



ANALISIS Cr(III) DENGAN METODE KOPRESIPITASI MENGGUNAKAN NIKEL DIBUTILDITIOKARBAMAT SECARA SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM

Aurelia Anggit Widya Munika*), Mohammad Alauhdin dan Agung Tri Prasetya

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Juli 2014
Disetujui Agustus 2014
Dipublikasikan November 2014

Kata kunci:
DBDTC
dibutilditiokarbamat
electroplating
kopresipitasi
kromi

Abstrak

Analisis krom yang tepat perlu dilakukan untuk mengetahui kadar krom yang sesungguhnya yang terkandung dalam suatu sampel. Metode kopresipitasi merupakan salah satu metode yang banyak digunakan para peneliti untuk penentuan kadar ion-ion logam karena mudah, memiliki ketelitian yang cukup tinggi dan memerlukan waktu yang relatif singkat. Dalam penelitian ini digunakan ligan dibutilditiokarbamat (DBDTC) untuk analisis ion logam krom (III) dalam limbah *electroplating* karena dapat membentuk senyawa kompleks yang netral dan cukup stabil. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kondisi optimum pada analisis krom (III), mengetahui pengaruh keberadaan ion Cu, serta untuk menentukan kadar krom dalam sampel limbah *electroplating*. Hasil optimasi pada $\text{Cr}(\text{DBDTC})_3$ diperoleh λ maks pada 311 nm, pH optimum kopresipitasi adalah 9, konsentrasi DBDTC optimum 0,00665 ppm, dan konsentrasi nikel optimum 33,112 ppm. Keberadaan ion $\text{Cu}(\text{II})$ akan menyebabkan interferensi pada mulai konsentrasi 0,48 ppm. Rata-rata % krom yang terendapkan secara optimum sebesar 72,67 % dan untuk konsentrasi krom dalam sampel limbah *electroplating* sebesar 14,782 ppm.

Abstract

Chromium analysis needs to be studied to determine the actual levels of chromium contained in a sample. Coprecipitation method is a method that is widely used by researchers for determination of metal ions because they are easy, have a fairly high accuracy and require are latively short time. In this research, ligand dibutylthiocarbamate (DBDTC) used for chromium (III) analysis in the electroplating waste because it can form neutral and fairly stable complex compound. The purpose of this research was to determine the optimum conditions for the analysis of chromium (III), determine the effect of the existence of Cu ions, as well as to determine levels of chromium in electroplating waste samples. The optimization resultson $\text{Cr}(\text{DBDTC})_3$ gained λ max at 311 nm, pH optimum coprecipitation was 9, the optimum concentration of DBDTC 6.65×10^{-3} ppm, and the optimum concentration of nickel 33.112 ppm. The existence of $\text{Cu}(\text{II})$ start to interfere at concentrations 0.48 ppm. Average of % chrome optimum precipitation by 72.67% and for concentration chromium contained in electroplating waste sampel was 14.782 ppm.

Pendahuluan

Analisis kimia untuk mengetahui kadar logam berat telah banyak dilakukan. Analisis ini dilakukan untuk mengurangi kadar logam berat yang berada di lingkungan sekitar kita. Salah satunya adalah dengan memekatkan logam tersebut menggunakan senyawa kompleks. Proses pemekatan kadar suatu larutan kompleks seringkali dilakukan dengan tujuan untuk meningkatkan ketelitian sehingga hasil yang diperoleh mendekati harga yang sesungguhnya. Proses pemekatan dalam penelitian ini dilakukan dengan metode kopresipitasi. Dalam proses kopresipitasi, ion logam yang akan dianalisis pada konsentrasi yang rendah yang kemudian diubah menjadi senyawa kompleks organik dengan direaksikan menggunakan ligan kompleks misalnya dialkilditiokarbamat dan terbentuk senyawa yang mempunyai kelarutan yang rendah dalam air.

