KINETIKA DAN MEKANISME SISTEM TRANSPOR Cd(II) ANTAR FASA MELALUI TEKNIK MEMBRAN CAIR FASA RUAH DENGAN OKSIN SEBAGAI ZAT PEMBAWA

Zaharasmi Kahar, Djufri Mustafa dan Wiwit
Laboratorium Kimia Fisika Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas

ABSTRACT

The transport and separation of Cd(II) through bulk liquid membrane technique had been investigated and optimised. Cd(II) was transported through a liquid membrane of chloroform solution containing oxine as mobile carrier and received by EDTA in stripping phase. In compliance with optimum condition, the flux of Cd(II) crossing the membrane was studied, and applied further into a model of the transport system and kinetics mechanism. Concentration of Cd(II) in feed and stripping phases were experimentally determined, and monitored by the atomic absorption spectrophotometer at λ_{maks} 228.8 nm. The model curve of time dependence of Cd(II) reduced concentrations in the feed, membrane and stripping phases show good agreement and characterized as a transport system for Cd(II) interphase involved two consecutive irreversible first order reactions. The rate constant of transport at temperature 28°C are k_1 0.0416 minutes^{-1}, k_2 0.0354 minutes^{-1} and activation energy 32.96 kJ mol^{-1}

PENDAHULUAN

Penggunaan membran cair fasa ruah pada teknik pemisahan dan pemurnian ion-ion logam dalam campuran merupakan suatu metoda yang sangat sederhana dan mempunyai keselektifan dan efisiensi yang tinggi. Laporan dalam literatur banyak membicarakan tentang kemungkinan penggunaan teknologi membran cair ini untuk perlakuan limbah, kontaminasi lingkungan dan rekoveri logam dari larutan sisa yang disebabkan oleh peluruhan biji atau dari sumber air lainnya[1,2,3]. Teknologi ini mengkombinasikan ekstraksi pelarut dan proses "stripping" dalam suatu perpaduan yang sangat menarik dalam perlakuan terhadap larutan yang konsentrasi logamnya rendah.

Ion logam dipisahkan atau dimurnikan dari campurannya dengan mentranspornya dari fasa sumber tempat keberadaan ion tersebut, masuk ke fasa membran dan kemudian diteruskan ke fasa penerima. Membran merupakan material cair berupa pelarut organik yang dimodifikasi bersifat semipermiabel dengan menambahkan suatu zat pembawa tertentu dimana melalui proses komsumsi energi rendah dan dengan modifikasi yang sederhana diperoleh bentuk membran yang efektif digunakan baik pada teknik pemisahan maupun pemurnian[1,4].

Pemakaian oksin sebagai zat pembawa melalui teknik membran cair fasa ruah untuk teknik pemisahan logam transisi telah mulai dikenalkan[5,6,7,8,9]. Oksin dilarutkan dalam kloroform dan difungsikan sebagai membran tempat terjadinya proses transpor suatu ion Penelitian tersebut sudah berhasil mendapatkan kondisi optimum sistem transpor dari beberapa logam transisi dan pengujian keselektifan sistem transpor tersebut[7,9,10]. Sejauh mana percobaan yang mengarah untuk meneliti bentuk model kinetika transpor ion logam tersebut antar fasa belum dipublikasikan. Disini akan dibicarakan model kinetika dari transpor Cd(II) pada kondisi optimumnya dimana pada kondisi ini Cd(II) dapat ditranspor ke fasa penerima 93,25%[7]. Untuk itu dalam meneliti model kinetikanya dilakukan rangkaian penelitian terhadap keberlangsungan sistem transpor ion ini apakah terjadi secara kontinu dan irreversibel dari fasa sumber ke fasa penerima. Melalui percobaan, keberlangsungan sistem transpor tersebut dapat ditentukan dari perubahan konsentrasi Cd(II) yang tersisa dalam fasa sumber dan yang ditranspor per waktu ke fasa penerima yang dapat dideteksi dengan spektrofotometer serapan atom. Dengan memakai perhitungan dasar kinetika, proses

transpor dapat dihitung langsung dengan menggunakan rumus :

