

repository.ub.ac.id

Pengaruh *Carrier* Tri Oktil Amin (TOA) dan Tri Oktil Metil Amonium Klorida (TOMAC) serta Konsentrasinya pada Fasa Membran terhadap Transpor Ion Tiosianat Melalui *Polymer Inclusion Membran* (PIM) Menggunakan Pemlastis DOP

SKRIPSI

Oleh :

Ayu Maharani

155090201111002



JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018

UNIVERSITAS
BRAWIJAYA

repository.ub.ac.id

Pengaruh *Carrier* Tri Oktil Amin (TOA) dan Tri Oktil Metil Amonium Klorida (TOMAC) serta Konsentrasinya pada Fasa Membran terhadap Transpor Ion Tiosianat Melalui *Polymer Inclusion Membran* (PIM) Menggunakan Pemlastis DOP

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar

Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Oleh :

Ayu Maharani

155090201111002



JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

Pengaruh *Carrier* Tri Oktil Amin (TOA) dan Tri Oktil Metil Amonium Klorida (TOMAC) serta Konsentrasinya pada Fasa Membran terhadap Transpor Ion Tiosianat Melalui *Polymer Inclusion Membran* (PIM) Menggunakan Pemlastis DOP

oleh:

AYU MAHARANI

155090201111002

Setelah diseminarkan di depan Majelis Penguji
pada tanggal **19 DEC 2018**
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II



Barlah Rumhayati, S.Si., M.Si., Ph.D
NIP.197404292000032001



Dr. Ir. Adam Wiryawan, M.Si
NIP.195806211984031004



Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya



Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D
NIP.197310202002121001

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Ayu Maharani

NIM : 155090201111002

Jurusan : Kimia

Penulis skripsi berjudul:

Pengaruh *Carrier* Tri Oktil Amin (TOA) dan Tri Oktil Metil Amonium Klorida (TOMAC) serta Konsentrasinya pada Fasa Membran terhadap Transpor Ion Tiosianat Melalui *Polymer Inclusion Membran* (PIM) Menggunakan Pemlastis DOP

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, 19 Desember 2018

Yang menyatakan,



(Ayu Maharani)

NIM. 155090201111002

Pengaruh *Carrier* Tri Oktil Amin (TOA) dan Tri Oktil Metil Amonium Klorida (TOMAC) serta Konsentrasinya pada Fasa Membran terhadap Transpor Ion Tiosianat Melalui *Polymer Inclusion Membran* (PIM) Menggunakan Pemlastis DOP

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pengaruh *carrier* serta konsentrasinya pada fase membran terhadap efektivitas transpor ion tiosianat melalui PIM menggunakan pemlastis DOP. PIM dibuat dengan mencampurkan PVC (polivinil klorida) sebagai polimer dasar, *carrier*, dan DOP sebagai pemlastis dalam pelarut THF (tetrahydrofuran) dengan berat total 300 mg. *Carrier* yang dipelajari adalah TOMAC (*Tri Octyl Methyl Ammonium Chloride*) dan TOA (*Tri Octyl Amine*). Konsentrasi *carrier* divariasi 10, 15, 20 dan 25 % (w/w). Transpor ion tiosianat diuji dengan menggunakan sel difusi. Kompartemen fase umpan diisi dengan 100 mL larutan tiosianat 50 mg/L, dan kompartemen fasa penerima diisi dengan 100 mL NaCl 1,0 M untuk mempelajari transpor ion tiosianat melalui PIM TOMAC. Sementara, kompartemen fasa umpan dan fasa penerima masing-masing diisi dengan 100 mL larutan tiosianat 50 mg/L pada pH 2 dan larutan NaOH 1,0 M untuk mempelajari transpor ion tiosianat melalui PIM TOA. Kedua kompartemen diaduk selama 180 menit dengan kecepatan 150 rpm. 1 mL sampel diambil dari kedua fasa setiap 30 menit. Konsentrasi ion tiosianat dalam sampel dianalisis secara spektrofotometri sinar tampak pada Panjang gelombang 460,2 nm dengan pengompleks FeCl_3 . Hasil penelitian menunjukkan bahwa TOMAC adalah *carrier* yang efektif dalam mentranspor ion tiosianat, dengan nilai permeabilitas sebesar $4,8 \times 10^{-4} \text{ mL/min.cm}^2$, fluks sebesar $2,4 \times 10^{-2} \text{ mg/min.cm}^2$ dan efisiensi transpor 43,7 %. Konsentrasi TOMAC yang efektif adalah 25 % (w/w) dengan efisiensi transpor ion tiosianat sebesar 43,4 %.

Kata Kunci : PIM, TOA, TOMAC, tiosianat

repository.ub.ac.id

The effect of Carrier Tri Octil Amine (TOA) dan Tri Octil Methyl Ammonium Chlorida (TOMAC) and Its Concentration in Membrane Phase towards Thiocyanate Ion Transpor Through Polymer Inclusion Membran (PIM) with DOP Plasticizer

ABSTRACT

The aim of this research was to investigate the effect of carrier and its concentration in the membrane phase of PIM to the transpor efficiency of thiocyanate ion. PIM was prepared by mixing PVC as base polymer, carrier, and DOP as plasticizer in THF (tetrahydrofuran) solvent with the net weight of 300 mg. The studied carriers were TOMAC (*Tri Octyl Methyl Ammonium Chloride*) dan TOA (*Tri Octyl Amine*). Carrier concentrations were varied 10, 15, 20 dan 25 % (w/w). Tranport of thiocyanate ion was examined using a diffusion cell. The feed phase compartment was filled with 100 mL of 50 mg/L of thiocyanate solution and the stripping phase was filled with 100 mL of NaCl 1.0 M for the thiocyanate transpor study using PIM-TOMAC. Meanwhile the feed phase and the stripping phase compartments were filled by 100 mL of 50 mg/L thiocyanate solution at pH 2 and NaOH 1.0 M, respectively for thiocyanate transpor study using PIM-TOA. Both compartments were stirred for 180 menit at 150 rpm. An aliquot of 1 mL samples was taken from the both compartments every 30 minutes. The concentratrion of thiocyanate was determined using visible spectrophotometric method at wavelength of 460.2 nm with FeCl_3 as complexing agent. The results of experiment shows that TOMAC was effective carrier to taranport thiocyanate ion, with membrane permeability, flux, and transpor efficiency were $4.8 \times 10^{-4} \text{ mL/min.cm}^2$; $2,4 \times 10^{-2} \text{ mg/min.cm}^2$; 43.7 %, respectively. TOMAC at concentration of 25 % (w/w) could transpor thiocyanate ion at efficiency as much as 43.4%.

Keywords: PIM, thiocyanate, TOMAC, TOA

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT atas segala Rahmat dan Karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul *Pengaruh Carrier Tri Oktil Amin (TOA) dan Tri Oktil Metil Amonium Klorida (TOMAC) serta Konsentrasinya pada Fasa Membran terhadap Transpor Ion Tiosianat Melalui Polymer Inclusion Membran (PIM) Menggunakan Pmlastis DOP* dengan baik. Laporan Tugas Akhir ini disusun sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia di Universitas Brawijaya Malang.

Dalam penyusunan Laporan Tugas Akhir ini, penulis menyadari adanya kekurangan dan keterbatasan. Namun berkat bantuan, bimbingan serta dorongan dari semua pihak, akhirnya Laporan Tugas Akhir ini dapat diselesaikan dengan baik.

Pada kesempatan yang berbahagia ini penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Orang tua serta keluarga saya tercinta atas segala kasih sayang dan dukungan.
2. Barlah Rumhayati, S.Si.,M.Si.,Ph.D selaku dosen pembimbing I dan Dr.Ir. Adam Wiryawan, M.Si selaku dosen pembimbing II atas segala bimbingan dan bantuan dalam penyusunan skripsi.
- 3.Masruri, S.Si.,M.Si.,Ph.D selaku Ketua Jurusan Kimia yang telah menyediakan fasilitas untuk melaksanakan penelitian di seluruh laboratorium kimia.
- 4.Sahabat-sahabat yang selalu memberikan dukungan baik secara fisik dan psikis untuk menyelesaikan skripsi.
- 5.Semua pihak yang telah terlibat dalam menyelesaikan Laporan Tugas Akhir ini.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa Laporan Tugas Akhir ini masih jauh dari sempurna, untuk itu saran dan kritik yang bersifat

repository.ub.ac.id

membangun dari pembaca sangat diharapkan demi kesempurnaan penulisan pada masa yang akan datang.

Akhir kata, semoga semua sumbangan ilmu, moril maupun material dari semua pihak merupakan amal sholeh yang akan di balas oleh Allah SWT, dan semoga Laporan Tugas Akhir ini berguna bagi semua pihak yang memanfaatkan.

Malang, 2018

Penulis



DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	ii
LEMBAR PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
DAFTAR ISTILAH DAN LAMBANG	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	2
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Tiosianat	4
2.2 <i>Polymer Inclusion Membrane</i> (PIM)	5
2.2.1 Komposisi PIM	5
2.2.1.1 Polimer Dasar	5
2.2.1.2 <i>Carrier</i>	6
2.2.1.3 Pemlastis	7
2.2.2 Transpor Ion Tiosianat Melalui PIM	8
2.3 Analisis Ion Tiosianat dengan Metode Spektrofotometri Sinar Tampak	11
BAB III METODE PENELITIAN	13
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	13
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	13
3.3 Tahapan Penelitian	13
3.4 Prosedur Penelitian	14

3.4.1 Pembuatan PIM	14
3.4.1.1 Pembuatan PIM dengan Variasi <i>Carrier</i>	14
3.4.1.2 Pembuatan PIM dengan Variasi Konsentrasi <i>Carrier</i>	14
3.4.2 Pembuatan Larutan	15
3.4.2.1 Preparasi Larutan Tiosianat 50 mg/L	15
3.4.2.2 Preparasi Larutan NaCl 1 M	15
3.4.2.3 Preparasi Larutan NaOH 1 M	16
3.4.2.4 Preparasi Larutan Standar 0;1;2;3;4;5 mg/L	16
3.4.2.5 Preparasi Larutan FeCl ₃ 1 M	
3.4.3 Transpor Tiosianat Melalui PIM	16
3.4.3.1 Pengaruh <i>Carrier</i> terhadap Transport Ion Tiosianat	16
3.4.3.2 Pengaruh Konsentrasi <i>Carrier</i> terhadap Tranpor Ion Tiosianat	17
3.4.4 Penentuan Konsentrasi Tiosianat Secara Spektrofotometri Sinar Tampak	17
3.4.4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Tiosianat	17
3.4.4.2 Pembuatan Kurva Baku Standar Tiosianat	18
3.4.4.2 Penentuan Konsentrasi Ion Tiosianat	18
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	19
4.1 Transpor Ion Tiosianat Melalui PIM dengan Variasi Jenis <i>Carrier</i>	19
4.2 Transpor Ion Tiosianat Melalui PIM dengan Variasi Konsentrasi <i>Carrier</i>	24
BAB V PENUTUP	29
5.1 Kesimpulan	29
5.2 Saran	29
DAFTAR PUSTAKA	30
LAMPIRAN	34

