

PENGARUH ION KROMIUM(III) PADA EKSTRAKSI ION TEMBAGA(II) MENGGUNAKAN EMULSI KEROSEN DENGAN 1-FENIL-3-METIL-4-BENZOIL-5-PIRAZOLON SEBAGAI PEMBAWA KATION

The Influence of Chromium(III) Ion on Copper(II) Ion Extraction Using Kerosene Emulsion With 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolone as a Cation Carrier

*Baharuddin Hamzah, Irwan Said, dan Ririen Hardani

Pendidikan Kimia/FKIP - Universitas Tadulako, Palu- Indonesia 94118

Received 8 July 2013, Revised 10 August 2013, Accepted 12 August 2013

Abstract

The influence of chromium(III) ion on copper(II) ion extraction using kerosene emulsion with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (HPMBP) as a cation carrier was investigated. The optimum condition for copper(II) extraction were as follows: concentration of mixed surfactant (span 80+span 20) was 5%, volume ratio of kerosene and internal phase was 1, concentration of HPMBP was 0.025 M, concentration of HCl was 1 M, volume ratio of emulsion and external phase was 0.143. The results showed that the extraction of copper(II) ion was selective to chromium(III) ion, relatively. The result also showed that the presence of 500 ppm chromium(III) ion decrease the percentage of copper(II) ion extraction from 98.6 to 91.0.

Keywords: HPMBP, kerosene emulsion, copper(II) ion, chromium(III) ion, extraction

Pendahuluan

Pencemaran lingkungan oleh logam berat merupakan suatu proses yang tidak terlepas dari penggunaan logam tersebut dalam kegiatan manusia baik yang disengaja maupun tidak disengaja. Kelimpahan logam berat dalam beberapa limbah cair misalnya, industri logam, industri sandang (batik), industri cat, industri keramik, penyamakan kulit dan buangan limbah rumah tangga merupakan suatu contoh dari pencemaran karena sifat racunnya yang dapat mempengaruhi kesehatan makhluk hidup, terutama manusia yang dapat menimbulkan penyakit-penyakit kulit seperti dermatitis, kanker paru-paru, hepatitis, sirosis, rematik, parkinson, anemia, gangguan pencernaan, ensefalopati, gangguan saluran pernafasan, gangguan fungsi ginjal. (Gan, 1980). Penggunaan logam-logam berat dari tahun ke tahun terus meningkat sehingga dapat menyebabkan ketersediaannya berkurang.

Oleh karena itu perolehan kembali logam berat seperti kadmium, timah, timbal, kromium, tembaga, nikel, perak, raksa dan lain-lain dalam pengolahan limbah cair harus dilakukan.

Pengolahan limbah cair yang umumnya dilakukan secara konvensional seperti reaksi pengendapan yang dilanjutkan dengan proses penyaringan selain selalu menghasilkan limbah padat yang masih membutuhkan proses pengolahan lebih lanjut, juga pereaksi yang digunakan secara tidak terkontrol jumlahnya akan menjadi polutan yang baru bagi limbah cair tersebut. Sistem ekstraksi cair-cair, cair-padat maupun cair-gas adalah alternatif metode pemisahan lain dalam pengolahan tersebut, namun kurang efektif dan kurang efisien. Metode pemisahan yang terus berkembang hingga saat ini adalah metode emulsi membran cair. (Chakravarti, et.al, 2000; Kumaresan, et.al., 2003; Gawronski and Religa, 2007).