$Rs = Cs/Cs_o$ $Rm = Cm/Cs_o$ $Rp = Cp\ Cs_o$

Cs_o konsentrasi Cd(II) awal dalam fasa sumber saat t = 0, Cs konsentrasi Cd(II) sisa di fasa sumber saat t = t, Cm konsentrasi M(II) dalam fasa membran dan Cp konsentrasi M(II) yang tertranspor ke fasa penerima dimana penggambaran perubahan perbandingan konsentrasi Cd(II) setiap waktu transpor dalam fasa sumber (Rs), membran (Rm) dan penerima (Rp) dapat dinyatakan sebagai :

$$Rs + Rm + Rp = 1$$

Pada dasarnya bila proses transpor berjalan optimal kecepatan transpor dapat dinyatakan berdasarkan skema kinetika[10].

$$Cd(H_2O)_4^{2+}(f.s) \xrightarrow{k_1} Cd(Cx)_2(f.m) \xrightarrow{k_2} Cd(II)\ (f.p)$$

dimana f.s, f.m dan f.p adalah fasa sumber, fasa membran dan fasa penerima. Model skema kinetik ini cendrung menunjukan bahwa transpor ion Cd (II) akan mengikuti hukum kinetika reaksi konsekutif irreversible orde 1 dimana data percobaan sistem transpor Cd(II) ini akan mengalami penurunan Rs secara mono eksponensial terhadap waktu, dan Rp secara monoton meningkat dengan bentuk kurva sigmoid sedangkan Rm berada dalam suatu keadaan maksimum pada titik tertentu . Skema kinetika reaksi di atas akan memenuhi persamaan di bawah ini :

$$\frac{dRs}{dt} = -k_1 Rs = Js \qquad (1)$$

$$\frac{dRm}{dt} = k_1 Rs - k_2 Rm \qquad (2)$$

$$\frac{dRp}{dt} = k_2 Rm = Jp \qquad (3)$$

dimana J adalah kecepatan pengaliran (fluks) dan k_1 dan k_2 adalah konstanta kecepatan orde pertama yang masuk ke dalam membran dan ke luar dari membran. Bila $k_1 \neq k_2$ maka k_1 dan k_2 dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan (4), (5) dan (6) yang merupakan hasil integrasi dari persamaan (1), (2) dan (3) yaitu :

$$Rs = \exp(-k_1 t) \qquad (4)$$

$$Rm = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[\exp(k_1 t) - \exp(k_2 t)\right] \qquad (5)$$

$$Rp = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1}\begin{bmatrix} k_2 \exp(-k_1 t) \\ -k_1 \exp(-k_2 t) \end{bmatrix} \qquad (6)$$

Besarnya energi aktivasi Ea dari proses transpor Cd(II) ini dapat diperoleh dari plot grafik ln k vs 1/T dari hukum Arrhenius :

$$k = A\exp(-Ea/RT) \qquad (7)$$

dimana k konstanta kecepatan transpor, A faktor Arrhenius atau faktor pre-eksponensial, Ea energi aktivasi, R tetapan gas dengan nilai 8,314 J/mol K dan T suhu (K). Dari rumus ini juga dapat dilihat bahwa kecepatan transpor Cd(II) dari fasa sumber ke fasa membran dan dari fasa membran ke fasa penerima meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur.

METODOLOGI

Alat dan Bahan

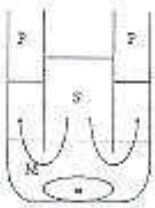
Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu : Spektrofotometer serapan atom model-4 (London, Inggris), sel membran cair fasa ruah, stop watch, pengaduk magnetik, sanwa digital tachnometer model ISE – 100 untuk mengukur kecepatan pengadukan, pHmeter 420 A, mantel termostat, termometer dan alat-alat gelas lainnya. Bahan yang digunakan umumnya spesifikasi p.a antara lain, kloroform, oksin (C_9H_7ON), $CdCl_2.H_2O$, NaCl, HCl, KI, NA_2EDTA, dan untuk pengatur pH dipakai bufer asetat.

