

SPESIASI Cr(III) DAN Cr(VI) PADA LIMBAH CAIR INDUSTRI ELEKTROPLATING

Dian Windy Dwiasi, Dwi Kartika

Program Studi Kimia, Jurusan MIPA

Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Jenderal Soedirman, Purwokerto

ABSTRACT

Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in wastewater have been widely investigated. The species of Cr(III) and Cr(VI) in wastewater samples were determined by UV - Vis Spectrometry and Atomic Absorption Spectrometry (AAS). The method described is based upon the spectrophotometric determination of the magenta chromagen ($\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$) formed when 1,5-diphenylcarbazide reacts with hexavalent chromium in sulphuric acid solution. Hexavalent chromium are determined by a calibration curve technique. The result showed that Cr(VI) concentration are still on the government regulation (Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup No. 03/MENKLH/II/1991).

Keywords : speciation, cromium, electroplating industry

PENDAHULUAN

Limbah dari industri kimia pada umumnya mengandung berbagai macam unsur logam berat yang mempunyai sifat akumulatif dan beracun seperti kromium, kadmium, tembaga, timbal, mangan, nikel, seng dan besi. Pada konsentrasi yang rendah, efek ion logam berat dapat berpengaruh langsung hingga terakumulasi pada rantai makanan. Logam berat tersebut dapat ditransfer dalam jangkauan yang sangat jauh di lingkungan, selanjutnya berpotensi mengganggu kehidupan biota lingkungan dan akhirnya berpengaruh terhadap kesehatan manusia walaupun dalam jangka waktu yang lama dan jauh dari sumber polusi utamanya (Suhendrayatna, 2001).

Spesiasi kimia unsur-unsur dalam sampel lingkungan dan biologis sangat penting untuk dilakukan, karena pengaruh dari unsur-unsur tersebut terutama logam berat, pada sistem ekologi dan lingkungan biasanya dipengaruhi oleh bentuk kimianya. Beberapa unsur di lingkungan tidak hanya berada pada keadaan valensi lebih

dari satu, tetapi juga dapat muncul sebagai kation, anion atau netral. Kromium tergolong salah satu limbah jenis bahan beracun berbahaya (B3) yang banyak ditemukan di lingkungan perairan. Ketertarikan dalam spesiasi kromium (Cr) dikarenakan penggunaannya yang tersebar luas dalam berbagai industri seperti industri plating logam, zat warna, penyamakan kulit, dan industri cat (Subramanian, 1988).

Kromium dalam perairan terdapat dalam dua keadaan oksidasi yang stabil yaitu Cr(III) dan Cr(VI). Cr(III) terdapat dalam beberapa jenis hidroksida, meliputi CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 , Cr(OH)_4^- , $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, dan $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$. Cr(VI) dalam larutan berair terdapat sebagai CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , dan HCr_2O_7^- . Cr(VI) dilaporkan sebagai spesies yang toksik dan karsinogenik bagi manusia meskipun dalam konsentrasi yang relatif rendah (Sun, *et al.*, 2003). Cr(VI) dalam kromat (CrO_4^{2-}) dan dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) menyebabkan penyakit ginjal necrosis tubulus dan kanker paru-paru (Crosby, 1998). Richard dan Bourg (1991)

melaporkan jika konsentrasi Cr(VI) dalam tubuh maka akan menyebabkan kematian. Cr(III) merupakan spesies yang penting dalam kehidupan organisme. Cr(III) dilaporkan berperan dalam menjaga agar metabolisme glukosa, lemak dan protein pada mamalia berjalan normal (Anderson, 1989).

Berdasarkan Keputusan Menteri Negara Kependudukan Dan Lingkungan Hidup No. 03/MENKLH/II/1991 tentang penetapan baku mutu lingkungan menyatakan bahwa ambang batas Cr(VI) yang diijinkan berada dalam perairan adalah sebesar 0,05 mg/L (Fardiaz, 1992). Menurut *The Environmental Protection Agency* (EPA), batas maksimum Cr(III) dan Cr(VI) yang diijinkan di dalam air minum adalah 100 µg/L. Batas maksimum paparan bagi anak-anak dalam 10 hari yaitu 1,400 µg/L, sedangkan paparan yang lebih panjang bagi anak-anak sebesar 240 µg/L, paparan yang lebih panjang bagi orang dewasa yaitu 840 µg/L, dan paparan seumur hidup bagi orang dewasa 120 µg/L (ASTDR, 2000).

Metode spesiasi kromium yang sedang dikembangkan akhir-akhir ini adalah dengan menggunakan metode diphenylcarbazid (DPC). Teknik pengolahan sampel yang dilakukan adalah dengan pembentukan kompleks warna (Chuecas and Riley, 1966; Bartlett and James, 1979; Anwar *et al*, 1996; Devaragudi and Hussain Reddy, 1997; Hoshi, 1998). Metode untuk mendeteksi biasanya menggunakan spektroskopi, seperti spektrofotometri UV-Vis, AAS, Elektrotermal AAS (ETAAS), dan *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry* (ICP-AES).

Berdasarkan masalah yang telah dikemukakan maka dipandang perlu dilakukan upaya untuk mengetahui tingkat pencemaran Cr(III) dan Cr(VI) di industri elektroplating. Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan

kandungan Cr(III) dan Cr(VI) di sekitar industri elektroplating

METODE PENELITIAN

Bahan – bahan

Kristal kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$) E. Merck, 1,5-diphenylcarbazid ($C_{13}H_{14}N_4O$), sampel limbah cair industri elektroplating, H_2SO_4 pekat, aseton, akuades.