Mekanisme transport ion logam yang digunakan dalam metode emulsi membran cair didasarkan pada interaksi yang terjadi antara ion logam M^{2+} dengan pembawa kation, misalnya HPMBP yang dilarutkan dalam kerosene (Hamzah, 2010). Dalam hal ini kerosene

*Correspondence:

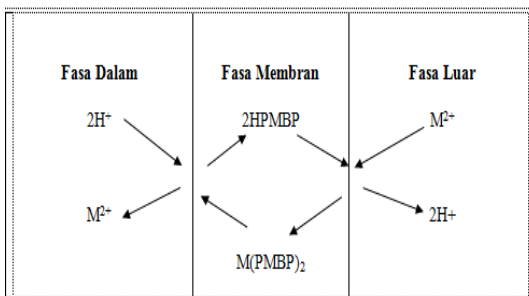
B. Hamzah

Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan

Ilmu Pendidikan, Universitas Tadulako

email: hamzahhb@yahoo.com

Published by Universitas Tadulako 2013



Gambar 1. Mekanisme transport ion logam M(II) dalam emulsi kerosen

berfungsi sebagai fasa membran. Gambar 1 memperlihatkan bahwa adanya pengadukan yang perlahan-lahan akan menyebabkan terjadinya reaksi pada permukaan luar membran antara M^{2+} dengan zat pembawa ini dengan membentuk kompleks $M(PMBP)_2$. Kompleks ini larut baik dalam fasa membran karena tidak bermuatan. Kemudian kompleks ini berdifusi di dalam membran menuju fasa dalam. Pada fasa dalam terdapat zat pembebas (asam kuat) yang dapat melepaskan ikatan logam dengan kompleksnya.; selanjutnya zat pembawa kation yang telah melepaskan M^{2+} tersebut akan berdifusi kembali ke permukaan luar membran untuk membentuk kompleks yang baru dengan M^{2+} lainnya (Hamzah, 2010).

Metode emulsi membran cair telah digunakan untuk memisahkan fenol dan fenol tersubstitusi (Park, et.al., 2006), memisahkan senyawa nitrofenol dari limbah cair (Luan and Plaisicr, 2004), ekstraksi logam logam (Wang, et.al., 2002 ; Manea, et.al., 2003 ; Saravanan, et.al., 2006). Penarikan logam dengan emulsi membran cair selalu membutuhkan zat pembawa. Zat pembawa yang telah digunakan dalam penelitian-penelitian sebelumnya antara lain asam di-2-etilheksil-fosfat atau HDEHP (Bourenane, et.al., 2003; Basualto, et.al., 2006; Sabry, et.al., 2007), trioktilmetil amonium klorida (Park, et.al., 2001), tri-n-oktilamin atau TOA (Kozlowski, et.al., 2002), N-alkilkaprolaktam (Yang, et.al., 2005), amina tersier (Kozlowski and Walkowiak, 2005), asam dinonilnaftalensulfonat (Gawronski and Religa, 2007), dll.

Golongan senyawa alternatif yang telah terbukti efektif sebagai pengkelat/ekstraktan logam adalah 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolone. Ivanova (1987), telah mensintesis dan memanfaatkan HPMBP sebagai ekstraktan untuk mengekstraksi logam tembaga, zink, nikel, mangan dan besi. Jia, et.al. (1988), telah mensintesis HPMBP dan mengaplikasikannya pada ekstraksi logam

Pu(IV) dan Th(IV). Ekstraksi lanthanum(III), europium(III) dan lutetium(III) ke dalam kloroform dengan menggunakan HPMBP terfluorinasi telah dilakukan oleh Saleh, et.al. (1990). HPMBP juga telah digunakan untuk ekstraksi logam timbal (Hamzah dan Pulkadang, 1999), kadmium (Hamzah, 2001), dan kobal (Hamzah, 2007). Selain itu untuk meningkatkan persen ekstraksi, telah banyak dilakukan ekstraksi dengan menggunakan dua jenis pengkelat (HPMBP dan pengkelat lain), namun tidak efisien karena kenaikan persen ekstraksi yang diperoleh tidak signifikan.