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur Kimia Ion Tiosianat	4
Gambar 2.2 Struktur Kimia <i>Polyvinil Chloride</i>	6
Gambar 2.3 <i>Carrier</i> Tri Oktil Metil Amonium Klorida	7
Gambar 2.4 <i>Carrier</i> Tri Oktil Amin	7
Gambar 2.5 Struktur Kimia <i>Dioctyl Phtalate</i>	8
Gambar 2.6 Sel Difusi untuk Transpor Ion Tiosianat	8
Gambar 2.7 Kurva Baku Standar	12
Gambar 4.1 Perubahan Konsentrasi pada Fase Umpan dan Penerima pada PIM dengan <i>carrier</i> (a) TOMAC, (b) TOA	19
Gambar 4.2 Kinetika Laju Transpor Ion Tiosianat Melalui 2 Jenis <i>Carrier</i>	20
Gambar 4.3 Perbandingan Nilai Permeabilitas PIM dengan <i>carrier</i> TOMAC dan TOA	21
Gambar 4.4 Perbandingan Nilai Laju Fluks PIM dengan <i>Carrier</i> TOMAC dan TOA	21
Gambar 4.5 Perbandingan Nilai Efisiensi Transpor PIM dengan <i>carrier</i> TOMAC dan TOA	22
Gambar 4.6 Perubahan Konsentrasi pada Fase umpan dan Penerima pada PIM TOMAC dengan Konsentrasi (a) 10%(w/w) , (b) 15%(w/w) , (c) 20%(w/w), (d) 25%(w/w)	24
Gambar 4.7 Kinetika Laju Transpor PIM TOMAC variasi Konsentrasi	25
Gambar 4.8 Perbandingan Nilai Permeabilitas PIM dengan Variasi Konsentrasi <i>carrier</i> TOMAC	26
Gambar 4.9 Perbandingan Nilai Laju Fluks PIM dengan Variasi Konsentrasi <i>Carrier</i> TOMAC	26
Gambar 4.10 Perbandingan Nilai Laju Fluks PIM dengan Variasi Konsentrasi <i>Carrier</i> TOMAC	27

Gambar C.1 Kurva Baku Standar PIM TOA	41
Gambar C.2 Kurva Baku Standar PIM TOMAC	42



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Distribusi Spesies Tiosianat Berdasarkan pH Menurut Persamaan Henderson-Hasselbalch	10
Tabel 3.1 Variasi Jenis <i>Carrier</i> Membran PIM (massa/massa total)	14
Tabel 3.2 Variasi Konsentrasi <i>Carrier</i> Membran PIM (massa/ massa total)	15
Tabel 4.1 Waktu Kesetimbangan Transpor Ion Tiosianat pada Variasi Jenis <i>Carrier</i>	20
Tabel 4.2 Waktu Kesetimbangan Transpor Ion Tiosianat pada Variasi Konsentrasi <i>Carrier</i>	25
Tabel B.1 Pembuatan Larutan Standar Tiosianat untuk Kurva Baku Tiosianat	26
Tabel B.2 Komposisi PIM Variasi Jenis <i>Carrier</i>	37
Tabel B.3 Jumlah Bahan Penyusun PIM TOA	38
Tabel B.4 Jumlah Bahan Penyusun PIM TOMAC	38
Tabel B.5 Komposisi PIM Variasi Konsentrasi <i>Carrier</i>	39
Tabel B.6 Jumlah Bahan Penyusun PIM TOMAC 10%	39
Tabel B.7 Jumlah Bahan Penyusun PIM TOMAC 15%	39
Tabel B.8 Jumlah Bahan Penyusun PIM TOMAC 20%	39
Tabel B.9 Jumlah Bahan Penyusun PIM TOMAC 25%	40
Tabel C.1 Konsentrasi Larutan Baku dan Absorbansi ion Tiosianat pada Transpor PIM TOA	41
Tabel C.2 Konsentrasi Hasil Transpor Ion Tiosianat pada PIM TOA	42
Tabel C.3 Konsentrasi Larutan Baku dan Absorbansi ion Tiosianat pada transpor PIM TOMAC	42
Tabel C.4 Konsentrasi Hasil Transpor Ion Tiosianat pada PIM TOMAC	43
Tabel C.5 Konsentrasi Larutan Baku dan Absorbansi ion Tiosianat pada transpor PIM TOMAC	43
Tabel C.6 Konsentrasi Hasil Transpor Ion Tiosianat PIM TOMAC 10%	44

Tabel C.7 Konsentrasi Hasil Transpor Ion Tiosianat PIM TOMAC 15%	44
Tabel C.8 Konsentrasi Hasil Transpor Ion Tiosianat PIM TOMAC 20%	44
Tabel C.9 Konsentrasi Hasil Transpor Ion Tiosianat PIM TOMAC 20%	45



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A. Diagram Alir Penelitian	34
Lampiran B. Perhitungan dan Pembuatan Larutan	35
B.1 Pembuatan Larutan Tiosianat	35
B.1.1 Pembuatan Larutan Induk Tiosianat 50 mg/L	35
B.1.2 Pembuatan Larutan Standar Tiosianat Berbagai Konsentrasi	35
B.2 Pembuatan Larutan NaCl 1 M	36
B.3 Pembuatan Larutan NaOH 1 M	36
B.4 Pembuatan Larutan FeCl ₃ 1 M	37
B.5 Pembuatan PIM	37
B.5.1 Pembuatan PIM Variasi Jenis <i>Carrier</i>	37
B.5.1.1 PIM dengan <i>Carrier</i> TOA	38
B.5.1.2 PIM dengan <i>Carrier</i> TOMAC	38
B.5.2 Pembuatan PIM Variasi Konsentrasi <i>carrier</i>	39
B.5.2.1 PIM dengan <i>Carrier</i> TOMAC 10% (w/w)	39
B.5.2.2 PIM dengan <i>Carrier</i> TOMAC 15% (w/w)	39
B.5.2.3 PIM dengan <i>Carrier</i> TOMAC 20% (w/w)	40
B.5.2.4 PIM dengan <i>Carrier</i> TOMAC 25% (w/w)	40
Lampiran C. Data Hasil Penelitian	41
C.1 Konsentrasi Ion Tiosianat pada Fase umpan dan Fase Penerima Variasi Jenis <i>Carrier</i>	41
C.2 Konsentrasi Ion Tiosianat pada Fase umpan dan Fase Penerima Variasi Konsentrasi	45
Lampiran D. Perhitungan Data	45
D.1 Permeabilitas Membran PIM dengan Variasi Jenis <i>Carrier</i>	45
D.2 Permeabilitas Membran PIM dengan Variasi Konsentrasi <i>Carrier</i>	45
D.3 Laju Fluks Membran PIM dengan Variasi Jenis <i>Carrier</i>	46
D.4 Laju Fluks Membran PIM dengan Variasi Konsentrasi <i>Carrier</i>	46

D.5 Efisiensi Transpor Membran PIM dengan Variasi Jenis <i>Carrier</i>	46
D.6 Efisiensi Transpor Membran PIM dengan Variasi Konsentrasi <i>Carrier</i>	46



DAFTAR ISTILAH DAN LAMBANG

Simbol/singkatan	Keterangan
PIM	<i>Polymer Inclusion Membrane</i>
TOA	<i>Tri Octyl Amine</i>
TOMAC	<i>Tri Octyl Methyl Ammonium Chloride</i>
DOP	<i>Diocetyl Phtalate</i>
PVA	<i>Polyvynil Chloride</i>
CTA	<i>Cellulose Tri Acetate</i>
n	Bilangan koordinasi
org	Fase Organik
ET	Efisiensi Transpor
J_0	fluks awal
$[C]_t$	Konsentrasi kesetimbangan sampel di fase penerima
$[C]_0$	konsentrasi sampel ketika $t=0$
P	permeabilitas membran
A	Luas membran
K	Konstanta laju transpor
THF	<i>Tetra Hydro Furan</i>
V	volume
A	Absorbansi
a	Absorptivitas
b	Lebar kuvet
C	Konsentrasi sampel



BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Tiosianat merupakan limbah yang dihasilkan dari proses pelindian emas. Tiosianat merupakan media cair yang digunakan untuk mengekstraksi emas. Ion tiosianat akan membentuk kompleks dengan Au(I) dan Au (III) [1]. Tiosianat dapat membahayakan lingkungan serta makhluk hidup apabila konsentrasi ion tiosianat melebihi ambang batas. Ambang batas kadar tiosianat pada air minum yang telah ditetapkan oleh WHO adalah 100 ppm atau setara dengan $1,722 \times 10^{-3}$ M . Dalam lingkungan perairan, tiosianat dapat menyebabkan *sudden death syndrome* bagi ikan, penyebab stres dan menguatkan efek persenyawaan kimia dalam tubuh ikan dalam waktu yang lama. Dalam tubuh manusia, konsentrasi tiosianat berlebih dapat menghambat sekresi hormon tiroid. Tiosianat akan menempati sisi aktif enzim sehingga I⁻ tidak dapat berinteraksi dengan hormon tiroid. Akibatnya, orang dengan konsentrasi tiosianat berlebih di dalam tubuhnya dapat mengidap Gangguan Akibat Kekurangan Iodium atau dapat disebut dengan GAKI. Penderita GAKI dapat mengalami pembesaran kelenjar gondok, keterbelakangan pertumbuhan jasmani dan mental juga ketenisme. Selain itu tiosianat dengan konsentrasi berlebih akan menyebabkan selera makan turun, mual, lemah, penakutan fungsi sumsum tulang dan kematian [2].

