

## OPTIMALISASI TRANSPOR Zn(II) DENGAN ZAT PEMBAWA DITIZON MELALUI TEKNIK MEMBRAN CAIR FASA RUAH

**Olly Norita Tetra<sup>\*</sup>, Zaharasm K, Refinel dan Eka Kurniawaty**

*Laboratorium Elektro/Fotokimia, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Andalas Padang*

<sup>\*</sup>email: olly512@yahoo.com

### ABSTRACT

Zn(II) transport from the source phase into the source phase had been researched by using dithizone as carrier through bulk liquid membrane. Ion transport are started by adding 6 mL source phase that consist of Zn(II), 12 mL receiver phase that consist of Na<sub>2</sub>EDTA and 20 mL membrane phase that consist of dithizone as carrier. The experiment operation technique was assisted by magnetic stirrer mixing at 340 rpm speed within 15 minutes equilibrium time. The measurement was done to both of source phase and receiver phase by using Atomic Absorption Spectrophotometer (213.9 nm) until Zn(II) was transported to receiver phase and residue in source phase was gathered. The research result that optimum conditions to transport  $3.06 \times 10^{-4}$  M Zn(II) was at pH 8.5 of source phase,  $1.75 \times 10^{-5}$  M dithizone concentrate at membrane phase, 0.06 M EDTA concentrate at pH 6 in receiver phase and 3 hours transport time with Zn(II) percentage which was transported to receiver phase 93% and residue in source phase do not detect.

**Keywords:** *transport Zn(II), bulk liquid membrane, dithizone*

### PENDAHULUAN

Zink merupakan salah satu logam yang berperan dalam proses lingkungan, medis, biologi dan dalam tubuh manusia. Meningkatnya penggunaan zink dalam industri dan aktivitas manusia akan memberikan dampak negatif terhadap lingkungan<sup>[1,2]</sup>. Sebagian laporan studi dalam literatur membicarakan tentang kemungkinan penggunaan teknologi membran cair sebagai pilihan yang handal untuk perlakuan limbah, kontaminasi lingkungan dan rekovery logam dari larutan sisa yang disebabkan oleh aktivitas manusia ataupun industri<sup>[3]</sup>.

Teknik membran cair fasa ruah dengan menggunakan zat pembawa merupakan terobosan baru dalam teknik pemisahan. Teknologi ini mengkombinasikan ekstraksi pelarut dan proses stripping dalam suatu perpaduan yang sangat menarik dalam perlakuan pada larutan yang konsentrasi logamnya rendah. Keselektifan dan keefektifan metoda 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<sup>[4,5]</sup>.

Ditizon (difeniltiokarbazon) merupakan pengompleks yang sangat efektif dan larut dalam kloroform. Ditizon juga sudah pernah dipakai untuk penentuan Zn(II) melalui proses ekstraksi kembali. Sistem ini kurang praktis karena melalui ekstraksi yang berulang-ulang sehingga memerlukan waktu yang lama<sup>[1,6]</sup>. Untuk itu dicoba merakit kembali sistem ekstraksi ini ke dalam teknik membran cair fasa ruah. Kenyataan menunjukkan bahwa ditizon memiliki selektifitas rendah namun sangat sensitif<sup>[7,8,9]</sup>.

Pemilihan zat pembawa dan penambahan zat-zat aditif lain seperti surfaktan telah pernah diuji dalam teknik membran cair fasa ruah, diantaranya untuk transpor ion Cu(II) menggunakan zat aditif asam oleat, sodium dodekil sulfat, dan penelitian lebih lanjut terhadap kinetika transpor Cu(II) melalui teknik membran cair fasa ruah juga telah dilakukan dan memberikan hasil transpor mencapai 97%<sup>[10-13]</sup>. Reagen pembawa tersebut dalam rute komersil selain mahal, sintesisnya

rumit dan susah mendapatkannya. Sedangkan ditizon berdasarkan sifat fisika dan kimianya seperti yang telah diterangkan di atas, harganya relatif murah, senyawa ini mudah didapatkan dan mempunyai reaksi spesifik terhadap ion tertentu, misalnya Zn(II)<sup>[14]</sup>.