Penarikan tembaga(II) dari limbah cair dengan metode emulsi membran cair telah dilakukan (Valenzuela, et.al., 2009; Sengupta, et.al., 2006; Mitiche, et.al., 2008), tetapi penelitian-penelitian tersebut belum meneliti pengaruh yang ditimbulkan oleh adanya ion-ion lain terhadap selektivitas ekstraksi dan persen ekstraksi ion tembaga(II). Untuk itu telah dilakukan studi tentang pengaruh ion kromium(III) terhadap selektivitas dan persen ekstraksi ion tembaga(II) menggunakan emulsi kerosene dan HPMBP sebagai pembawa kation. Penelitian ini perlu dilakukan mengingat ion kromium(III) sering berada bersama ion tembaga(II) dalam suatu limbah cair industri terutama industri pelapisan logam. Senyawa 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolone (HPMBP) tidak tersedia di pasaran, oleh karena itu maka senyawa ini terlebih dahulu harus disintesis.

Metode

Sintesis HPMBP

Larutkan 15 gram 1-fenil-3-metil-5-pirazolone dalam 160 mL 1,4-dioksan pada labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin refluks, pengaduk magnetik dan corong pisah, pada temperatur 75 °C. Setelah larut, secara perlahan-lahan dan sedikit demi sedikit ditambahkan 24 gram kalsium hidroksida sampai homogen. Sambil diaduk, melalui corong pisah ditambahkan benzoil klorida sedikit demi sedikit. Lalu suhu pemanasan dinaikkan hingga 100-120 °C dan direfluks selama setengah jam. Setelah refluks selesai, dalam keadaan masih panas campuran dimasukkan ke dalam labu dasar rata yang berisi 200 mL larutan HCl 2M sambil diaduk dengan pengaduk magnetik selama 45 menit. Kristal kotor yang terbentuk disaring dengan penyaring Buchner dan dicuci dengan sedikit air dan 1,4-dioksan serta dikeringkan, direkristalisasi dan akhirnya ditimbang untuk menghitung rendemennya (Jia, et.al., 1988).

Kristal yang diperoleh kemudian dianalisis spektrumnya dengan spektrometer FTIR dan H-NMR.

Pembuatan emulsi kerosen

Fasa dalam yang digunakan adalah larutan asam klorida 1M dan fasa membran yang digunakan adalah larutan HPMBP dalam kerosene dan mengandung surfaktan campuran Span-80 dan Span-20 dalam jumlah yang proporsional. Penggunaan campuran surfaktan dimaksudkan untuk memperoleh emulsi yang stabil berdasarkan kesesuaian nilai HLB butuh kerosen dengan nilai HLB kedua surfaktan. Emulsi dibuat dengan jalan mencampurkan kedua larutan ini dalam perbandingan volume sama banyak di dalam suatu wadah plastik dan diaduk dengan kecepatan 2000 rpm selama 10 menit.

Pengaruh ion kromium(III) terhadap persen ekstraksi ion tembaga(II).

Beberapa larutan dibuat dengan mencampurkan larutan ion tembaga(II) 500 ppm dan larutan ion kromium(III) 0 ppm – 500 ppm. Kemudian dilakukan ekstraksi dengan menggunakan kondisi optimum ekstraksi ion tembaga(II) sebagai berikut:

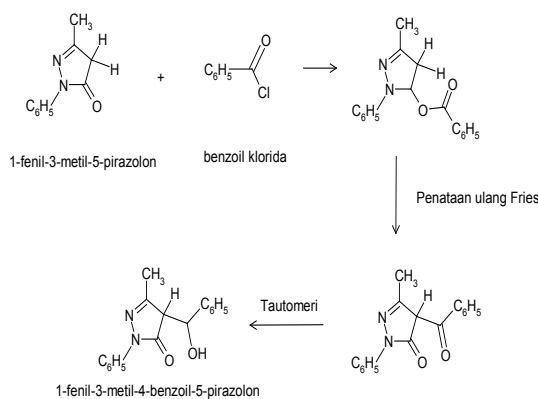
Laju emulsifikasi = 2000 rpm, waktu emulsifikasi = 10 menit, laju ekstraksi = 300 rpm, lama ekstraksi = 15 menit, konsentrasi surfaktan campuran (span-80 + span-20) = 5%, perbandingan volume fasa membran dan fasa dalam = 1, konsentrasi HPMBP = 0,025 M, konsentrasi HCl = 1 M, pH fasa luar = 3,26, perbandingan volume emulsi dan fasa eksternal = 0,143 (Hamzah, 2010). Setelah ekstraksi, kadar masing-masing ion logam ditentukan dengan spektrofotometer serapan atom.