Beberapa penelitian mengenai metode penyisihan tiosianat telah diupayakan. Salah satunya adalah metode ekstraksi pelarut. Metode ini menggunakan garam amonium kuarterner sebagai ekstraktan. Akan tetapi metode ini sedikit beresiko karena menggunakan pelarut dari bahan-bahan yang volatil dan mudah terbakar dalam jumlah banyak [3]. Metode alternatif yang lain adalah menggunakan agen mikroba pengoksidasi. Namun metode ini sangat kompleks dan sangat mahal karena mikroba yang digunakan membutuhkan kondisi optimal agar dapat bekerja secara maksimal [4].

Polymer Inclusion Membran (PIM) merupakan teknologi pemisahan yang beberapa tahun terakhir dikembangkan untuk

ekstraksi ion menggunakan prinsip ekstraksi pelarut berbasis membran cair. PIM terbuat dari polimer dasar, pemlastis dan *carrier* (ekstraktan) [5]. Keuntungan menggunakan PIM yaitu memiliki kestabilan, efektivitas, selektivitas, efisiensi dan ketahanan yang tinggi [9].

Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan upaya pengembangan PIM yang sesuai untuk pemisahan tiosianat. Penelitian tersebut berupa pengujian pengaruh jenis anion pada fasa penerima pada transpor ion tiosianat melalui PIM menggunakan pemlastis DOP 10% (w/w), polimer dasar PVC 70% (w/w) dan *carrier* TOMAC 20% (w/w) yang dilarutkan dengan pelarut *Tetrahydrofuran* (THF). Jenis anion yang diuji yaitu nitrat, natrium klorida dan natrium sulfat. Membran dengan kinerja baik yaitu PIM yang menggunakan larutan natrium klorida sebagai fasa penerima dengan nilai permeabilitas membran sebesar $1,269 \times 10^{-3}$ mL/min.cm², fluks awal $6,35 \times 10^{-2}$ mg/min.cm² dan nilai efisiensi transpor 55,3%[7].

Kinerja membran dipengaruhi oleh jenis *carrier* yang digunakan. Ekstraktan (*carrier*) merupakan reagen spesifik yang dapat bereaksi dengan spesies target. *Carrier* yang tepat akan mempengaruhi efektivitas membran [8]. Efektivitas membran ditentukan oleh beberapa parameter yaitu permeabilitas, fluks dan efisiensi transpor. Pada penelitian ini digunakan *carrier* jenis basa yaitu Tri Oktil Amin (TOA) dan Tri Oktil Metil Amonium Korida (TOMAC). Kedua *carrier* tersebut memiliki mekanisme transpor ion yang berbeda. Mekanisme transpor ion yang terjadi pada PIM yang menggunakan *carrier* TOMAC adalah pertukaran ion sedangkan pada *carrier* TOA mekanisme yang terjadi adalah pembentukan kompleks koordinasi [17].

Berdasarkan uraian diatas, pada penelitian ini akan diamati pengaruh jenis ekstraktan serta konsentrasinya terhadap permeabilitas membran, efisiensi transpor dan fluks tiosianat melalui PIM dengan menggunakan *carrier* TOA dan TOMAC dengan pemlastis DOP.

1.2 Perumusan Masalah

1. Bagaimana pengaruh jenis *carrier* pada fasa membran terhadap efektivitas transpor ion tiosianat melalui PIM?

2. Bagaimana pengaruh konsentrasi *carrier* pada fasa membran Terhadap efektivitas transpor ion tiosianat melalui PIM?

1.3 Batasan Masalah

1. Pemplastis yang digunakan adalah DOP.
2. Tiosianat dianalisis secara spektrofotometri sinar tampak pada panjang gelombang 460,2 nm dengan menambahkan FeCl_3 dan HNO_3 pekat.
3. Karakter PIM dinilai dari kemampuannya mentranspor ion tiosianat dengan parameter transpor yang diamati yaitu permeabilitas membran (P), fluks awal (J_0), dan efisiensi transpor (ET).

1.4 Tujuan Penelitian

1. Mempelajari pengaruh jenis *carrier* pada fasa membran terhadap efektivitas transpor ion tiosianat melalui PIM.
2. Mempelajari pengaruh konsentrasi *carrier* pada fasa membran terhadap efektivitas transpor ion tiosianat melalui PIM.

1.5 Manfaat Penelitian

1. Dapat diketahui jenis *carrier* yang paling efektif digunakan untuk transpor ion tiosianat melalui PIM.
2. Dapat diketahui pengaruh konsentrasi *carrier* yang paling efektif digunakan untuk transpor ion tiosianat melalui PIM.

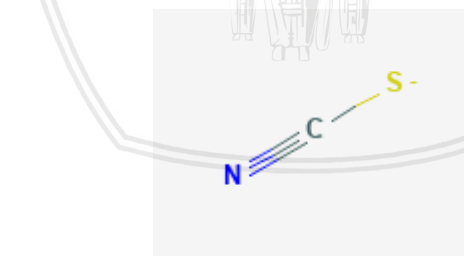
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tiosianat

Tiosianat (SCN^-) biasa disebut juga *rhodanine* (berasal dari bahasa Yunani yang artinya mawar) karena warna merah yang terbentuk saat membentuk kompleks dengan Fe^{3+} . Dalam tubuh manusia, SCN^- seperti pada Gambar 2.1 terbentuk dari sulfurasi tiosulfat dengan sianida yang dikatalisis oleh enzim mitokondria rhodanase [6]. Tiosianat terdapat pada limbah pelindian emas hingga mencapai konsentrasi 1000 mg/L [19].

Ion tiosianat analog dengan ion sianat [OCN^-] dimana atom oksigen digantikan dengan sulfur. Larutan tiosianat merupakan larutan tidak berwarna yang dapat teroksidasi pada pH asam oleh hidrogen peroksida membentuk sulfat dan sianida. Reaksi ini dikatalisis dengan hemoglobin yang berperan sebagai katalis peroxidase. Penelitian menunjukkan bahwa senyawa ini memiliki efek proteksi pada paru-paru terhadap *cystic fibrosis*. Tiosianat merupakan salah satu senyawa pseudohalogen, hal ini dikarenakan ion ini memiliki kesamaan pada reaksinya dengan ion halida. Tiosianat dapat terbentuk dari reaksi antara sianida dan sistein pada pH basa. Senyawa ini memiliki berat molekul 58,078 g/mol. [23].



Gambar 2.1 Struktur Kimia Ion Tiosianat [23]

2.2 *Polymer Inclusion Membran (PIM)*

Polymer Inclusion Membran terbuat dari polimer dasar, pemlastis dan *carrier* (ekstraktan). Polimer dasar mempengaruhi kekuatan mekanik pada membran. Pemlastis digunakan untuk meningkatkan fleksibilitas pada membran. Ekstraktan digunakan untuk memungkinkan terjadinya transpor ion target melalui membran dengan cara membentuk senyawa kompleks yang spesifik [5].

Campuran tersebut kemudian dituang ke dalam cawan petri yang berbentuk lingkaran serta memiliki permukaan yang datar. Kemudian ditutup dengan kain saring dan gelas arloji, lalu didiamkan sehari semalam pada temperatur ruang untuk menguapkan pelarut secara perlahan [9]. Selain itu agar membran terhindar dari kontaminasi partikel-partikel yang ada di udara. Setelah membran jadi, membran dilepas dari cawan petri. Membran yang baik bersifat fleksibel, transparan, homogen serta berupa film tipis yang kuat [12].

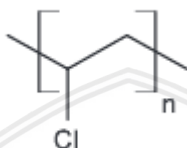
Membran cair digunakan untuk pemisahan logam karena beberapa keuntungan yang dimilikinya seperti memiliki efisiensi energi yang tinggi, fleksibel, ekonomis, limbah yang mudah dikelola, dan memiliki permeabilitas membran yang dapat dikontrol. Terdapat empat jenis membran cair antara lain *Supported Liquid Membrans* (SLMs), *Emulsion Liquid Membrans* (ELMs), *Bulk Liquid Membrans* (BLMs) dan *Polymer Inclusion Membrans* (PIMs). Pemisahan berbasis PIM merupakan teknik pemisahan berbasis membran cair yang menjanjikan karena memiliki stabilitas, selektifitas, efisiensi dan ketahanan yang tinggi dibandingkan dengan jenis membran cair yang lain. Hal ini dibuktikan dengan aplikasi PIM untuk pemisahan aktinida yang telah dilakukan [9].

2.2.1 Komposisi PIM

2.2.1.1 Polimer dasar

Polimer dasar digunakan untuk memberikan kontribusi kekuatan mekanik pada membran. Kekuatan mekanik yang dimaksud adalah sifat termoplastik yang dimiliki membran. Polimer yang digunakan mengandung rantai polimer lurus tanpa adanya *cross-link* antar polimer sehingga dapat larut dalam pelarut organik yang sesuai

[17]. Polimer yang biasa digunakan pada PIM adalah *cellulose triacetate* (CTA) atau *polyvinil chloride* (PVC) karena keduanya memiliki kelarutan yang tinggi dalam pelarut organik [5]. CTA sedikit mudah mengalami hidrasi sehingga karakter ini menyebabkan CTA mudah terhidrolisis. Dibandingkan dengan PVC, CTA tidak cocok digunakan dengan *carrier* yang bersifat hidrofobik nonpolar [17]. Oleh karena itu, dalam penelitian ini, polimer dasar yang digunakan adalah PVC yang memiliki struktur seperti berikut (Gambar 2.2).



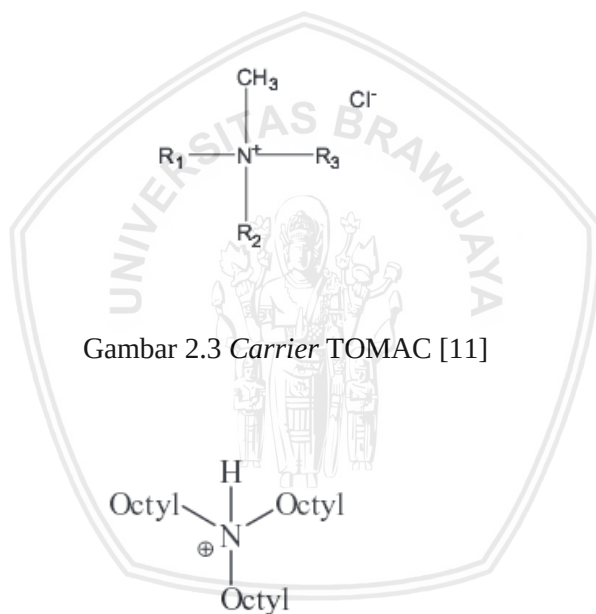
Gambar 2.2 Struktur Kimia *Polyvinil Chloride* [8]

2.2.1.2 *Carrier*

Ekstraktan (*carrier*) merupakan reagen spesifik yang dapat bereaksi dengan spesies target. *Carrier* yang tepat akan mempengaruhi efektivitas membran [10]. Terdapat beberapa jenis *carrier* yang berbeda antara lain *carrier* basa, asam, khelat, netral, makrosiklis dan makromolekuler [5]. *Carrier* yang berbeda akan menghasilkan efisiensi transpor yang berbeda pula. Hal ini disebabkan oleh perbedaan mekanisme tiap jenis *carrier*. *Carrier* amina alifatik lebih baik daripada amina aromatik. Hal ini disebabkan oleh perbedaan kebasaaan nitrogen pada alkil amin yang meningkat sesuai urutan berikut: amonium primer < sekunder < tersier < kuarterner [20]. Pada penelitian ini digunakan *carrier* basa yaitu TOMAC (Gambar 2.3) dan TOA (Gambar 2.4).