Penelitian proses transpor Zn(II) untuk teknik pemisahan dan pemurnian melalui teknik membran cair fasa ruah telah pernah dilakukan dengan menggunakan oksin sebagai zat pembawa. Namun penelitian ini memperlihatkan bahwa oksin pada pH rendah terdistribusi ke luar membran sehingga perlunya dilakukan modifikasi terhadap membran dengan penambahan zat aditif lain untuk mengurangi kebocoran oksin tersebut<sup>[4,7,12,14]</sup>. Oleh sebab itu pada penelitian ini dicoba menggunakan ditizon sebagai zat pembawa karena ditizon merupakan pengompleks yang baik untuk Zn(II) sehingga merupakan hal yang menarik untuk meneliti keefektifannya dalam mentranspor Zn(II) antar fasa melalui teknik membran cair fasa ruah dan diharapkan menjadi zat pembawa alternatif selain oksin. Dengan mengatur kembali teknis operasi difusi dan proses kestabilan kompleks antar fasa (fasa sumber-fasa membran dan fasa membran-fasa penerima), kondisi optimum transpor Zn(II) dapat ditentukan tanpa harus terjadi reaksi balik<sup>[2]</sup>.

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan pemakaian teknik membran cair fasa ruah dalam mentranspor Zn(II) dengan menggunakan ditizon sebagai zat pembawa dan menentukan kondisi optimum transport Zn(II) dari fasa donor ke fasa membran dan dari fasa membran ke fasa penerima sehingga nantinya didapatkan efektifitas transport Zn(II) yang bisa diaplikasikan dalam teknik pemisahan dan pemurnian Zn(II).

## METODOLOGI

### Alat dan Bahan

Alat yang digunakan adalah Spektrofotometer Serapan Atom model ALFA-4 (London Inggris), pH meter Arion-420A, Neraca

Analitik Ainsworth, sel membran cair fasa ruah, magnetik stirer, dan peralatan gelas.

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah kloroform p.a, ditizon ( $C_{13}H_{12}N_4S$ ), seng asetat  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2EDTA$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $NH_4OH$ ,  $NaOH$ , asam borak, asam asetat, Naasetat, dan akuadesdillata.

### Prosedur

#### *Pembuatan Larutan Fasa Sumber*

Ditimbang sejumlah 0,839 g  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Mr = 219,37$  g/mol) dan dilarutkan dalam  $HCl$  0,01 M sampai volumenya 500 mL. Larutan yang diperoleh adalah larutan Zn(II)  $76,48 \times 10^{-4}$  M (500 mg/L). Diambil sebanyak 2 mL, kemudian ditambahkan  $NH_4OH$  0,01 M untuk menaikkan pH dan tambahkan larutan buffer boraks untuk mengatur pH, larutan diencerkan dengan akuades ke dalam labu ukur 50 mL sampai tanda batas sehingga diperoleh larutan Zn(II)  $3,15 \times 10^{-4}$  M (20 mg/L).

#### *Pembuatan Larutan Fasa Membran*

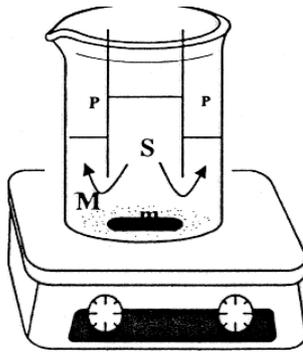
Ditimbang sejumlah 0,224 g ditizon ( $Mr = 256$  g/mol) dan dilarutkan dengan kloroform sampai volumenya 500 mL. Larutan membran yang diperoleh berupa ditizon  $17,5 \times 10^{-4}$  M dalam kloroform.

#### *Pembuatan Larutan Fasa Penerima*

Diambil sebanyak 1,8612 g  $Na_2EDTA$  ( $Mr = 372,24$  g/mol) dan dilarutkan dengan akuades sampai volumenya 100 mL. Larutan Fasa penerima yang diperoleh berupa EDTA dengan konsentrasi 0,05 M. Untuk menaikkan pH EDTA selama percobaan dilakukan dengan penambahan  $NaOH$  0,01 M atau  $NH_4OH$  0,01 M, kemudian ditambahkan larutan buffer asetat untuk mengatur pH dan diencerkan sampai tanda batas dengan akuades.