Hasil dan Pembahasan

Sintesis dan identifikasi HPMBP

Pembentukan HPMBP dilakukan dengan jalan melarutkan 1-fenil-3-metil-5-pirazolon ke dalam pelarut 1,4-dioksan pada suhu sekitar 75 °C. Setelah itu ditambahkan suspensi kalsium hidroksida, yang berfungsi sebagai katalis diikuti dengan penambahan benzoil klorida. Kristal HPMBP yang diperoleh berwarna kuning cerah, titik leleh 87-89 °C dengan rendemen 73,6 %. Secara umum reaksi sintesis tersebut dapat dituliskan sebagai berikut (Gambar 2.).

Spektrum infra merah yang diperoleh mengindikasikan adanya rentangan –OH dengan adanya puncak melebar pada bilangan gelombang 3105 – 2530 cm^{-1} sedangkan terindikasinya puncak pada 1635 cm^{-1}



Gambar 2. Reaksi sintesis HPMBP

menunjukkan adanya rentangan C=O, C=C (aromatik/non aromatik) atau C = N. Puncak pada bilangan gelombang 1325 cm^{-1} dan 1543 – 1470 cm^{-1} berturut-turut menunjukkan adanya bengkokan –CH₃ dan cincin aromatik, sedangkan terdeteksinya rentangan C–H aromatik diperlihatkan dengan adanya puncak pada 3019 cm^{-1} .

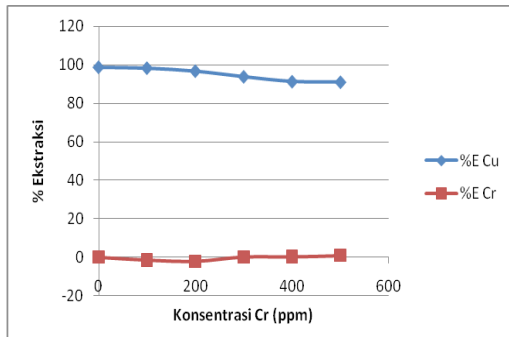
Spektrum ¹H-NMR dari HPMBP dengan pergeseran kimia 0 – 13 ppm juga mengindikasikan adanya puncak singlet pada pergeseran kimia 2,00 ppm yang spesifik untuk gugus metil (–CH₃) dengan 3 buah proton yang sesuai dengan integrasi spektrumnya (2,914). Puncak singlet pada pergeseran kimia sekitar 13,00 ppm juga tampak mengidentifikasi adanya gugus –OH dari karboksil dengan 1 buah proton, sesuai dengan ketinggian integral spektrumnya (0,557). Sedangkan puncak multiplet pada pergeseran kimia sekitar 7,00 – 8,00 ppm adalah spesifik untuk gugus fenil/ aromatik.

Pengaruh ion kromium(III) terhadap persen ekstraksi ion tembaga(II) dan persen ekstraksi ion kromium(III)

Perlakuan ini bertujuan untuk melihat pengaruh ion kromium(III) terhadap persen ekstraksi ion tembaga(II) yang dilakukan dengan jalan mengekstraksi ion tembaga(II) 500 ppm dalam campurannya dengan ion kromium(III) 0-500 ppm. Berdasarkan hasil percobaan diperoleh kurva hubungan konsentrasi ion kromium(III) terhadap persen ekstraksi ion tembaga(II) dan juga terhadap persen ekstraksi ion kromium(III) seperti pada Gambar 2.

Kurva pada Gambar 2 menunjukkan bahwa dengan penambahan konsentrasi ion kromium(III) 0-400 ppm ternyata menurunkan persen ekstraksi ion tembaga(II) secara perlahan hingga 91,10% dan pada penambahan ion

kromium(III) 500 ppm ternyata persen ekstraksi ion tembaga(II) relatif konstan (91,0%). Selektivitas ekstraksi ion tembaga(II) terhadap ion kromium(III) ditentukan dengan mengukur konsentrasi ion kromium(III) dalam fasa luar sesudah ekstraksi.