Membran dengan *carrier* TOMAC akan mengalami mekanisme pertukaran ion pada saat transpor sedangkan membran dengan *carrier* TOA akan mengalami mekanisme pembentukan kompleks koordinasi. *Carrier* yang terprotonasi akan membentuk kompleks dengan ion tiosianat atau bereaksi langsung dengan ion tiosianat terprotonasi [17]. Penelitian morfologi PIM menggunakan *carrier*

TOMAC dengan berbagai konsentrasi telah dilakukan. Hasil dari penelitian menunjukkan bahwa *carrier* TOMAC dengan konsentrasi paling rendah memiliki morfologi PIM dengan bentuk lapisan film tipis yang padat dan tidak mudah menyerap larutan[17]. *Carrier* TOMAC merupakan *carrier* ammonium kuartener yang bermuatan positif. Muatan tersebut dinetralkan dengan adanya ion klorida yang terikat pada strukturnya. Apabila *carrier* ini kontak dengan larutan yang bermuatan negatif seperti larutan tiosianat maka ion Cl^- yang terikat akan tergantikan dengan ion negatif yang ada dalam larutan [24]. TOA merupakan *carrier* ammonium tersier. *Carrier* ini biasa digunakan untuk mentranspor logam Cr(VI) , Zn(II) , Cd(II) dan Pb(II) [17].



Gambar 2.3 *Carrier* TOMAC [11]

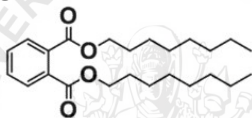
Gambar 2.4 *Carrier* TOA [8]

2.2.1.3 Pemlastis

Pemlastis biasa ditambahkan dalam komposisi PIM dengan tujuan untuk membuat polimer lebih lunak serta fleksibel. Pemlastis

juga dapat meningkatkan nilai stabilitas kimia dan mekanik karena pemlastis dapat masuk kedalam molekul polimer sehingga jarak antar molekul akan bertambah dan interaksi molekuler gugus polarnya akan berkurang [8]. Konsentrasi pemlastis yang terlalu sedikit akan menyebabkan membran kaku atau rigid. Namun jika konsentrasi pemlastis terlalu tinggi maka pemlastis yang berlebih akan bermigrasi ke antarmuka membran sehingga terbentuk lapisan tipis yang dapat menghalangi transpor ion melalui membran [17]. Pada penelitian ini digunakan DOP sebagai pemlastis (Gambar 2.5).

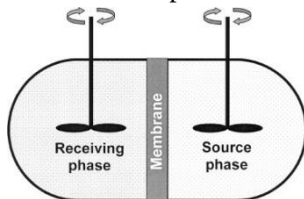
DOP memiliki nama IUPAC di(2-ethylhexyl) phthalate, dengan rumus kimia $C_{6}H_{4}[COOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$. DOP dapat dibuat dengan reaksi esterifikasi dengan katalis antara *phthalic anhidride* dengan *2-Ethyl Hexanol* dengan menggunakan katalis asam sulfat (H_2SO_4) dengan konsentrasi 96 %. DOP berwujud cairan tidak berwarna yang tidak terlalu kental dan dapat mendidih pada temperatur $231^{\circ}C$, serta tidak larut dalam air dan digunakan sebagai *plasticizer* untuk berbagai resin dan elastomer [25].



Gambar 2.5 Struktur Kimia *Diethyl Phthalate* [13]

2.2.2 Transpor Ion Tiosianat melalui PIM

Proses transpor dapat dipelajari dengan menggunakan sel difusi (Gambar 2.6) yang berisi membran yang berada diantara 2 kompartemen. Masing-masing kompartemen ini berisi fase umpan dan fase penerima. Dua kompartemen tersebut dilengkapi dengan stirer mekanik dengan laju putaran tertentu. Pada penelitian ini laju putaran yang digunakan adalah 125 rpm.



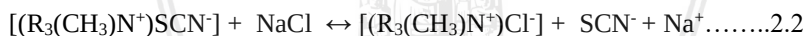
Gambar 2.6 Sel Difusi untuk Transpor Ion Tiosianat[5]

Terdapat 2 jenis mekanisme transpor pada PIM, yaitu pembentukan kompleks koordinasi pasangan ion dan *ion exchange* (pertukaran ion) [17]. Secara umum mekanisme transpor berlangsung melalui 2 tahap yaitu difusi ion target/ion tiosianat dari fasa umpan menuju fasa membran dan difusi dari fasa membran menuju fase penerima. Pada proses pertama, ion tiosianat akan bereaksi dengan *carrier* membentuk kompleks pada antarmuka membran. Selanjutnya ion tiosianat akan berdifusi melewati antarmuka membran dan digantikan dengan molekul lain. Pada proses kedua, ion target akan berdifusi menuju larutan penerima. Pada penelitian ini, membran dengan *carrier* TOMAC akan mengalami mekanisme pertukaran ion dalam proses transpor ion tiosianat. Sedangkan membran dengan *carrier* TOA akan mengalami mekanisme pembentukan kompleks koordinasi pasangan ion. [17].

Reaksi pertukaran ion yang terjadi antarmuka fasa umpan dan fasa membran yang menggunakan *carrier* TOMAC ($R_3(CH_3)N^+Cl^-$) terjadi seperti persamaan 2.1 [18]:



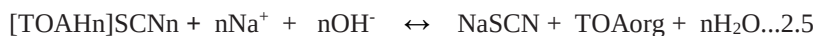
Di antar muka fase penerima dan fasa membran terjadi pertukaran ion seperti persamaan 2.2 [18]:



Sementara, reaksi pembentukan kompleks koordinasi pasangan ion $[TOAH_n]SCN_n$ yang terjadi di antar muka PIM TOA dan fasa umpan seperti persamaan 2.3 dan 2.4 [21]:



Reaksi pelepasan SCN^- terjadi di antar muka fasa membran PIM TOA dengan fasa penerima yang mengandung NaOH seperti pada persamaan 2.5 [21]:



Tabel 2.1 : Distribusi spesies tiosianat berdasarkan pH menurut persamaan Henderson-Hasselbalch [22].

pH	SCN ⁻ (%)	HSCN (%)
1	50,0	50,0
2	90,0	10,0
4	99,9	0,1
6	100,0	0,0
8	100,0	0,0
10	99,9	0,1
12	90,0	10,0
13	50,0	50,0

Pada reaksi tersebut terdapat ion hidrogen yang menandakan bahwa reaksi berlangsung pada pH asam. Hal ini dikarenakan pada pH 2 spesi ion tiosianat lebih banyak daripada asam tiosianat. Pada pH 2, 90% tiosianat dalam bentuk ionnya dan 10% dalam bentuk asamnya. Seperti yang tercantum pada tabel Tabel 2.1.

Gradien konsentrasi pada larutan fase umpan dan fase penerima merupakan gaya dorong transpor ion tiosianat pada PIM [17]. Pada penelitian ini, kinerja membran ditinjau melalui efisiensi transpor, permeabilitas dan fluks awal membran. Efisiensi transpor (ET) menunjukkan persentase analit tersisihkan dari fase umpan menuju fase penerima yang didefinisikan oleh persamaan 2.6[18]

$$ET = \frac{[C]_t}{[C_0]} \times 100 \dots\dots 2.6 [18]$$

$[C_0]$ adalah konsentrasi ion tiosianat di fasa umpan pada $t = 0$, dan $[C]_t$ adalah konsentrasi ion tiosianat di fasa penerima waktu t . Sedangkan fluks yang disimbolkan sebagai J_0 merupakan laju

transpor ion tiosianat dari fase umpan menuju fase penerima. Fuks dapat dihitung melalui persamaan 2.7 berikut [18]

$$J_0 = P \cdot [C_0] \dots\dots\dots 2.7 [18]$$

P merupakan permeabilitas membran yang menunjukkan kemampuan membran dalam meloloskan partikel yang melaluinya. Secara kinetika, transpor ion tiosianat memenuhi laju reaksi orde pertama seperti pada persamaan 2.8 [18]

$$\ln(C_0/C) = -kt \dots\dots\dots 2.8 [18]$$

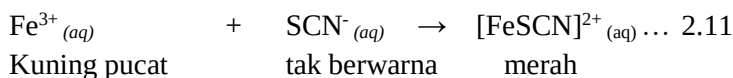
$$\ln(C_0/C) = -\left(\frac{A}{V}\right) \cdot P \dots\dots\dots 2.9 [18]$$

Konstanta laju transpor sebanding dengan luas area A (cm²) dan permeabilitas membran. Serta berbanding terbalik dengan volume V (mL) larutan ion tiosianat di fase umpan sehingga permeabilitas membran (P) dapat dihitung melalui persamaan 2.10 [18].

$$P = \frac{V}{A} k \dots\dots\dots 2.10 [18]$$

2.3 Analisis Ion Tiosianat dengan Metode Spektrofotometri Sinar Tampak

Ion tiosianat dapat dianalisis melalui metode kolorimetri, dengan penambahan besi(III) klorida sebagai komponen yang dapat membentuk kompleks berwarna. Pada pH asam (<2), ion besi (Fe³⁺) dan tiosianat menghasilkan warna merah. Pengukuran tersebut disarankan untuk langsung diukur dengan spektrofotometer sinar tampak. Waktu yang paling stabil dalam pembentukan kompleks yaitu 5 menit setelah penambahan reagen. Waktu maksimal pengukuran tiosianat setelah direaksikan dengan besi adalah 20 menit. Panjang gelombang maksimum yang digunakan adalah 460 nm [2] Reaksi antara ion Fe³⁺ dan SCN⁻ dituliskan sebagai persamaan 2.11[15].