#### *Pengukuran Transpor Zn(II) dengan Teknik Membran Cair Fasa Ruah*

Proses transpor dilakukan dengan Metoda Savafi (Gambar 2)<sup>[16]</sup>.



- S = fasa sumber, fasa air yang berisi ion logam Zn(II)  $3,15 \times 10^{-4}$  M  
 M = fasa membran, kloroform dengan zat pembawa ditizon  $17,5 \times 10^{-4}$  M  
 P = fasa penerima, fasa air yang berisi asam sulfat  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  0,05 M  
 m = magnet pengaduk

**Gambar 1.** Model reaktor transpor Zn(II) melalui teknik membran cair fasa ruah

Ke dalam beker gelas 50 mL (diameter dalam 3,66 cm) dimasukkan 20 mL kloroform yang mengandung ditizon  $17,5 \times 10^{-4}$  M sebagai fasa membran. Kemudian ke dalam larutan fasa membran ini dicelupkan sebuah tabung kaca silindris (diameter dalam 2,17 cm) dan dipipetkan 6 mL larutan fasa sumber berupa larutan Zn(II) 20 ppm, dengan pH tertentu. Di luar tabung gelas dimasukan 12 mL fasa penerima  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  0,05 M dengan pH tertentu. Teknis operasi dilakukan melalui pengadukan dengan memakai magnetik stirer dimana batang magnetnya dilapisi Teflon ( $20 \times 7$  mm) pada kecepatan 340 rpm selama 1 jam. Kemudian didiamkan 15 menit, fasa penerima dan fasa sumber diambil untuk diukur jumlah konsentrasi Zn(II) yang terkandung di dalamnya dengan spektrofotometer serapan atom.

#### *Penentuan Kondisi Optimum Transpor Zn(II)*

Penentuan kondisi optimum transpor Zn(II) dilakukan seperti percobaan diatas dengan berbagai variasi percobaan yaitu :

1. Variasi pH fasa sumber (8,2-8,8)
2. Variasi konsentrasi ditizon dalam kloroform ( $0,50 \times 10^{-5}$ - $7,00 \times 10^{-5}$  M)
3. Variasi konsentrasi EDTA dalam fasa penerima (0,03-0,08 M)
4. Variasi pH dalam fasa penerima (5-9)
5. Variasi waktu transpor (1-5 jam)

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Pengaruh pH Fasa Sumber**

pH fasa sumber mempengaruhi interaksi Zn(II) dengan ditizon diantar muka fasa sumber

dengan fasa membran dalam membentuk kompleks Zn-ditizon, dimana ditizon dapat mengekstraksi Zn(II) pada pH 3,0-10,6<sup>[4]</sup> Gambar 2 menunjukkan bahwa pH 8,5 merupakan pH optimum pembentukan kompleks Zn(II) dengan ditizon di dalam fasa membran. Pada pH kecil dari 8,5 kompleks yang terjadi antara Zn(II) dengan ditizon belum stabil sehingga jumlah Zn (II) yang tertranspor ke fasa penerima belum maksimum. Pada pH lebih besar dari 8,5 ditemukan bahwa Zn(II) lebih banyak berada di dalam fasa sumber karena terbentuknya  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , yang terlihat berupa endapan putih diatas antar muka fasa sumber dan fasa membran akibatnya jumlah Zn(II) yang tertranspor ke fasa penerima menjadi berkurang.

### **Pengaruh Konsentrasi Ditizon dalam Fasa Membran**

Menurut Molina (1997), prinsip dasar terjadinya transpor ion melalui membran menggunakan zat pembawa berdasarkan proses pembentukan kompleks tidak bermuatan antara zat pembawa dengan ion logam<sup>[9]</sup>. Kompleks tersebut harus reversibel sehingga mampu berdifusi melewati membran dan mudah terdekompleksasi pada antar muka membran dengan fasa penerima.