Salah satu ligan pengompleks yang mampu bereaksi dengan beberapa ion logam adalah dibutilditiokarbamat (DBDTC). Pada penelitian ini, ligan dibutilditiokarbamat yang telah direaksikan dengan nikel mampu mengendapkan ion logam krom. Siddiq, *et al.* (2006) telah melakukan sintesis *one-pot* kompleks logam ditiokarbamat yang baik melalui prosedur cetak (*template*). Disebutkan bahwa struktur yang mungkin terbentuk untuk logam dengan bilangan oksidasi 2 yaitu Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} dan Hg^{2+} dan untuk logam dengan bilangan oksidasi 3 yaitu Cr^{3+} dan Fe^{3+} . Sedangkan aplikasi untuk senyawa dibutilditiokarbamat banyak dilakukan dibidang otomotif sebagai zat tambahan pelumas, bidang pertanian digunakan sebagai pestisida (insektida dan fungisida), bidang geologi sebagai akselerasi dalam vulkanisasi, dan bidang farmasi sebagai antioksidan (Kaludjerovic, *et al.*; 2002) dan *contrast agent* dalam meningkatkan resolusi MRI (Hermann, *et al.*; 2008). Logam ditiokarbamat heterosiklik berpotensi sebagai pestisida dan antioksidan misalnya potassium (1,1-dioxothiolan-3-yl)-dithiocarbamate efektif sebagai fungisida selektif (Vasiliev & Polackov; 2000). Dalam bidang biologis, kompleks Zn dengan ligan NCS_2 dijadikan model secara struktur dan spektroskopi dalam sisi pengikatan logam dalam sejumlah protein metalotreonina dan metalloregulatori.

Grossiord, *et al.* (1998) dalam Asthana (2006) menyatakan bahwa metilen-bis-(dibutilditiokarbamat) merupakan aditif *antiwear*

yang sangat baik dan memiliki sifat antioksidan yang baik. Senyawa ini digunakan pada *gear oils* dan pelumas gemuk. Molibdenum ditiokarbamat sangat baik sebagai *antiwear* dan memiliki sifat mengurangi friksi sehingga disebut *friction modifier*. Gao dan Jason (2003) menambahkan Zn-diamilditiokarbamat dan Sb-diamilditiokarbamat dalam pelumas mesin diesel memiliki sifat antioksidan.

Penelitian terdahulu mengenai analisis tembaga melalui proses kopresipitasi menggunakan spektrofotometri serapan atom, menghasilkan kadar Cu(II) yang terendapkan pada kondisi optimum sebesar 85,819% (Hermawanti; 2009). Penelitian dengan metode kopresipitasi juga dilakukan oleh Hidayat (1991) untuk mendapatkan kandungan total dari As, Se, Sb dan unsur-unsur lain yang dapat terkopresipitasi pada kondisi yang sama. Kopresipitasi yang dilakukan didasarkan pada pembentukan kompleks logam dibenzilditiokarbamat yang tidak larut dalam air.

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan kondisi optimum dari faktor-faktor yang mempengaruhi kopresipitasi yaitu kondisi optimum pH, konsentrasi nikel sebagai kopresipitat, konsentrasi ligan DBDTC, interferensi dari logam Cu, kadar krom yang terendapkan pada kondisi optimum dan aplikasi pada limbah *electroplating*.

Metode Penelitian

Pada penelitian ini ditetapkan dengan variabel terikat yaitu konsentrasi krom (III) sebagai hasil analisis dengan spektrofotometer serapan atom pada kondisi optimal. Variabel bebas yang digunakan adalah pH optimum larutan dalam proses kopresipitasi, konsentrasi optimum nikel sebagai kopresipitat, konsentrasi optimum dibutilditiokarbamat, dan konsentrasi dari Cu (II) sebagai interferen. Bahan meliputi $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, dibutilamin, NH_3 , CS_2 , HNO_3 , $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, aseton buatan *Merck* dengan *grade pro analyst*. Alat yang digunakan neraca analitik (merk *voyager* dengan ketelitian sampai 0,1 mg), pH-meter (merk *TOA model HM-5B*), spektrofotometer serapan atom (AAS) model *Aanalyt100* buatan *Perkin Elmer*, FT-IR buatan *Perkin Elmer* model *Frontier* serta spektrofotometer UV-Vis (*Shimadzu*).