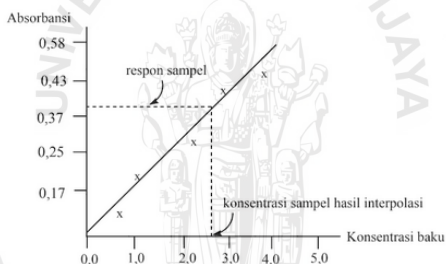


Konsentrasi ion tiosianat dapat diukur berdasarkan Hukum Lambert-Beer sesuai persamaan 2.12 [16]

$$A = abC \dots \dots \dots 2.12$$

A adalah absorbansi sampel, a adalah besarnya absorptivitas (mg/cm.liter), b adalah tebal dari sel sampel yang digunakan (cm), dan c adalah konsentrasi sampel (mg/liter)[16].

Pada penentuan konsentrasi ion tiosianat digunakan kurva baku standar yang dibuat dari larutan standar tiosianat. Kurva baku standar seperti pada Gambar 2.7 dibuat menggunakan dengan konsentrasi standar ion tiosianat (sumbu X) dengan nilai absorbansi (sumbu Y) yang diperoleh dari pengukuran spektrofotometri UV-Vis [16].



Gambar 2.7 Kurva Baku Standar [16].

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan pada bulan September 2018 sampai dengan bulan Desember 2018 dan dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analitik, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya yaitu berbagai peralatan gelas, sel difusi, pH universal, pengaduk magnetik, *motor rotary*, botol semprot, botol sampel, pinset, spatula, *syring*, pipet mikro, neraca analitik, bola hisap, cawan petri dan spektrofotometer UV-Vis Shimadzu model 1600 A *double beam*

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah larutan KSCN, NaCl, NaOH, PVC (*Polyvinyl Chloride*), Aliquat 336-Cl, akuades, DOP, Asam Nitrat, Besi(III) Klorida, THF.

3.3 Tahapan Penelitian

Tahap-tahap penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut :

1. Pengumpulan alat dan bahan
2. Pembuatan membran PIM
 - a. Pembuatan membran PIM dengan variasi jenis *carrier* yaitu TOA dan TOMAC
 - b. Pembuatan membran PIM dengan variasi konsentrasi *carrier* yaitu 10%, 15%, 20%, dan 25%
3. Pembuatan larutan
 - a. Preparasi larutan KSCN 50 ppm
 - b. Preparasi larutan NaCl 1 M
 - c. Preparasi larutan NaOH 1 M
 - d. Pembuatan larutan besi(III) nitrat
4. Transpor tiosianat melalui PIM
5. Penentuan konsentrasi tiosianat secara spektrofotometri

- a. Penentuan panjang gelombang maksimum besi (III) tiosianat
 - b. Pembuatan kurva baku standar tiosianat
 - c. Penentuan konsentrasi ion tiosianat cuplikan dari fasa umpan dan fasa penerima
6. Analisis data

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Pembuatan PIM

3.4.1.1 Pembuatan PIM dengan Variasi *Carrier*

Membran dibuat dengan komposisi seperti yang terdapat pada Tabel 3.1 dengan berat total membran sebesar 300 mg. Campuran dilarutkan dalam pelarut THF 10 mL. Semua bahan dicampur dan diaduk dalam gelas kimia ± 2 jam menggunakan pengaduk magnet pada motor rotary. Setelah itu campuran dipindahkan ke dalam cawan petri diameter 6 cm. Campuran kemudian ditutup dengan kertas saring dan gelas arloji ± 24 jam untuk menguapkan pelarut THF, sehingga dihasilkan membran yang fleksibel, transparan, tipis namun permukaannya tidak berminyak. Percobaan dilakukan tiga kali ulangan untuk setiap variabel.

Tabel 3.1 Variasi Jenis *Carrier* Membran PIM (massa/ massa total)

No.	PVC (% w/w)	DOP (% w/w)	<i>Carrier</i> (%w/w)
1.	70	10	20 (TOA)
2.	70	10	20 (TOMAC)

3.4.1.2 Pembuatan PIM dengan variasi konsentrasi *carrier*

Membran dibuat dengan melarutkan polimer dasar PVC ke dalam pelarut THF 10 mL. Kemudian ditambahkan dengan DOP dan *carrier* sehingga didapatkan berat total membran 300 mg. Konsentrasi *carrier* divariasi seperti tabel 3.2. Semua bahan dicampur dan diaduk dalam gelas kimia selama ± 2 jam menggunakan pengaduk magnet pada motor rotary. Setelah itu campuran dipindahkan ke dalam cawan petri diameter 6 cm.

Campuran kemudian ditutup dengan kertas saring dan gelas arloji $\pm$ 24 jam untuk menguapkan pelarut THF, sehingga dihasilkan membran yang fleksibel, tranparan, tipis namun permukaannya tidak berminyak.

Tabel 3.2 Variasi Konsentrasi *Carrier* membran PIM
(massa/ massa total)

No.	PVC (% w/w)	DOP (% w/w)	<i>Carrier</i> (% w/w)
1.	80	10	10
2.	75	10	15
3.	70	10	20
4.	65	10	25

3.4.2 Pembuatan Larutan

3.4.2.1 Preparasi Larutan Tiosianat 50 mg/L

Larutan KSCN dibuat dari padatan KSCN yang dilarutkan. Konsentrasi yang dibutuhkan adalah 50 mg/L. Padatan KSCN sebanyak 0,1 gram dilarutkan ke dalam akuades yang kemudian dipindahkan ke dalam labu ukur 1 L. Selanjutnya ditambah akuades hingga tanda batas. Khusus larutan tiosianat yang digunakan pada transpor membran dengan *carrier* TOA dikondisikan pada pH 2 menggunakan asam nitrat pekat.

3.4.2.2 Preparasi Larutan NaCl 1M

Larutan NaCl dibuat dari padatan NaCl yang dilarutkan. Konsentrasi yang dibutuhkan adalah 1M. padatan NaCl sebanyak 58,4428 gram dilarutkan ke dalam akuades yang kemudian dipindahkan ke dalam labu ukur 1L. Selanjutnya ditambah akuades hingga tanda batas.

3.4.2.3 Preparasi Larutan NaOH 1M

Larutan NaOH dibuat dari padatan NaOH yang dilarutkan. Konsentrasi yang dibutuhkan adalah 1M. padatan NaCl sebanyak 40,0000 gram dilarutkan ke dalam akuades yang kemudian dipindahkan ke dalam labu ukur 1L. Selanjutnya ditambah akuades hingga tanda batas.

3.4.2.4 Preparasi Larutan Standar 0; 1; 2; 3; 4; 5 mg/L

Larutan standar dengan konsentrasi 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; dan 5,0 mg/L dibuat dengan menggunakan larutan tiosianat 50 mg/L. Tiap kenaikan konsentrasi dengan kelipatan 1 dibutuhkan larutan tiosianat 50 mg/L sebanyak 0,2 mL.

3.4.2.5 Preparasi Larutan FeCl₃ 1 M

Larutan FeCl₃ 1,000 M dibuat dari padatan FeCl₃ sebanyak 16,2206 gram yang dilarutkan dalam 50 mL akuades. Larutan tersebut ditambahkan HNO₃ pekat sebanyak 8 mL yang kemudian dipindahkan ke dalam labu ukur 100 mL dan ditambahkan akuades hingga tanda batas.

3.4.3 Transpor Tiosianat Melalui PIM

3.4.3.1 Pengaruh *Carrier* Terhadap Transport Ion Tiosianat

Membran yang dihasilkan dari percobaan 3.4.1.1 dipasang pada O-ring kemudian dijepit diantara fasa umpan dan fasa penerima. Untuk uji transport ion tiosianat menggunakan PIM TOMAC, kompartemen fasa umpan diisi dengan larutan KSCN 50 mg/L pada pH 7 sebanyak 100 mL, dan kompartemen fasa penerima diisi dengan larutan NaCl 1M sebanyak 100 mL. Sementara, untuk uji transport ion tiosianat menggunakan PIM TOA, kompartemen fasa umpan diisi dengan larutan KSCN 50 mg/L pada pH 2 sebanyak

100 mL, dan kompartemen fasa penerima diisi dengan larutan NaOH 1M sebanyak 100 mL. Kedua kompartemen diaduk dengan kecepatan 125 rpm selama 3 jam. Setiap 30 menit diambil 1 mL larutan tiosianat pada fasa umpan dan fasa penerima. Larutan tersebut kemudian ditentukan konsentrasinya menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. *Carrier* yang paling efektif digunakan untuk transpor ion tiosianat ditentukan dari nilai permeabilitas membran, fluks awal, dan efisiensi transpor optimum menggunakan persamaan 2.10, 2.7 dan 2.6.

3.4.3.2. Pengaruh Konsentrasi *Carrier* terhadap Tranpor Ion Tiosianat

Hasil dari percobaan 3.4.3.1 yang menunjukkan *carrier* paling efektif untuk transpor ion tiosianat, digunakan untuk membuat PIM pada percobaan 3.4.3.2. Membran yang dihasilkan kemudian ditranspor dengan prosedur yang sama pada percobaan 3.4.3.1 sesuai dengan *carrier* yang digunakan. Konsentrasi *Carrier* yang paling efektif digunakan untuk transpor ion tiosianat ditentukan dari nilai permeabilitas membran, fluks awal, dan efisiensi transpor optimum menggunakan persamaan 2.10, 2.7 dan 2.6.

3.4.4 Penentuan Konsentrasi Tiosianat Secara Spektrofotometri

3.4.4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Tiosianat

Sebanyak 10 mL larutan tiosianat dengan konsentrasi 3 mg/L ditambahkan larutan besi klorida 1 M sebanyak 0,5 mL dan beberapa tetes asam nitrat pekat hingga pH dibawah 2. Kemudian dilakukan pengukuran absorbansi larutan pada panjang gelombang 400-700 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Setelah itu spektra dibuat dengan membuat grafik hubungan antara panjang gelombang dengan absorbansi. Panjang gelombang maksimum

ditentukan dari nilai absorbansi yang memberikan hasil maksimum pada panjang gelombang tertentu.