Berdasarkan pada Gambar 3, konsentrasi optimum ditizon untuk proses transpor Zn(II) ke fasa penerima adalah  $1,75 \times 10^{-5}$  M dengan persentase transpor 35%. Konsentrasi ditizon yang cukup tinggi menyebabkan kompleks Zn-ditizon sangat stabil di dalam fasa membran akibatnya proses dekompleksasi sukar terjadi diantar muka fasa membran dan fasa penerima.

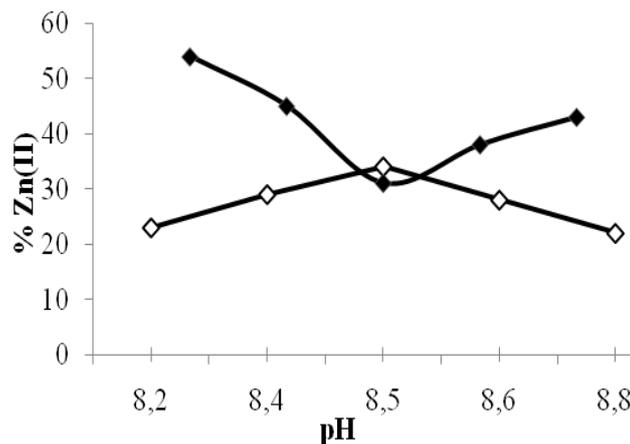
Hasil yang diperoleh menyebabkan persentase transpor Zn(II) ke fasa penerima menjadi sedikit turun.

**Pengaruh Konsentrasi Na<sub>2</sub>EDTA Fasa Penerima**

Dekompleksasi Zn-ditizon diantar muka fasa membran dan fasa penerima akan dipengaruhi oleh kestabilan pembentukan kompleks Zn(II) dengan Na<sub>2</sub>EDTA dalam fasa penerima. Kompleks yang terbentuk di fasa penerima harus lebih stabil dibandingkan dengan

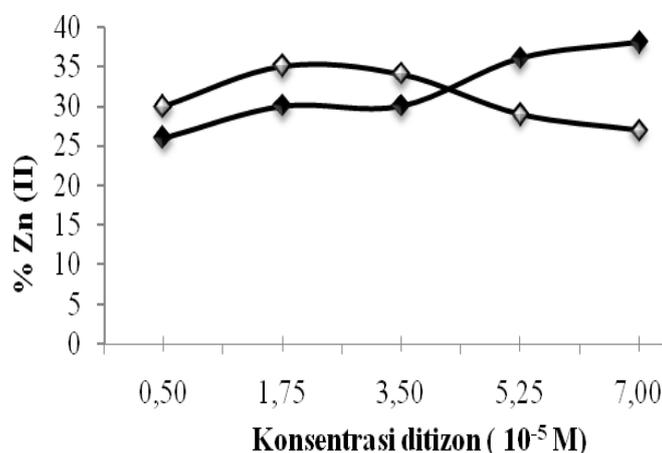
kompleks yang terbentuk di fasa membran agar terjadi transpor satu arah<sup>[14]</sup>.

Gambar 4 memperlihatkan kondisi optimum pengaruh konsentrasi Na<sub>2</sub>EDTA dalam fasa penerima untuk transpor Zn(II) adalah pada konsentrasi Na<sub>2</sub>EDTA 0,06 M dengan transpor Zn(II) ke fasa penerima 52%. Tetapi pada konsentrasi yang lebih tinggi dari 0,06 M transpor Zn(II) dapat dinyatakan konstan, karena kompleks Zn-EDTA yang terbentuk sudah stabil sehingga tidak terjadi lagi perubahan transpor Zn(II) ke fasa penerima.



