemakaian sebanyak n kali membran yaitu pada pemakaian pertama membran yang paling banyak mentranspor ion logam. Transpor terbanyak yaitu 97,8 % dari fasa umpan dan 76,5 % yang

tertranspor ke fasa penerima. Hasil karakterisasi membran menggunakan spektroskopi FTIR dan UV-Vis menunjukkan bahwa membran PIM cukup stabil, sedangkan hasil SEM menunjukkan tidak terdapat pori dalam membran sehingga transpor yang terjadi secara difusi melalui perantara senyawa pembawa.

Daftar Pustaka:

- Bandela, NN., Gmais, S.A., Mehta³, T, kasuhik, G., 2016. Heavy Metal Removal by Isolates from Domestic and Industrial Waste Water. *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (12) (2016) 4589-4595.
- Djunaidi , M. C., Triatmo MA, M., & Gunawan, G. (2003). Pemulihan (Recovery) Dan Pemisahan Selektif Logam Berat (Zn, Cu Dan Ni) Dengan Pengembangan Sinergi Menggunakan Teknik SLM. *Jurnal Sains dan Aplikasi Vol VI*. Jurusan Kimia Fakultas MIPA.
- Djunaidi , M. C., Lusiana, R.A, Maya D. R, 2017 (a). Recovery Of Chromium Metal (VI) Using Supported Liquid Membrane (SLM) Method, A study of Influence of NaCl and pH in Receiving Phase on Transport. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 205 012010.
- Djunaidi, M.C., Khabibi, Nurfitriana, R. 2017 (b). Pemisahan Krom(VI) Dari Limbah Elektroplating Menggunakan Metode *Polymer Inclusion Membrane* (PIM). *Alchemy Jurnal penelitian Kimia Vol 13 (1)*, pp. 119-132
- Gadja, B., Bogacki, M.B., 2012. The application of polymer inclusive membranes for removal of heavy metal ions from waste solutions. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. Volume 55 No. 2. Dec. 2012. pp 673-678.
- Gardner, J.S, Quinn P. Peterson, Jedediah O dan Walker, Bryce D. Jensen, Bibhutosh Adhikary, Roger G. Harrison, Lamb.J.D., 2005, Anion Transport Through Polymer Inclusion Membrane Facilitated By Transition Metal Containing Carriers, *Journal of Membrane Sciences* 121 (9) pp. 103-107
- Hidayati N, Surtiningsih T, Ni'matuzahroh (2014) Removal of Heavy Metals Pb, Zn and Cu from Sludge Waste of Paper Industries Using Biosurfactant. *Journal Bioremediation and Biodegradation* 5:255. doi:10.4172/2155-6199.1000255
- James, O.O., Nwaeze², K., Mesagan, E., Agbojop, M., Saka, K.L., John, D. 2013) Concentration of Heavy Metals in Five Pharmaceutical Effluents in Ogun State, Nigeria. *Bull. Env. Pharmacol. Life Sci.*, Vol 2 (8) July 2013: pp. 84-90

Kebiche-Senhadji, O., Mansouri, L. and Benamor, M. 2015. Consideration of Polymer Inclusion Membranes Containing D2EHPA for Toxic Metallic Ion (Pb^{2+}) Extraction Recovery. 2015 5th International Conference on Environment Science and Engineering Volume 83 of IPCBEE (2015) DOI: 10.7763/IPCBEE.2015. V83. 30

Kusumocahyo, S., Sumarua, K., Iwatsubo, T., Shinbo, T., Kanamori, T., Matsuyama, H., Teramoto, M. 2006, *Quantitative analysis of transport process of cerium (III) ion through polymer inclusion membrane containing N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) as carrier*, *Journal of Membrane Sciences* 350 (2006) pp. 143-152

Nghiem, L.D, Patrick Mornane, Ian D. Potter, Jilka M. Perera, Robert W. Cattrall, dan Kolev. S. D, 2006, *Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)* *Journal of Membrane Science* 281 (2006) pp. 7-41

Sastrohamidjojo, H., 2001, *Spektroskopi*, Liberty, Yogyakarta

Ulewicz, Małgorzata, Walkowiak, Władysław, 2006. Removal Of Zn(II), Cd(II) And Pb(II) Using Polymer Inclusion Membrane Transport With Proton Ionizable Db-16-C-5 Crown Ethers. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 40 (2006), pp. 185-194

Widianingrum, K.F., 2005, *Ekstraksi Cu (II) dan Zn (II) Menggunakan Ekstraktan HTTA-TBP dan D2EHPA-TBP*, Skripsi, Undip, Semarang

Wijmans, J.G., Barker, R.W., 1995. The solution-diffusion model-a review. *Journal Membrane of Sci.* 107. 1-21.

Winter, M., 2003, *Copper*, The University of Sheffield and Web Elements Ltd, UK