3.4.4.2 Pembuatan Kurva Baku Standar Tiosianat

Larutan tiosianat dengan konsentrasi 0 ; 1,0 ; 2,0 ; 3,0; 4,0 dan 5,0 mg/L masing-masing diambil 10 mL kemudian ditambahkan larutan besi klorida 1 M sebanyak 0,5 mL dan beberapa tetes asam nitrat pekat hingga pH dibawah 2. Larutan tersebut diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum 460 nm. Kurva standar dibuat menggunakan nilai absorbansi (sumbu Y) yang diperoleh dengan konsentrasi ion tiosianat (sumbu X). Pembuatan kurva baku pada analisis PIM TOA dilakukan tanpa penambahan asam nitrat pekat.

3.4.4.3 Penentuan Konsentrasi Ion Tiosianat

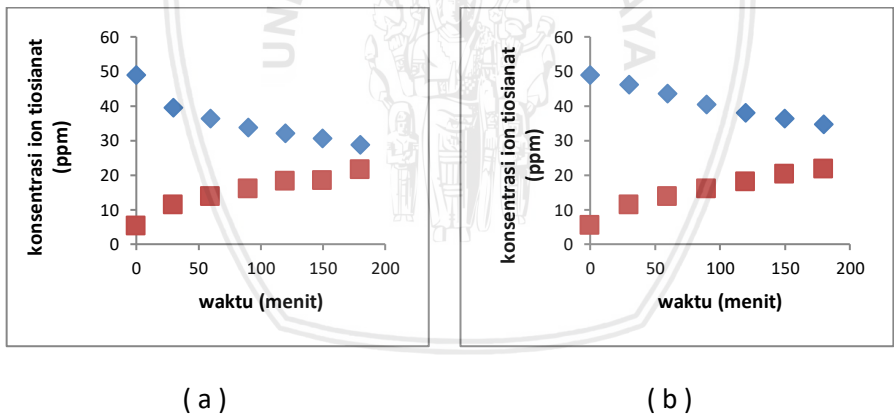
Cuplikan larutan tiosianat dari fasa umpan atau fasa penerima sebanyak 1 mL diencerkan dengan akuades dalam labu takar 10 mL. Larutan yang diperoleh dipindahkan ke tabung reaksi dan ditambahkan larutan besi klorida 1 M sebanyak 0,5 mL dan asam nitrat pekat beberapa tetes hingga pH dibawah 2. Selanjutnya, absorbansi larutan diukur pada panjang gelombang maksimum 460 nm. Konsentrasi ion tiosianat dihitung berdasarkan persamaan garis lurus yang diperoleh dari kurva standar ion tiosianat. Persamaan yang diperoleh yaitu $y = a \cdot x$, y merupakan absorbansi ion tiosianat a merupakan slope yang diperoleh dari kurva baku dan x adalah konsentrasi ion tiosianat

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pengaruh *Carrier* Terhadap Transport ion Tiosianat

Seperti fungsinya, *carrier* berperan sebagai komponen yang berinteraksi langsung dengan ion tiosianat. *Carrier* yang berbeda akan mempengaruhi transpor ion tiosianat melalui PIM. Pada penelitian ini dipelajari pengaruh jenis *carrier* TOMAC dan TOA terhadap efektivitas transpor ion tiosianat.

Hasil pengukuran menggunakan instrumen Spektrofotometri UV-Vis yang berupa nilai absorbansi dihitung menggunakan rumus Hukum Lambert-Beer untuk menentukan nilai konsentrasi sampel pada fase umpan maupun fase membran. Penurunan serta kenaikan konsentrasi ion tiosianat ditunjukkan pada grafik hubungan antara waktu transpor dengan konsentrasi ion tiosianat seperti pada Gambar 4.1.

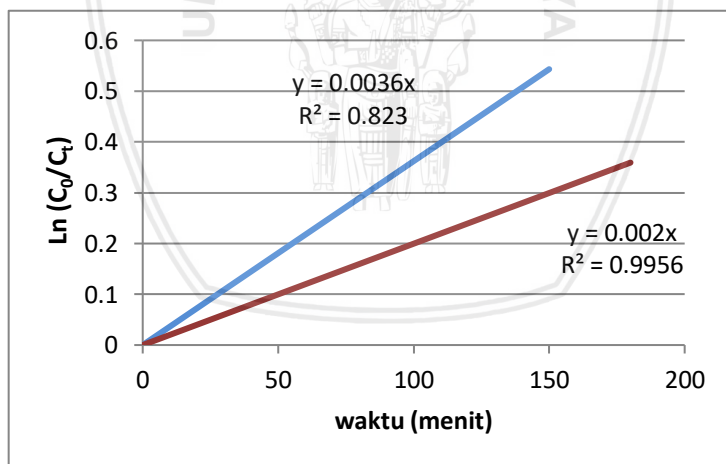


Gambar 4.1 Perubahan konsentrasi pada fase umpan (biru) dan penerima (merah) pada PIM dengan *carrier* (a) TOMAC, (b) TOA

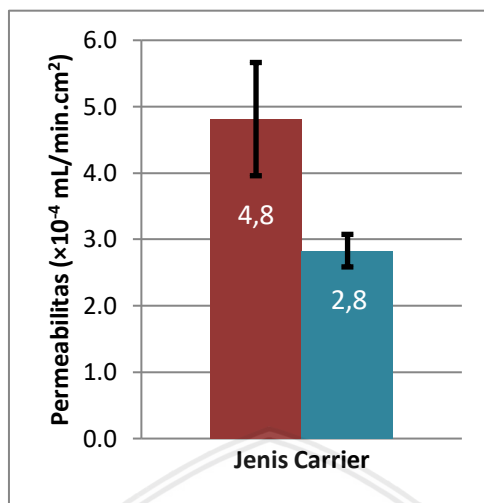
Tabel 4.1 Waktu Keseimbangan Transpor Ion Tiosianat pada Variasi Jenis *Carrier*

<i>Carrier</i>	Waktu Keseimbangan (menit)
TOMAC	150
TOA	180

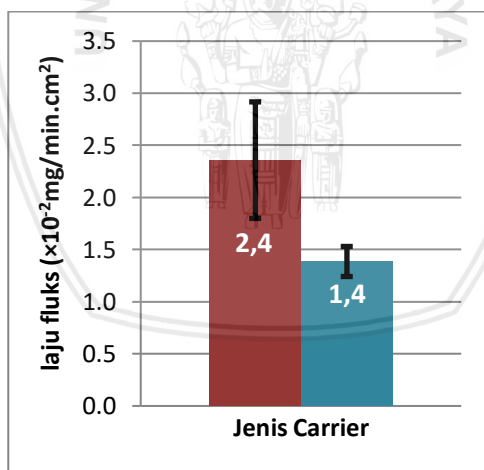
Konsentrasi ion tiosianat pada fase umpan dari menit ke 0 hingga waktu keseimbangan digunakan untuk menghitung persamaan kinetika laju transpor dengan cara membuat grafik hubungan antara waktu transpor dengan $\ln(C_0/C_t)$. Dari persamaan yang diperoleh seperti pada Gambar 4.2 diperoleh *slope* yang merupakan konstanta laju transpor yang kemudian digunakan untuk menghitung nilai permeabilitas membran (Gambar 4.3) serta laju fluks awal (Gambar 4.4) untuk menentukan efektivitas transpor ion tiosianat melalui PIM secara kinetika.



Gambar 4.2 Kinetika Laju Transpor Ion Tiosianat melalui *Carrier* TOMAC (biru) dan TOA (merah)

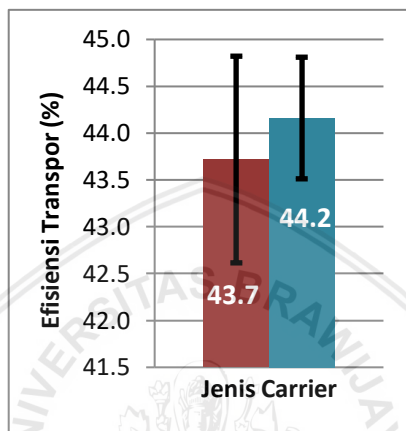


Gambar 4.3 Perbandingan nilai permeabilitas PIM dengan *carrier* TOMAC (merah) dan TOA (biru). (*Error bars* adalah dari tiga ulangan)



Gambar 4.4 Perbandingan nilai laju fluks PIM dengan *carrier* TOMAC (merah) dan TOA (biru)

Nilai efisiensi transpor dihitung dari perbandingan konsentrasi ion tiosianat saat waktu kesetimbangan pada fase penerima dengan konsentrasi ion tiosianat pada menit ke 0 dikalikan 100%. Nilai efisiensi transpor (Gambar 4.5) digunakan untuk menentukan efektivitas transpor ion tiosianat melalui PIM secara termodinamika.



Gambar 4.5 Perbandingan nilai efisiensi transpor PIM dengan *carrier* TOMAC (merah) dan TOA (biru)

Berdasarkan data, nilai permeabilitas serta laju fluks PIM dengan *carrier* TOMAC lebih besar daripada PIM dengan *carrier* TOA. Namun nilai efisiensi PIM dengan *carrier* TOA lebih besar daripada PIM dengan *carrier* TOMAC. Maka dari itu digunakan Uji T untuk memilih aspek mana yang digunakan untuk menentukan jenis *carrier* yang paling efektif. Aspek yang memberikan hasil beda nyata digunakan untuk pengambilan keputusan. Nilai laju fluks sebanding dengan nilai permeabilitas, sehingga aspek yang diuji T hanya laju fluks dan efisiensi transpor. Berdasarkan perhitungan diperoleh t hitung laju fluks 7,613; t hitung efisiensi transpor 1,038 dan t tabel dengan kepercayaan 95% sebesar 4,303. Nilai laju fluks memberikan hasil beda nyata karena t hitungnya lebih besar daripada

t tabel. Sedangkan nilai efisiensi transpor memberikan hasil tidak beda nyata karena t hitungnya kurang dari t tabel. Oleh karena itu, berdasarkan nilai laju fluks, *carrier* yang paling efektif adalah *carrier* TOMAC dengan nilai permeabilitas $4,8 \times 10^{-4}$ mL/min.cm² dengan nilai SD 0,85 ; nilai laju fluks $2,4 \times 10^{-2}$ mg/min.cm² dengan nilai SD 0,56 dan nilai efisiensi transpor 43,7 % dengan nilai SD 1,10.