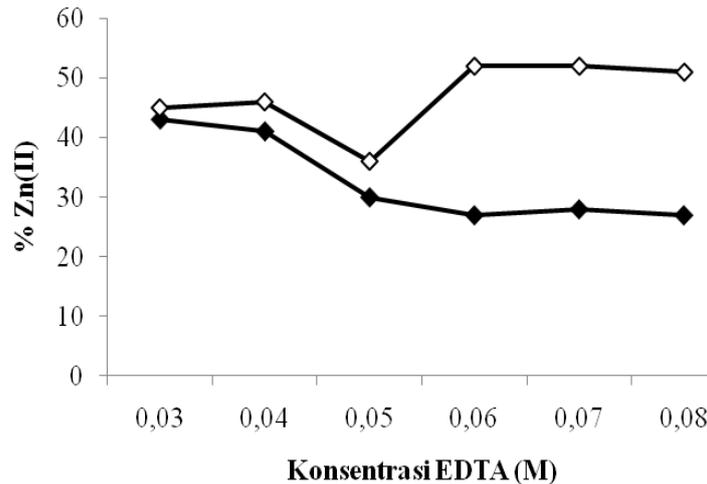
**Gambar 2.** Pengaruh pH fasa sumber terhadap persentase transpor Zn(II) ke fasa penerima (-◇-) dan sisa Zn(II) dalam fasa sumber (-◆-).

Kondisi Percobaan: Fasa Sumber 6 mL Zn(II)  $3,06 \times 10^{-4}$  M dengan variasi pH, fasa membran 20 mL kloroform yang mengandung ditizon  $1,75 \times 10^{-5}$  M, fasa penerima 12 mL Na<sub>2</sub>EDTA 0,05 M pH 5, waktu transpor 1 jam, waktu kesetimbangan 15 menit dan kecepatan pengadukan 340 rpm



**Gambar 3.** Pengaruh konsentrasi ditizon dalam fasa membran terhadap persentase transpor Zn(II) ke fasa penerima (-◇-) dan sisa Zn(II) dalam fasa sumber (-◆-)

Kondisi Percobaan: Fasa Sumber 6 mL Zn(II)  $3,06 \times 10^{-4}$  M pH 8,5, fasa membran 20 mL kloroform yang mengandung ditizon dengan variasi konsentrasi, fasa penerima 12 mL Na<sub>2</sub>EDTA 0,05 M pH 5, waktu transpor 1 jam, waktu kesetimbangan 15 menit dan kecepatan pengadukan 340 rpm.



**Gambar 4.** Pengaruh konsentrasi  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  fasa penerima terhadap persentase transpor  $\text{Zn(II)}$  ke fasa penerima (-◇-) dan sisa  $\text{Zn(II)}$  dalam fasa sumber (-◆-)

Kondisi Percobaan: Fasa Sumber 6 mL  $\text{Zn(II)}$   $3,06 \times 10^{-4}$  M, pH 8,5, fasa membran 20 mL kloroform yang mengandung ditizon  $1,75 \times 10^{-5}$  M, fasa penerima 12 mL  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  0,05 M pH 5, waktu transpor 1 jam, waktu kesetimbangan 15 menit dan kecepatan pengadukan 340 rpm.

#### Pengaruh pH $\text{Na}_2\text{EDTA}$ Fasa Penerima

Pengaturan pH  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  pada fasa penerima dilakukan dengan menambahkan  $\text{NaOH}$  0,01 M. pH  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  pada fasa penerima yang optimum adalah pH 6 (Gambar 5). Sifat dari  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  yang sedikit larut pada pH rendah dan semakin besarnya pH di fasa penerima akan mempengaruhi proses pembentukan dan disosiasi kompleks pada kedua antar muka fasa membran mengakibatkan persentase  $\text{Zn(II)}$  yang ditranspor ke fasa penerima semakin rendah.

#### Pengaruh Waktu Transpor

Waktu transpor ditentukan dari lamanya pengadukan untuk mentranspor  $\text{Zn(II)}$  dari fasa sumber ke fasa penerima dan lama pengadukan ini sangat dipengaruhi interaksi antar molekul dalam mempercepat terjadinya proses transpor<sup>[1]</sup>. Pada Gambar 6 terlihat bahwa waktu transpor optimum untuk transpor  $\text{Zn(II)}$  adalah 3 jam dengan kecepatan pengadukan 340 rpm dengan persentase transpor  $\text{Zn(II)}$  ke fasa penerima mencapai 93% sedangkan yang tersisa di fasa sumber tidak terdeteksi. Pada waktu besar dari 3 jam, jumlah  $\text{Zn(II)}$  yang