Prosedur Kerja

Pelaksanaan percobaan pengukuran kinetika sistem transpor Cd(II) antar fasa melalui teknik membran cair fasa ruah dilakukan dalam sel seperti Gambar 1. Ke dalam beker gelas 50 mL (diameter dalam 3,66 cm) dimasukkan larutan oksin 0,15 M dalam 30 mL kloroform sebagai

ISSN : 1978-628X

fasa membran. Kemudian ke dalam larutan tersebut dicelupkan sebuah tabung kaca kecil (diameter dalam 2,17 cm) dan di pipetkan 6 mL fasa sumber larutan ion Cd(II) 1,78 x 10^{-4} M (20 ppm) dengan pH 6. Diluar tabung gelas ditambahkan 12 mL fasa penerima Na_2EDTA 0.05 M pH 7. Teknis operasi dilakukan melalui pengadukan dengan magnetik stirer, batang magnitnya dilapisi teflon ukuran 20 x 7 mm pada kecepatan 300 rpm selang waktu 15, 35, 60, 60, 90, 125 dan seterusnya sampai 165 menit.



S = fasa sumber yang berisi ion logam
M = fasa membran dengan zat pembawa
P = fasa penerima berisi pengompleks dengan dengan kestabilan yang lebih tinggi
m = magnetik stirer

Gambar 1. Model percobaan transpor ion logam melalui teknik membran cair fasa

Setelah masing-masing didiamkan selama 35 menit fasa penerima dan fasa sumber diukur konsentrasi Cd(II) yang terkandung di dalamnya dengan spektrofotometer serapan atom. Untuk memperoleh energi aktivasi dari proses transpor, percobaan yang sama dilakukan pada variasi suhu 10, 16, 22 dan 28°C .

HASIL DAN DISKUSI

Kinetika dan Mekanisme Sistem Transpor Cd(II) Melalui Teknik Membran Cair Fasa Ruah

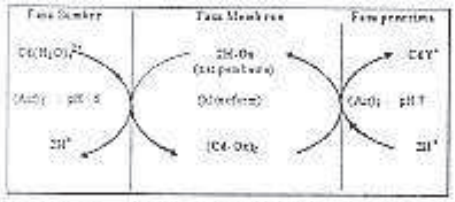
Diagram mekanisme transpor Cd(II) antarfasa yang berlangsung melalui teknik ini dapat disusun seperti Gambar 2. Melalui diagram ini sistem transpor yang terjadi dalam teknik membran cair fasa ruah dapat diprediksi.

Reaksi awal Cd(II) dalam fasa air ditranspor dari fasa sumber ke fasa membran membentuk kompleks dengan zat pembawa oksin (H-Ox). Proses ini berlangsung dengan bantuan pengadukan magnit dan penyusunan sistem alir berdasarkan urutan kekuatan kestabilan kompleks antar fasa.

$$Cd(H_2O)_4^{2+}{}_{(f.c)} + 2(H\text{-}Ox)_{(f.m)} \rightleftharpoons Cd(Ox)_{2(f.m)} + 2H^+_{(f.c)}$$

Ion hidrogen yang diproduksi oleh reaksi di atas berasal dari oksin masuk kembali ke fasa sumber, sedangkan ion Cd(II) dengan oksin membentuk kompleks yang tidak bermuatan masuk ke dalam fasa membran. Di permukaan membran dengan fasa penerima terjadi reaksi dekompleksasi dan kemudian Cd(II) ditranspor ke fasa penerima membentuk kompleks CdY^{2-} yang stabil.dengan Na_2EDTA atau H_2Y^{2-}.

$$Cd(Ox)_{2(f.m)} \longrightarrow Cd(II)_{(antarfasa)} + 2Ox^-_{(antarfasa)}$$
$$Cd(II)_{(antarfasa)} + H_2Y^{2-}_{(f.p)} \longrightarrow CdY^{2-}_{(f.p)} + 2H^+_{(f.p)}$$