Gambar 3. Kurva hubungan konsentrasi ion krom(III) terhadap persen ekstraksi ion tembaga(II) dan persen ekstraksi ion krom(III)

Kurva pada Gambar 2 juga memperlihatkan bahwa ekstraksi ion tembaga(II) ternyata selektif terhadap ion kromium(III). Hal ini ditunjukkan oleh tidak adanya ion kromium(III) yang ikut terekstraksi. Pemisahan ion logam tembaga(II) dan kromium(III) ini dipengaruhi oleh banyak faktor, diantaranya yang sangat berperan adalah keefektifan pembentukan kompleks pada permukaan luar membran. Keefektifan pembentukan kompleks $\text{Cu}(\text{PMBP})_2$ lebih besar dari pada pembentukan kompleks $\text{Cr}(\text{PMBP})_3$. Hal ini disebabkan karena ion tembaga(II) mempunyai jari-jari ion yang lebih kecil dari ion kromium(III). Menurut teori medan kristal, pada pembentukan kompleks makin kecil ion logam maka makin besar medan listriknya, sehingga makin stabil kompleks yang dibentuknya (Sukardjo, 1985). Selain itu juga adanya faktor sterik pada pembentukan kompleks $\text{Cr}(\text{PMBP})_3$ sehingga kompleksnya lebih sulit terbentuk. Faktor lainnya yang juga berpengaruh antara lain pH optimum ekstraksi ion kromium(III) yang mungkin saja cukup jauh dari pH optimum ekstraksi ion tembaga(II).

Kesimpulan

Ekstraksi ion tembaga(II) menggunakan emulsi kerosene dengan HPMBP sebagai pembawa kation relatif selektif terhadap ion kromium(III). Selain itu pada ekstraksi 500 ppm ion tembaga(II) dengan menggunakan kondisi optimum ekstraksi ion tembaga(II), keberadaan ion kromium(III) tersebut hingga

konsentrasi 500 ppm ternyata menurunkan persen ekstraksi ion tembaga(II) dari 98,6% menjadi 91,0%.

Referensi

- Basualto, C., Poblete, M., Marchese, J., Ochoa, A., Acosta, A., Sapag, J., & Valenzuela, F. (2006). Extraction of cadmium from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using a stirred transfer cell contactor, *J. Braz. Chem. Soc.*, 17(7).
- Bourenane, S., Samar, M. E. H., & Abbaci, A. (2003). Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion. *Acta Chim.Slov.*, 50, 663–675.
- Chakravarti, A. K., Chowdhury, S. B., & Mukherjee, D. C. (2000). Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper(II) from waste waters. *Colloids and Surfaces, A Physicochemical and Engineering Aspects*, 166(1–3), 7–25.
- Gan, S., (1980). *Farmakologi dan terapi, Bagian Farmakologi Fakultas Kedokteran*. Jakarta: Universitas Indonesia.
- Gawronski, R. & Religa, P. (2007). Transport mechanism of chromium(III) through the unmixed bulk liquid membrane containing dinonylnaphthalenesulphonic acid as a carrier. *Journal of Membrane Science*, 289(1–2), 187–190.
- Hamzah, B. (2010). *Aplikasi 1-fenil-3-metil-4-benzimidazol-5-pirazolon sebagai pembawa kation pada ekstraksi ion tembaga(II) menggunakan teknik emulsi membran cair*, Disertasi, Universitas Hasanuddin, Makassar.
- Hamzah, B. & Said, I., (2006), Sintesis beberapa senyawa kelat turunan pirazolon dan aplikasinya pada ekstraksi ion logam dari larutan. Palu: Lembaga Penelitian Universitas Tadulako.
- Hamzah, B. (2001). Determination of the extraction constant in cadmium extraction with HPMBP. *Prosiding Seminar Nasional Kimia Palu*, 22–25.
- Hamzah, B., & Pulukadang, S.V. (1999).