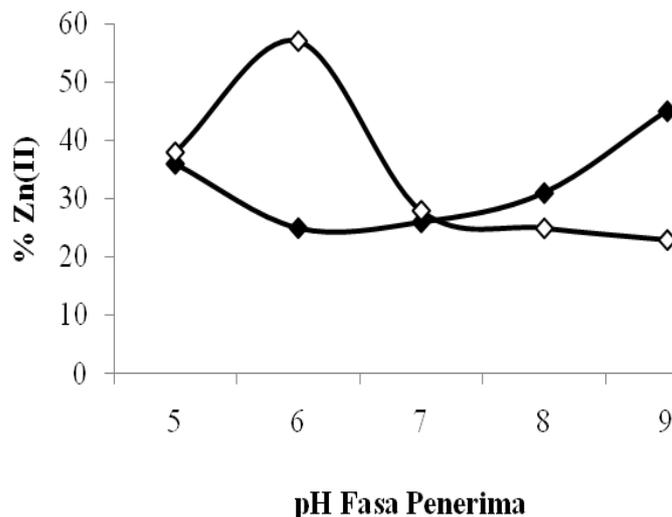
tertranspor tidak lagi mengalami perubahan atau konstan.

#### KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa transpor  $\text{Zn(II)}$  dengan memakai ditizon sebagai zat pembawa dapat dilakukan melalui teknik membran cair fasa ruah. Kondisi optimum dari metoda transpor  $\text{Zn(II)}$   $3,06 \times 10^{-4}$  M antar fasa adalah pH fasa sumber 8,5, konsentrasi ditizon dalam fasa membran  $1,75 \times 10^{-5}$  M, konsentrasi  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  dalam fasa penerima 0,06 M pada pH 6 dan lama pengadukan 3 jam. Pada kondisi ini didapatkan persentase transpor  $\text{Zn(II)}$  ke fasa penerima 93% dan persentase  $\text{Zn(II)}$  sisa di fasa sumber tidak terdeteksi.

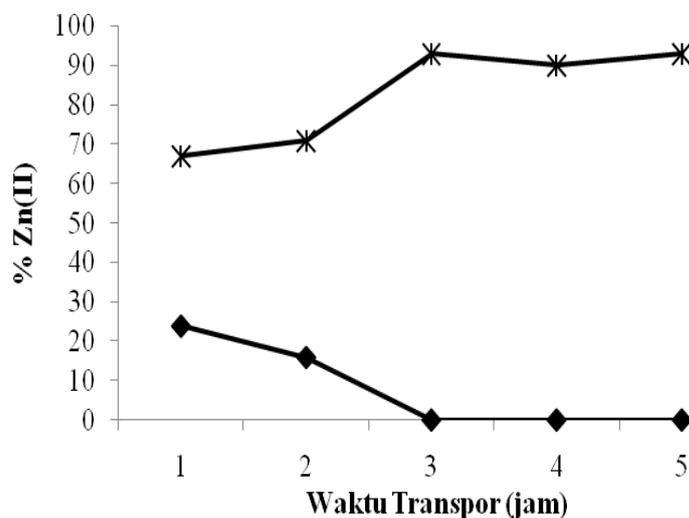
#### UCAPAN TERIMA KASIH

Kepada DANA DIPA Penelitian Dosen Muda, 2009, Universitas Andalas Padang, atas bantuan dana untuk terlaksananya penelitian ini.



**Gambar 5 .** Pengaruh pH fasa penerima terhadap persentase transpor Zn(II) ke fasa penerima (-◇-) dan sisa Zn(II) dalam fasa sumber (-◆-)

Kondisi Percobaan: Fasa Sumber 6 mL Zn(II)  $3,06 \times 10^{-4}$  M, pH 8,5, fasa membran 20 mL kloroform yang mengandung ditizon  $1,75 \times 10^{-5}$  M, fasa penerima 12 mL Na<sub>2</sub>EDTA 0,06 M pada variasi pH, waktu transpor 1 jam, waktu kesetimbangan 15 menit dan kecepatan pengadukan 340 rpm.