Perbedaan jenis *carrier* TOMAC dan TOA terletak pada mekanisme transpor yang dimiliki masing-masing *carrier*. *Carrier* TOMAC lebih efektif untuk transpor ion tiosianat dikarenakan mekanisme transpor pertukaran anion yang terjadi pada PIM TOMAC lebih mudah daripada mekanisme pembentukan kompleks koordinasi yang terjadi pada PIM TOA. Mekanisme pembentukan kompleks koordinasi dimulai dengan terbentuknya [TOAH]⁺ pada antarmuka fase membran. Kemudian [TOAH]⁺ akan berikatan dengan SCN⁻ membentuk [TOAH]SCN. Oleh karena TOA harus berikatan terlebih dahulu dengan H⁺ membentuk ammonium kuartener lalu berikatan dengan SCN⁻ maka mekanisme pembentukan kompleks ini lebih lama terjadinya daripada mekanisme pertukaran ion, terbukti dengan waktu kesetimbangan TOA lebih lama terjadi daripada waktu kesetimbangan TOMAC.

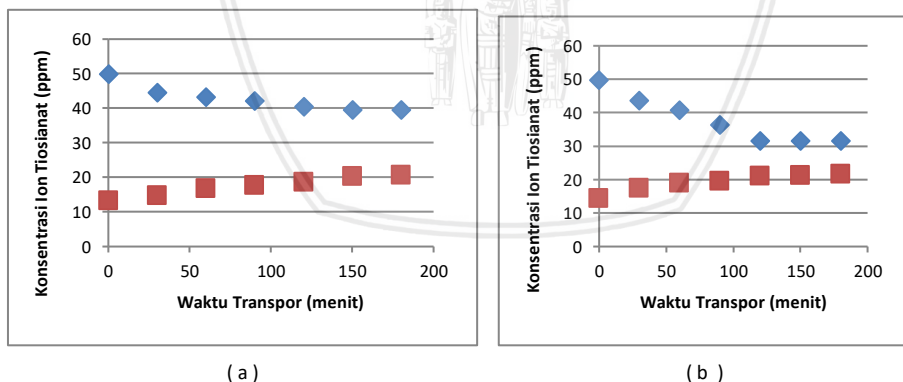
Transpor ion tiosianat melalui PIM TOMAC dimulai dengan bertukarnya anion SCN⁻ dari larutan fase umpan dengan anion Cl⁻ dari TOMAC pada fase membran. Ion SCN⁻ dapat terdifusi ke fase membran dikarenakan ukuran ion SCN⁻ lebih besar daripada ion Cl⁻ sehingga dapat menggantikan posisinya pada TOMAC. Kemudian ion SCN⁻ lepas ke fase penerima digantikan dengan ion Cl⁻ yang terdapat pada fase penerima. Hal ini dikarenakan konsentrasi ion pengganti Cl⁻ pada fase penerima yang lebih tinggi daripada konsentrasi ion SCN⁻ di fase membran.

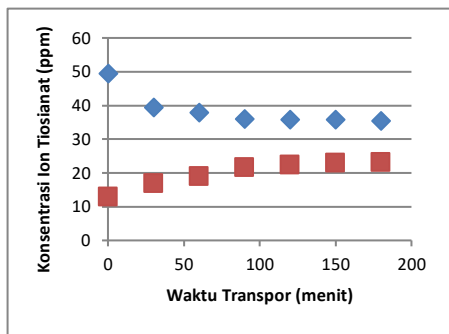
Transpor ion tiosianat melalui PIM TOA dimulai dengan pembentukan kompleks koordinasi [TOAH_n]SCN_n. Perbedaan pH diantara fase umpan dan fase penerima pada transpor ion tiosianat

melalui PIM-TOA menyebabkan adanya gradien konsentrasi proton, hal ini merupakan *driving force* atau gaya dorong yang menyebabkan terjadinya transpor ion SCN^- . Selanjutnya kompleks tersebut akan terdispersi pada fase penerima menjadi SCN^- dan H^+ . hal ini dikarenakan konsentrasi ion natrium pada larutan NaOH yang menjadi agen desorpsi lebih tinggi daripada konsentrasi *carrier* TOA, sehingga ion SCN^- lebih cenderung berikatan dengan ion natrium membentuk NaSCN.

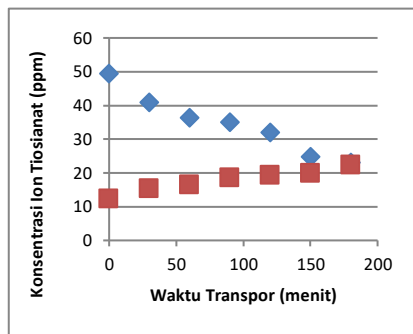
4.2 Pengaruh Konsentrasi *Carrier* terhadap Tranpor Ion Tiosianat

Konsentrasi *Carrier* yang berbeda akan mempengaruhi transpor ion tiosianat melalui PIM. Pada penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi *carrier* TOMAC terhadap efektivitas transpor ion tiosianat. Penurunan serta kenaikan konsentrasi ion tiosianat ditunjukkan pada grafik hubungan antara waktu transpor dengan konsentrasi ion tiosianat seperti pada Gambar 4.6.





(c)



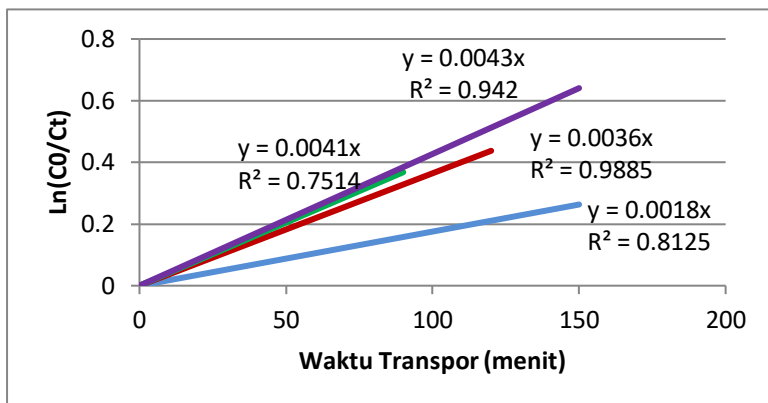
(d)

Gambar 4.6 Perubahan konsentrasi pada fase umpan (biru) dan Penerima (merah) pada PIM TOMAC dengan konsentrasi (a) 10% (w/w), (b) 15% (w/w), (c) 20% (w/w), (d) 25% (w/w)

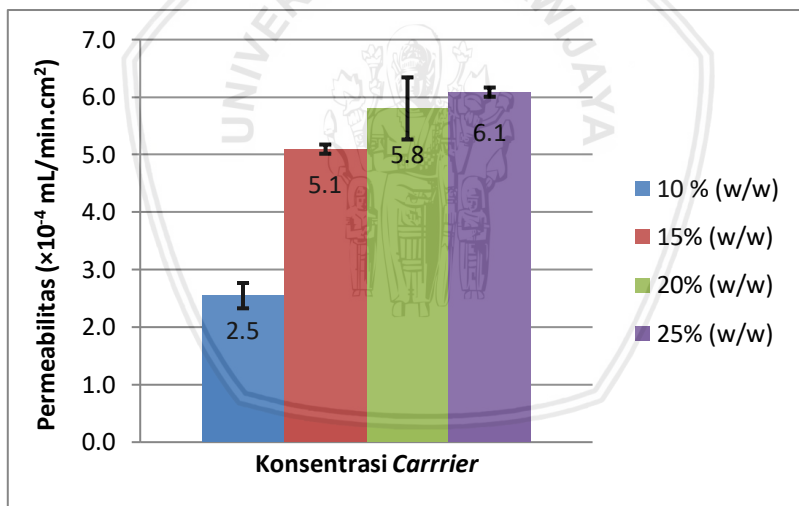
Tabel 4.2 Waktu Kesetimbangan Transpor Ion Tiosianat pada Variasi Konsentrasi Carrier

Konsentrasi TOMAC % (w/w)	Waktu Kesetimbangan (menit)
10	150
15	120
20	90
25	150

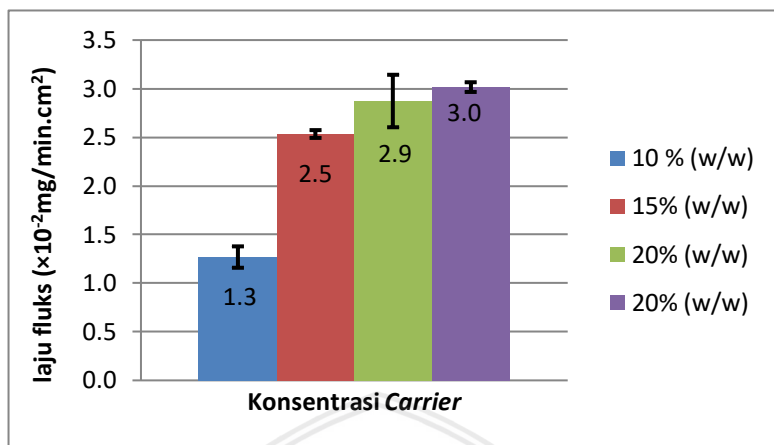
Terlihat pada tabel 4.2 bahwa waktu kesetimbangan tiap konsentrasi berbeda-beda. Hal tersebut menandakan bahwa banyak titik yang digunakan untuk menentukan persamaan laju transpor juga berbeda-beda seperti pada Gambar 4.7. Pada hubungan antara waktu transpor dengan $\ln(C_0/C_t)$ tersebut terlihat bahwa terjadi kenaikan nilai slope dari konsentrasi TOMAC 10% hingga 25%. Hal ini akan mempengaruhi nilai permeabilitasnya. Nilai permeabilitas membran dari konsentrasi TOMAC 10% hingga 25% mengalami kenaikan (Gambar 4.8) begitupula dengan nilai laju fluks (Gambar 4.9).