Perlakuan awal adalah mensintesis karbon disulfida sebanyak 4 mL dengan ditambahkan 5 mL ammonium pekat kemudian diaduk sambil ditambahkan sedikit demi sedikit 11 mL dibutilamin. Sintesis ini menghasilkan ligan

DBDTC yang berbentuk kristal. Kristal ligan ini kemudian digunakan untuk membuat larutan DBDTC 2%. Selanjutnya dilakukan optimasi pH larutan dengan cara melarutkan 100 mL larutan Cr (III) 100 ppm, 50 mL larutan Ni (II) 50 ppm, dan 1 mL larutan DBDTC 2%. Setelah itu pH diatur menjadi 7 dengan penambahan NH_3 , selama proses penambahan dilakukan pengadukan hingga terbentuk endapan. Endapan yang terjadi dilarutkan dengan HNO_3 dan etanol sebanyak 2 mL, kemudian diuji dengan AAS. Optimasi pH dilakukan untuk pH 5 sampai 11. Setelah hasil optimasi pH diperoleh, dilakukan uji optimasi konsentrasi nikel sebagai kopresipitat yaitu 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 dan 200 mL dari Ni 50 ppm. Perlakuan berikutnya adalah optimasi konsentrasi DBDTC dengan volume 1 sampai 7 mL DBDTC 2%. Selanjutnya dilakukan uji interferensi Cu(II) terhadap metode ini, dengan menggunakan Cu(II) sebanyak 0-4 mL Cu(II) 100 ppm. Perlakuan pengujian interferensi terhadap limbah *electroplating* hampir sama dengan perlakuan yang dilakukan dengan larutan Cr(III), hanya saja diberi tambahan 1 mL larutan limbah *electroplating*.

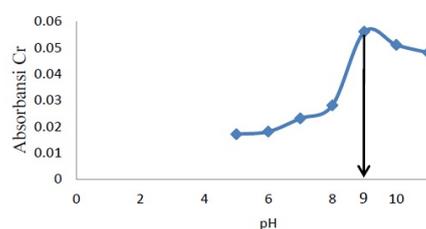
Setelah semua hasil optimasi diperoleh dilakukan penentuan kadar Cr(III) yang terendapkan pada kondisi optimum dengan cara, melarutkan 100 mL Cr(III) 100 ppm, Ni optimal, DBDTC 2% optimal, dan pH optimal lalu diaduk selama 5 menit. Kemudian endapan yang terbentuk dicuci dengan 2 mL akuabides dan dilarutkan dengan 2 mL HNO_3 dan etanol. Larutan yang terjadi diencerkan hingga 10 mL dan kemudian memvariasi larutan Cr(III) sebesar 100, 200, 300 dan 400 ppm, selanjutnya diuji dengan AAS. Kemudian semua hasil optimasi yang diperoleh, diaplikasikan pada larutan limbah *electroplating*, dengan perlakuan 1 mL larutan limbah *electroplating*, Ni optimal, DBDTC 2% optimal, pH optimal dan ditambahkan larutan Cr(III) 100 ppm sebanyak 1 sampai 6 mL. diaduk selama 5 menit, endapan yang terjadi dicuci dengan 2 mL akuabides dan dilarutkan dengan 2 mL HNO_3 dan etanol, kemudian diencerkan hingga 10 mL dan diuji dengan AAS.

Hasil dan Pembahasan

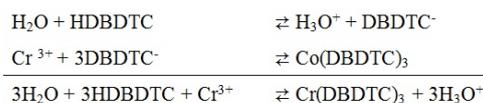
Dari hasil uji fisik menunjukkan bahwa ligan DBDTC berbentuk kristal, berwarna putih kekuningan, larut pada pelarut organik dan mempunyai titik leleh 47°C . Spektra FT-IR menunjukkan serapan penting diantaranya spektra gugus amina pada daerah $3441,01\text{ cm}^{-1}$,

C-H pada daerah $2924,09$ dan $2870,08\text{ cm}^{-1}$, C-C pada daerah $1458,18\text{ cm}^{-1}$, dan C-S tidak terlihat jelas pada rentang $1500-1200\text{ cm}^{-1}$. Dari hasil spektra UV-Vis diperoleh panjang gelombang maksimal pada bilangan gelombang 311 nm .