Gambar 2. Diagram mekanisme transpor ion logam dengan zat pembawa oksin melalui teknik membran cair fasa ruah

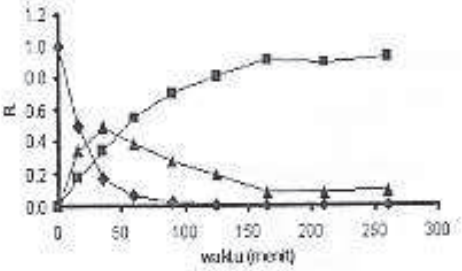
Dari reaksi Cd(II) dengan H_2Y^{2-} dapat dilihat ion hidrogen kembali diproduksi dalam fasa penerima dan akan bereaksi dengan Ox' membentuk molekul oksin yang tidak bermuatan untuk kembali masuk ke dalam membran.

$$2H^+_{(f.p)} + 2Ox^-_{(antarfasa)} \longrightarrow 2(H\text{-}Ox)_{(f.m)}$$

Proses dekompleksasi $Cd(Ox)_2$, kompleksasi Cd(II) dengan H_2Y^{2-} dan penangkapan ion hidrogen oleh Ox' terjadi secara kontinu dan merupakan karakteristik dari teknik pemisahan membran cair fasa ruah dengan zat pembawa[4]. Tidak terdapat perubahan pH saat pengukuran pada fasa sumber dan penerima karena pertukaran H^+ terjadi seimbang. Meskipun bentuk reaksi proses transpor terjadi seperti bertahap, pada kenyataannya tidak demikian. Transpor ion logam ke fasa penerima untuk kondisi di atas berjalan secara kontinu dan satu arah. Keadaan ini dibuktikan dari data percobaan perbandingan perubahan konsentrasi Cd (II) pada ketiga fasa per waktu

(R), sehingga dapat dideteksi persamaan kinetikanya.

Grafik yang diperoleh dari data percobaan tersebut menunjukkan, sistem transpor Cd(II) antar fasa memenuhi hukum kinetika reaksi konsekutif irreversibel orde pertama dimana kecepatan transpor diikuti dengan penurunan Rs secara monoeksponensial terhadap waktu dan Rp akan meningkat dengan bentuk kurva sigmoid sedangkan Rm berada dalam keadaan maksimum pada suatu titik tertentu (Gambar 3).

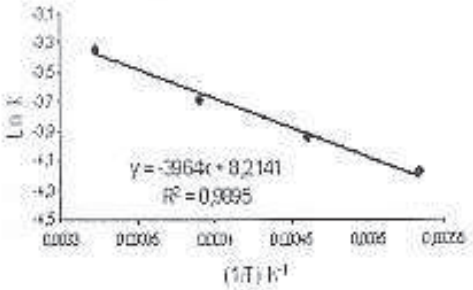


Gambar 3. Perubahan perbandingan konsentrasi Cd(II) pada kondisi optimum di fasa sumber —♦—(Rs), membran—▲— (Rm) dan fasa penerima—■— (Rp) terhadap periode waktu transpor.

Kondisi percobaan: fasa sumber 6 mL Cd(II) 1,78 x 10^{-4} M, pH 6, fasa membran merupakan 30 mL kloroform yang mengandung oksin 0,15 M, fasa penerima 12 mL NA_2EDTA 0,05 M pH 7, waktu kesetimbangan 15 menit.

Bentuk kurva bi-eksponensial dari Rm mengambarkan kecepatan transpor Cd(II) masuk ke dalam membran lebih cepat bila dibandingkan dengan keluar membran. Hal ini diperjelas dari nilai k_1 yang dihitung dari persamaan (4) dan k_2 dari persamaan (5) didapatkan nilai k_1 dan k_2 masing-masing 0,0416 dan 0,0354 menit $^{-1}$.