**Gambar 6 .** Pengaruh waktu transpor terhadap persentase transpor Zn(II) ke fasa penerima (-\*-), dan sisa Zn(II) dalam fasa sumber (-◆-)

Kondisi Percobaan: Fasa Sumber 6 mL Zn(II)  $3,06 \times 10^{-4}$  M pH 8,5, fasa membran 20 mL kloroform yang mengandung ditizon  $1,75 \times 10^{-5}$  M, fasa penerima 12 mL Na<sub>2</sub>EDTA 0,06 M pH 6, variasi waktu transpor, waktu kesetimbangan 15 menit dan kecepatan pengadukan 340 rpm.

#### DAFTAR KEPUSTAKAAN

1. A. G Hamza, A. B. Farag and F. M. Al Nowaiser, Detection, quantitative collection and semiquantitative determination of bismuth(III) and Zinc(II) in aqueous media using polyurethane foam treated with dithizone, *Anal. Sci.*, 6: 889-892, (1990).
2. A. R. Fakhari, A. Rajabi and M. Shamsipur, Selective uphill Zn(II) transport via a bulk liquid membrane using an azacrown ether carrier. *Sep. and Purif. Tech.*, 50: 77-81, (2006).

3. A. Nezhadali, M, Hakimi and M. Heydari, Competitive bulk liquid membrane transport and extraction of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Mn(II) cations using 5-methyle-4[thiophen-2-yl-methylen-amino]-3-thio-oxo-1,2,4-triazol-5-one and phtalic dicarboxaldehyde, *E-Journal of Chem.*, 5:(1) 52-57, (2008).
4. A. I. Vogel, *Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik*, terjemahan: A. Handyana dan L.Setiyono, 4, EGC, Jakarta, 1994.
5. I. M Coelhoso, J. P Crespo, Carrondo, Kinetics of liquid membrane extraction in system with variable distribution coefficient, *J. membr. Sci.*, 127: 141-152, (1997).
6. A. Cotton, and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry a Chompherensive Text*, London. Interscience Publisher, 604-893, (1966).
7. Rizal, *Pengaruh pH Terhadap Ekstraksi Pembentukan Kompleks Zn-Dithizonat dalam Pelarut Khloroform dan Karbon Tetraklorida*, Tesis Pascasarjana Kimia ITB, 1984,.1-31,
8. H. Medina, J. Bullon, Ontiversoa and Chacon, Zink separation of aqueous solution using emulsion liquid membranes, the pH influence, *Rev. Fac .Ing. UCV*, 20:(3), (2005).
9. C. Molina, L. Arenas, Victoria, and J.A Ibanez, Characterization of membrane system: complex character of the permeability from an electrical model, *J. Phys. Chem.*, 101: 10323-10331, (1997).
10. M. Ulewicz and W. Walkowiak, Separation of zinc and cadmium ions from sulfate solutions by ion flotation and transport through liquid membranes, *Phychochem. Prob. Of Mineral Process*, 37: 77-86, (2003).
11. M. Mulder, *Basic Principle of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher, Dordrencht, 1991, 244 -259.
12. O. N. Tetra, A. Alif, H. Aziz dan Emriadi, Transpor ion tembaga (II) melalui membran cair fasa ruah, *J. Ris. Kim.*, 1: (1), (2007)
13. O. N. Tetra, Zaharasmai dan Refinel, Penambahan asam oleat terhadap sistem transpor Cu(II) dengan zat pembawa oksin melalui teknik membran cair fasa ruah, *J. Ris. Kim.*, 2:(1) (2008)
14. Refinel, Zaharasmai dan R. Amelia, Optimalisasi transpor ion Zn(II) dengan zat pembawa oksin melalui teknik membran cair fasa ruah, *J. Menara*, 1:(5), 23-34, (2005)
15. A. B. Richard, *Chemical separation with liquid membrane*, acs symposium 642. American Chemical Society. Washington DC, 1996, 1-202.
16. A. Savafi, and Shams, Selective and efficient transport of Hg (II) through bulk liquid membrane using methyl red as carrier, *J. Memb.Sci.*, 135: 173-177, (1998)
17. Uglea, C. V, and M. Croitoru, Transport of amino acid through liquid membranes III the alkaline ion role, *J. Membr. Sci.*, 133: 127-131, (1997).