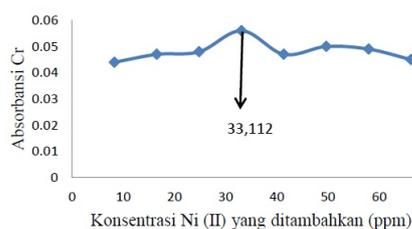
Dari hasil optimasi pH larutan dalam proses kopresipitasi didapatkan hasil paling optimal pada pH 9. Hal ini dikarenakan pada pH tersebut reaksi antara ion logam dengan fraksi ion ligan berlangsung secara optimal. Pada pH lebih dari 9 terjadi kompetisi antara ion hidroksida dengan ion DBDTC yang berasal dari basa yang ditambahkan. Hal ini menyebabkan pembentukan kompleks $\text{Cr}(\text{DBDTC})_3$ berkurang.



Gambar 1. Hasil optimasi pH larutan dalam proses kopresipitasi



Pada optimasi konsentrasi nikel sebagai kopresipitat diperoleh hasil optimum pada penambahan sebesar 100 mL atau setara dengan $33,112\text{ ppm}$. Untuk penambahan lebih dari 100 mL atau $33,112\text{ ppm}$ akan terjadi kompetisi ion logam Ni dan Cr untuk bereaksi dengan ligan DBDTC dalam pembentukan kompleks.

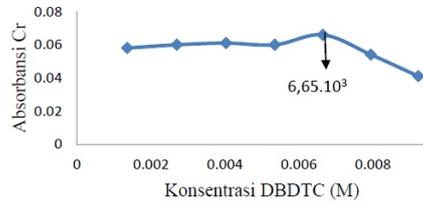


Gambar 2. Hasil optimasi konsentrasi Ni(II) sebagai kopresipitat

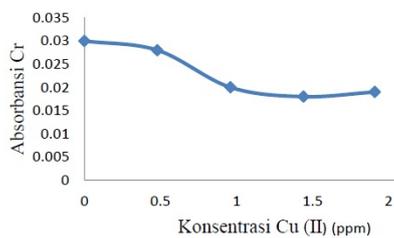
Hasil optimasi ligan DBDTC diperoleh pada penambahan sebesar 5 mL atau setara dengan $6,65 \cdot 10^{-3}\text{ M}$. Sedangkan pada penambahan berikutnya hasil absorbansi yang diperoleh menurun, hal ini dikarenakan kompleks $\text{Cr-Ni}(\text{DBDTC})_2$ yang terbentuk terlarut kembali, sehingga kompleks $\text{Cr}(\text{DBDTC})_3$ tidak terbentuk.

Hasil interferensi Cu(II) baik terhadap

larutan Cr ataupun pada limbah *electroplating* diperoleh hasil bahwa ion Cu akan menginterferensi larutan pada saat penambahan sebesar 2 mL atau setara dengan 0,48 ppm. Dengan perbandingan konsentrasi antara Cr dan Cu sebesar 100:0,48.



Gambar 3. Hasil optimasi konsentrasi DBDTC 2%



Gambar 4. Hasil pengaruh interferensi Cu(II)

Tabel 1. Hasil absorbansi penentuan kandungan Cr(III) yang terendapkan dalam kondisi optimum

No.	Cr(III) terhitung (ppm)	Cr (III) terdeteksi (ppm)	Absorbansi Cr (III)	% Recovery	Rata-Rata (%)
1.	10	10,869	0.024	108.69	72.67
2.	20	13,478	0.030	67.39	
3.	30	17,826	0.040	59.42	
4.	40	22,608	0.051	55.2	

Dari hasil diatas dapat diketahui bahwa untuk penentuan kadar krom yang terendapkan pada kondisi optimum diperoleh pada konsentrasi 100 ppm, hal ini dikarenakan konsentrasi Cr yang terhitung dan terdeteksi mempunyai nilai yang hampir sama. Sedangkan makin besarnya konsentrasi maka semakin kecil presentase yang didapatkan, hal ini dikarenakan terjadinya pergeseran reaksi kesetimbangan antara ion Cr dan ligan DBDTC.