Pengaruh suhu terhadap sistem transpor Cd(II) dapat dilihat pada Gambar 4. Sistem transpor akan bertambah cepat dengan kenaikan suhu. Hal ini disebabkan akibat kenaikan temperatur terjadi peningkatan energi kinetik pada partikel yang mempercepat proses difusi sehingga meningkatkan transpor Cd(II) ke fasa penerima. Melalui kemiringan grafik pers Arrhenius ln k vs 1/T diperoleh nilai energi aktivasi transpor Cd(II) dari fasa sumber ke fasa penerima melalui membran cair kloroform dengan zat pembawa oksin adalah 32,96 kJ mol^{-1}. Bagaimanapun juga berdasarkan literatur hanya sedikit informasi tentang energi aktivasi (Ea) dari transpor ion logam melalui membran.



Gambar 4. plot Arrhenius ln k vs 1/T

KESIMPULAN

Kinetika dan mekanisme sistem transpor Cd(II) antar fasa melalui teknik membran cair fasa ruah dengan oksin sebagai zat pembawa dapat ditentukan dari data-data percobaan persentase transpor Cu(II) sistem transpor itu sendiri per waktu dan dari interaksi reaksi yang terjadi antar fasa sumber dengan membran dan fasa membran dengan fasa penerima. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sistem transpor Cd(II) antar fasa, memenuhi hukum kinetika reaksi konsekutif irreversibel orde pertama dengan nilai k_1 0,0416 menit^{-1}, k_2 0,0354 menit^{-1} pada suhu 28°C dan energi aktivasi Ea 32,96 kJ mol^{-1}.

DAFTAR PUSTAKA

1. Farhadi, K., and Shamsipur, M., 2005, Separation Study of Cadmium as CdI_4^{2-} Through a Bulk Liquid Membrane Containing Ketoconazole and Oleaic Acid, *Anal Sci.*, 21: 501-505.
2. Leon, G.,2004, Facilitated Transport of Cobalt Through Bulk Liquid Membranes Containing Diethylhexyl Phosphoric Acid, *Desalination.*, 162: 211-215.
3. Leon, G., de los Santos, R., Guzmin, M.A., 2004 Reduction of Sodium and Chloride Ion Content in Aqueous Solution by Bulk

ISSN : 1978-628X

Liquid Membranes: Kinetic Approach, *J. Membr. Sci.*, 168: 271-275.

4. Mulder, M., 1991, Basic Principle of Membrane Technology, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 244 – 259.
5. Zaharasmi, K., 2001, Transpor Co(II) antar fasa (air-kloroform-air) melalui teknik membran cair fasa ruah, *Jurnal Kimia Andalas.*, 7(2): 71-79.
6. Zaharasmi, K., 2002, Mempelajari peranan oksin sebagai zat pembawa Co(II) antar fasa (air-kloroform-air) melalui teknik membran cair fasa ruah, *Jurnal Kimia Andalas.*, 8(2): 29-33.
7. Zaharasmi, K., 2005, Mempelajari Transpor Cd(II) Antar Fasa Untuk Teknik Pemisahan Melalui Membran Cair Fasa Ruah Dengan Menggunakan Oksin Sebagai Zat Pembawa, Laporan Penelitian Projeck Due Like Research Grant Jurusan Kimia FMIPA Unand, 1-20.
8. Refinel, Zaharasmi, K., dan Resa Amelia, 2005, Optimalisasi transpor ion Zn(II) dengan zat pembawa oksin melalui teknik membran cair fasa ruah, *Jurnal Menara.*, 1(5): 23-34.
9. Pelita, E., 2001, Permiasi Ni (II) Melalui Membran Cair fasa Ruah Dengan Menggunakan Oksin Sebagai Pembawa, Internasional Symposium, Department of Chemistry, Unand, Indonesia, 16-17.
10. Zaharasmi,K., Admin Alif, Hermansyah, A., dan Emriadi, 2002, Pengaruh ion Fe(III), Ni(II), Cu(II) terhadap transpor Co(II) antar fasa (air-kloroform-air) melalui teknik membran cair fasa ruah, *Jurnal Kimia Andalas.*, 8(1): 29-33.