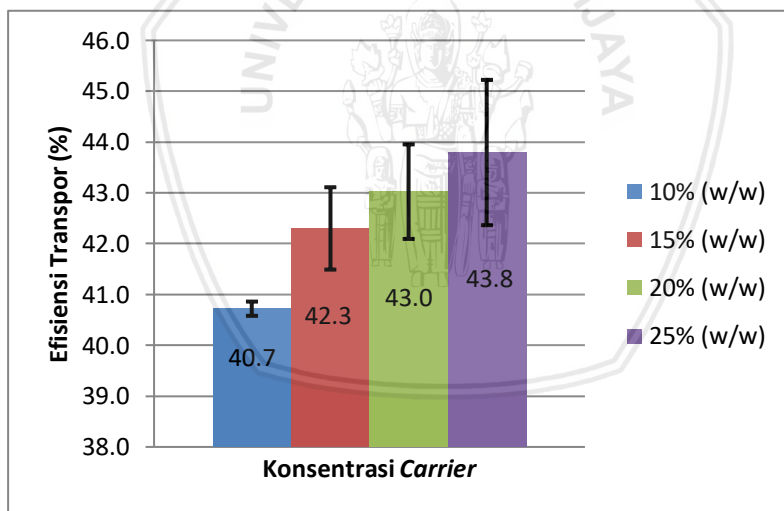
Gambar 4.7 Kinetika Laju Transpor PIM TOMAC variasi konsentrasi 10% w/w (biru), 15% w/w (merah), 20% w/w (hijau), 25% w/w (ungu)



Gambar 4.8 Perbandingan nilai permeabilitas PIM dengan variasi konsentrasi *carrier* TOMAC



Gambar 4.9 Perbandingan nilai laju fluks PIM dengan variasi konsentrasi *carrier* TOMAC



Gambar 4.10 Perbandingan nilai laju fluks PIM dengan variasi konsentrasi *carrier* TOMAC

Berdasarkan data, nilai permeabilitas serta laju fluks PIM dengan konsentrasi TOMAC 25% (w/w) lebih besar diantara variasi konsentrasi lainnya. Begitupula dengan nilai efisiensi transpor (Gambar 4.10) paling tinggi adalah variasi konsentrasi TOMAC 25%. Selanjutnya dilakukan Uji ANOVA pada data permeabilitas, laju fluks dan efisiensi transpor untuk menguji kesamaan rata-rata dari 4 variasi perlakuan konsentrasi *carrier* TOMAC pada PIM. Nilai laju fluks sebanding dengan nilai permeabilitas, sehingga aspek yang diuji ANOVA hanya laju fluks dan efisiensi transpor. Berdasarkan perhitungan diperoleh nilai F hitung laju fluks membran adalah 31,46 sedangkan nilai F hitung efisiensi transpor adalah 6,31. Kedua nilai F hitung tersebut lebih besar daripada nilai F tabel dengan tingkat kepercayaan 95% yaitu 4,07. Hal itu menunjukkan bahwa parameter laju fluks serta efisiensi transpor memiliki nilai rata-rata yang tidak sama pada tiap variasi konsentrasi *carrier*. Sehingga konsentrasi *carrier* yang paling efektif ditentukan dari konsentrasi yang memiliki nilai laju fluks serta efisiensi transpor paling tinggi.

Semakin meningkatnya konsentrasi *carrier* maka semakin meningkat pula nilai permeabilitas, laju fluks dan efisiensi transpornya. Hal ini bersesuaian dengan kesetimbangan kimia dimana semakin banyak konsentrasi reaktan (*carrier*) maka semakin banyak pula kompleks SCN^- dengan *carrier* yang terbentuk. Konsentrasi *carrier* yang paling efektif adalah *carrier* TOMAC 25% (w/w) dengan nilai permeabilitas sebesar $6,1 \times 10^{-4} \text{ mL/min.cm}^2$ dengan nilai SD 0,08 ; nilai laju fluks rata-rata $3 \times 10^{-4} \text{ mg/min.cm}^2$ dengan nilai SD 0,05 dan nilai efisiensi transpor 43,4% dengan nilai SD 1,43.

BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

1. TOMAC merupakan *carrier* yang efektif dalam transpor ion tiosianat. Permeabilitas PIM-TOMAC sebesar $4,8 \times 10^{-4}$ mL/min.cm² menghasilkan laju fluks ion tiosianat sebesar $2,4 \times 10^{-2}$ mg/min.cm² dengan efisiensi transpor sebesar 43,7%.
2. Kenaikan konsentrasi *carrier* menyebabkan kenaikan nilai permeabilitas, laju fluks dan efisiensi transpor. Konsentrasi TOMAC yang efektif dalam mentranpor ion tiosianat adalah 25% (w/w) dengan efisiensi transpor ion tiosianat sebesar 43,4 %.

5.2 Saran

Perlu adanya penelitian lebih lanjut mengenai transpor tiosianat melalui PIM dengan menggunakan jenis *carrier* TOA dengan komposisi yang berbeda.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Marsden J.O., C.I. House, 2006, ***The Chemistry of Gold Extraction***, 2nd ed., Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME), Colorado.
- [2] Dini, P. A., Hermin S. dan Atikah, 2013, ***Pembuatan Tes Kit Tiosianat berdasarkan Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat***, *Kimia Student Jurnal*, Vol.1, No.2, 188-193.
- [3] Reuben, B., Jones, S., Kaur, N., 1985, ***Solvent-Extraction of Thiocyanate Ions with Quaternary Amonium-Salts***, *Chem. Ind.* 7 14–17.
- [4] Olson, G.J., Brierley, C.L., Briggs, A.P., Calmet, E., 2006, ***Biooxidation of Thiocyanate-Containing Refractory Gold Tailings from Minacalpa***, Peru. *Hydrometallurgy* 81, 159–166.
- [5] Cassadella, A., Schaetzle, O., Nijmeijer, K., dan Katja Loos, 2016, ***Polymer Inclusion Membrans (PIM) for the Recovery of Potassium in the Presence of Competetive Cations***, *Journal Polymers* Volume 8, Issue 3.
- [6] Takahama, U., Ansai, T dan Sachiko Hirota, 2013, ***Chapter Four Nitrogen Oxides toxicology of the Aerodigestive Tract***, *Advances in Molecular Toxicology* Volume 7 pages 129 – 177.
- [7] Pranata, A. E., 2017, ***Pengaruh Komposisi Konsentrasi Jenis Anion pada Fasa Penerima terhadap Efisiensi Transpor Pemisahan Ion Tiosianat Melalui PIM***, skripsi, Universitas Brawijaya, Malang.
- [8] Vazques, M.I., Romero, V., Fontas, C., Antico, E., dan Banavente, J., 2014, ***Polymer Inclusion Membrans (PIMs) with The Ionic Liquid (IL) Aliquat 336 as Extractant: Effect of Base Polymer and IL Concentration on Their Physical Chemical and Elastic Characteristics***,

- [9] Sharaf,M., Yoshida, W., Kubota, F., Kolev, S.D. dan Masahiro Goto,2018, ***A Polymer Inclusion Membran Composed of the Binary Carrier PC-88A and Versatic 10 for the Selective Separation and Recovery of Sc***, The Journal of Royal Society of Chemistry Volume 8, halaman 8631-8637.
- [10] Kolev, S D., Baba, Y., Cattrall, R W. Tasaki, Tsutomu., Pereira, N., Perera, J M. Geoffrey W Stevans,2008,***Solid Phase Extraction of Zinc(II) Using a PVC-based Polymer Inclusion Membran with di(2 ethylhexyl)phosphoric Acid (D2EHPA) as the Carrier***,Journal of Talanta Volume 78 halaman 795-799.
- [11] Elumalai, S., G. Muthuraman,2015,***Recovery of Methyl Orange and Congo Red from Aqueous Solutions Using Tri-octyl Amine (TOA) in Benzene as Carrier***,Journal of Prcess Safety and environmental Protection Volume 96,halaman 177-183.
- [12] Gherasim, Cristina Veronica., Bourceanu, Gelu., Grigoras, Vasile Cristian, 2011, ***New Polymer Inclusion, Preparation and Characterization***, Journal of Nanomaterials and Biostructures Volume 4,halaman 1507-1516.
- [13] Parmar, A M., Saravanan, K., Tyagi, B., dan Kannan Srinivasan, 2017,***Solvent- Free facile Synthesis of Di-Octyl Phtalate over Heterogeneous Sulfated Zirconia Acid Catalyst***, Indian Journal of Chemistry Volume 551 halaman 747-755.
- [14] APHA, AWWA and WPCF, 1981, ***Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15th edn.American Public Health Association***, American Water Works Association,Water Pollution Control Federation, Washington, DC, 1193 pp.

- [15] Chang, R., 2005, ***Kimia Dasar: Konsep-konsep Inti Jilid 2***, edisi 3, (diterjemahkan oleh : Suminar Setiati Achmadi, Ph.D.), Penerbit Erlangga, Jakarta.
- [16] Gandjar, I.G dan Abdul R, 2018, ***Spektroskopi Molekuler untuk Analisis Farmasi***, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- [17] Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Catral, R.W., dan Kolev S.D., 2006, ***Extraction and Transpor of Metal Ions and Small Organic Compounds Using Polymer Inclusion Membrans (PIMs)***, *Journal of Membran Science*, 281, 7-41.
- [18] Senhadji, O.K., Tingry, S., Seta, P., Benamor, M., 2010, ***Selective Extraction of Cr(VI) over Metallic Species by Polymer Inclusion Membran (PIM) using Anion (Aliquat 336) as Carrier***, *Journal of Desalination* halaman 59-65.
- [19] Cho, Y., Catrall, R.W., dan Spas D.K., 2017, ***A Novel Polymer Inclusion Membran based Method for Continuous Clean-up of Thiocyanate from Gold Mine Tailings Water***, *Journal of Hazardous Materials* volume 341 halaman 297-303.
- [20] Bhatta, B. C., Panda, N., dan Sujata M, 2013, ***Extraction of Zr(IV) from Hydrochloric Acid with Tri-octyl amine and Cyanex 921 in Kerosene***, *Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* Volume 20 halaman 23.
- [21] Li, G.P., Juan, Q.X., Li, H.Y., dan Ni, N.L., 2015, ***Study of Cyanide Wastewater Treatment by Dispersion Supported Liquid Membran Using Trioctylamine and Kerosene as Liquid Membran***, *Water Science and Technology*, 72 (4), 644-645.

- [22] Stephenson, G.A., Aburub, A., Woods, T.A., 2011, ***Physycal Stability of Salt of Weak Bases in The Solid-State***, *J. Phram. Sci.*, 100(5): 1607-1617.
- [23] U.S. National Library of Medicine, 2009, ***Potasium Thiocyanate***, [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium-thiocyanate), diakses tanggal 9 Desember 2018.
- [24] Pabby, Anil K., Syed S.H. Rizvi dan Ana Maria Sastre, 2015, ***Handbook of Membran Separations : Chemical, Pharmaceutical, Food, And Biotechnological Applications Second Edition***, CRC Press, London.
- [25] U.S. National Library of Medicine, 2009, ***Di-N-Octyl Phtalate***, [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Di-n-octyl-phthalate), diakses tanggal 9 Desember 2018.