Untuk hasil aplikasi terhadap limbah *electroplating* diperoleh % recovery sebesar 84,15; 94,50 dan 118,71% dengan rata-rata 96,12% seperti terlihat dalam Tabel 2.

Tabel 2. Hasil uji limbah electroplating dengan metode kopresipitasi

Sampel limbah (mL)	Lar. Cr(III) 100 ppm yang ditambahkan (mL)	Abs	Cr(III) teoritis (ppm)	Cr dalam limbah yang ditemukan (ppm)	% Recovery	Rata-rata (%)
1	0	0.033	14,782	-	-	99.12%
1	2	0.028	14,982	12,608	84,15%	
1	4	0.032	15,182	14,348	94,50%	
1	6	0.041	15,382	18,261	118,71%	

Simpulan

Kopresipitasi Cr(III) dengan nikel dibutilditiokarbamat mencapai kondisi optimal pada pH 9 dengan konsentrasi nikel sebagai kopresipitat sebesar 33,112 ppm. Keberadaan ion Cu (II) berpengaruh terhadap hasil analisis krom melalui proses kopresipitasi dengan nikel dibutilditiokarbamat juga analisis terhadap aplikasi limbah *electroplating*, apabila konsentrasi ion Cu(II) dalam larutan sampel mencapai 0,48 ppm atau lebih atau dengan perbandingan konsentrasi antara Cr(III) dan Cu(II) dalam larutan sebesar 100:0,48. Dan pada analisis Cr(III) dalam sampel limbah *electroplating* melalui proses kopresipitasi diperoleh rata-rata % recovery sebesar 99,12%, dan dalam sampel limbah *electroplating* ditemukan kandungan Cr(III) sebesar 14,782 ppm.

Daftar Pustaka

- Asthana P. 2006. *Micro and Nano Scale Experimental Approach to Surface Engineer Metals*. Tesis. Texas A&M University
- Gao dan Jason. 2003. *Specific antioxidant combination for diesel engine lubricating compositions*. Patent. No. EP1350833
- Hermann P, Kotek J, Kubi ek V, & Luke I.2008. *Gadolinium(III) complexes as MRI contrast agents: ligand design and properties of the complexes*. Dalton Trans: 3027
- Hermawanti, G.R. 2009. *Analisis Tembaga Melalui Proses Kopresipitasi Menggunakan Nikel Dithiokarbamat Secara Spektrofotometri Serapan Atom*. Tugas Akhir II. Semarang: FMIPA UNNES
- Hidayat, A. 1991. *Analisis Pengaktifan Neutron Unsur Runutan Dalam Cuplikan Air Permukaan Setelah Kopresipitasi Menggunakan Dibenzilditiokarbamat*. PPTN-BATAN
- Kaludjerovic G. N, Djinovic V. M., Trifunovic S. R., Hodzic I M., & Sabo TJ.2002. Synthesis and characterization of tris-butyl-(1-methyl-3-phenyl-propyl) dithiocarbamate]-cobalt(III) seskvitoluene. *J.Serb.Chem.Soc.* 67 (2): 123–126
- Siddiq, S. Khwaja, Shahab A.A Nami, Lutfullah and Yonas C. 2006. Template Synthesis of Symmetrical Metal Dithiocarbamates. *J. Braz, Chem.Soc.* Vol.17 No. 1: 107-112
- Vasiliev A.N. & Polackov A.D.. 2000. Synthesis of Potassium (1,1-Dioxothiolan-3-yl)-dithiocarbamate. *Molecules.* 5: 1014-1017