- Sintesis 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolon dan aplikasinya pada ekstraksi logam berat dalam larutan. Lemlit Universitas Tadulako.
- Ivanova, E. (1987). 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone as extraction reagent for Cu, Zn, Ni, Co, Mn and Fe in AAS. *Anal. Chem.*, 288(62).
- Jia, Jun-Mao, Fu, L. & Yude, C. (1988). Synthesis of pyrazolone and extraction of metal ion. *J. RadioNucl. Chem.*, 131, 54-63.
- Kozlowski, C., Apostoluk, W., Walkowiak, W., & Kita, A. (2002). Removal of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 36, 115–122.
- Kozlowski, C., & Walkowiak, W. (2005). Applicability of liquid membranes in chromium transport with amines as ion carriers. *Journal of membrane science*, 266(1–2), 143–150
- Kumaresan, T., Begum, K. M. M. S., Sivashanmugam, P., Anantharaman, N., & Sundaram, S. (2003). Experimental studies on treatment of distillery effluent by liquid membrane extraction. *Chem. Engg. J.*, 95, 199–204.
- Luan, J., & Plaisicr, A. (2004). Study on treatment of wastewater containing nitrophenol compounds by liquid membrane process. *Journal of Membrane Science*, 229, 235-239.
- Manea, F., Dalea, V., Masu, S., & Negrea, P. (2003). Separation of Co(II) and Ni(II) ions from wastewater by emulsion liquid membrane technique. Diunduh kembali dari <http://www.prague2003.fsu.edu/content/pdf/385.pdf>.
- Mitiche, L., Tingry, S., Seta, P. & Sohmoune, A. (2008). Facilitated transport of copper(II) across supported liquid membrane and polymeric plasticised membrane containing 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-on as carrier. *Journal of Membrane Science*, 25(2), 605-611.
- Park, W., Kim, G. W., Kim, S. S. & Sohn, I.J. (2001). Facilitated transport of Cr(VI) through a supported liquid membrane with trioctylmethyl ammonium chloride as a carrier. *Sep.Sci. Tech*, 36(10), 2309–2326.
- Park, Y., Skelland, A. H. P., Forney, L. J., & Kim, J. H. (2006). Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process. *Water Research*, 40, 1763-1772.
- Sabry, R., Hafez, A., Khedr, M., & Hassanin, A.E. (2007). Removal of lead by an emulsion liquid membrane. *Desalination*, 212(1–3), 165–175.
- Saleh, M.I., Ahmad, M., & Darus, H. (1990). Solvent extraction of lanthanum(III), europium(III), and lutetium(III) with fluorinated 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone into chloroform. *Talanta*, 37, 757-759.
- Saravanan, S., Begum, K. M. M. S., & Anantharaman, N. (2006). Removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane technique. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41(3), 333–342.
- Sengupta, B., Sengupta, R., & Subrahmanyam, N., (2006). Copper extraction into emulsion liquid membranes using LIX 984N-C, *Hydrometallurgy*, 81(1), 67–73.
- Sukardjo. (1985). *Kimia koordinasi* (Ed. 1st). Jakarta: Bina Aksara, 56-107.
- Valenzuela, F., Araneda, C., Vargas, F., Basualto, C., & Sapag, J. (2009). Liquid membrane emulsion process for recovery the copper content of a mine drainage. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(1), 102-108.
- Wang, S., He, P., Hao, D., & Zhu, Y. (2002). Treatment of Zn-containing acidic waste water by emulsion liquid membrane process. Diunduh kembali dari <http://www.ilib.cn>.
- Yang, L., Zhang, Z., Guo, Y., Gao, X., & Takeuchi, H. (2005). Uranium(VI) extraction by liquid surfactant membrane with N-alkylcapro lactams as a carrier. *Separation and Purification Technology*, 47, 88-94.