Instrumentasi

AAS dan Spektrofotometer UV – Vis.

Prosedur

Analisis logam-logam berat dalam limbah cair elektroplating

- Analisis Cr total pada sampel limbah cair

Disiapkan sampel limbah cair sebanyak 25 mL dari berbagai jarak. Sebagian dari larutan tersebut diukur absorbansinya dengan AAS. Absorbansi hasil larutan sampel digunakan untuk menentukan konsentrasi Cr total dalam sampel dengan cara memasukkan harga absorbansi ke dalam persamaan linier kurva standar.

Analisis Cr(VI) dengan metode diphenylcarbazid

- Penentuan panjang gelombang optimum pada pH 1,5

Panjang gelombang optimum ditentukan dengan mengukur absorbansi larutan Cr(VI) yang direaksikan dengan diphenylcarbazid. Lima buah larutan Cr(VI) dengan konsentrasi 0,5 ppm diatur pada pH 1,5 dengan H_2SO_4 pekat dan dikomplekskan dengan 1 mL 1,5-diphenylcarbazid 0,5%. Larutan dikocok dan didiamkan selama 20 menit, kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang 520 - 570 nm menggunakan Spektrofotometer UV - Vis. Larutan blanko dibuat dengan cara yang sama tanpa penambahan Cr(VI).

- b. Penentuan waktu kestabilan kompleks Cr(VI) - diphenylcarbazid pada pH 1,5

Kestabilan kompleks Cr(VI) - diphenylcarbazid ditentukan dengan cara mengukur absorbansi larutan Cr(VI) 0,5 ppm pada pH 1,5 dengan menggunakan H₂SO₄ pekat dan dikomplekskan dengan 1 mL 1,5 - diphenylcarbazid 0,5%. Larutan kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang 545 nm menggunakan Spetrofotometer UV - Vis setiap selang waktu 5 menit selama 60 menit.

c. Pembuatan kurva standar

Dibuat seri larutan standar Cr(VI) 0 - 0,5 ppm yang diasamkan pada pH 1,5 dengan menggunakan H₂SO₄ pekat dan dikomplekskan dengan 1 mL 1,5 - diphenylcarbazid 0,5%. Larutan diukur absorbansinya pada panjang gelombang 545 nm menggunakan spektrofotometer UV - Vis. Data absorbansi digunakan untuk membuat kurva kalibrasi absorbansi vs konsentrasi Cr(VI).

d. Penentuan konsentrasi Cr(VI) dalam sampel limbah cair

Disiapkan masing-masing 5 buah sampel limbah cair elektroplating dengan jarak 0 meter, 100 meter, 200 meter, 400 meter, 600 meter. Larutan diperlakukan dengan perlakuan yang sama seperti pada larutan standar. Larutan diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV - Vis pada panjang gelombang maksimum. Data absorbansi yang diperoleh digunakan untuk menentukan konsentrasi Cr(VI) dalam sampel dengan memplotkannya ke dalam kurva standar.

e. Penentuan konsentrasi Cr(III)

Konsentrasi Cr(III) dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$[\text{Cr(III)}] = [\text{Cr total}] - [\text{Cr(VI)}]$$

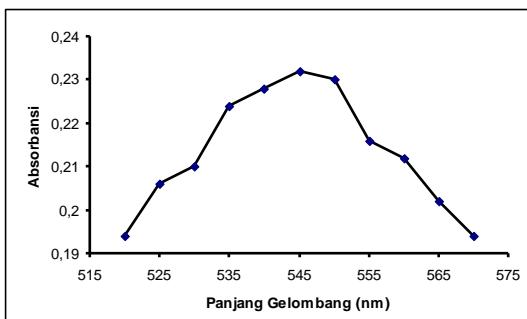
HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode spesiasi kromium dan analisis Cr(VI) dengan metode diphenylcarbazid

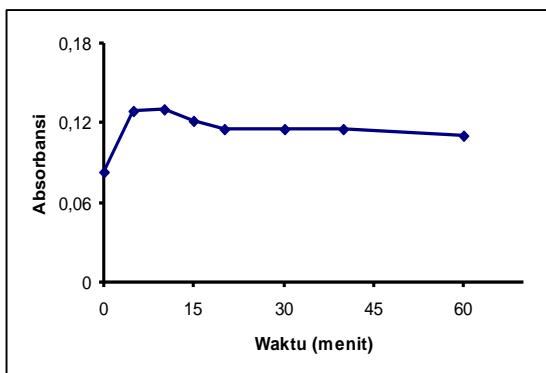
Kromium di lingkungan perairan terdapat dalam berbagai jenis spesies, sehingga analisis penentuan krom total tidak dapat memberikan gambaran keberadaan spesies krom yang bersifat racun atau tidak beracun. Kromium dalam perairan yang dominan adalah spesies Cr(III) dan Cr(VI), sehingga banyak penelitian lebih memfokuskan pada kedua spesies tersebut. Dalam penelitian ini digunakan metode spesiasi dengan pengopleksan kromium dengan 1,5-diphenylcarbazid karena metode ini sangat selektif untuk analisis ion Cr(VI).

Pengukuran konsentrasi Cr(VI) sebagai kompleks diphenylcarbazid dilakukan dengan spektrofotometri UV-Vis. Sebelum dilakukan pengukuran terhadap sampel, agar diperoleh hasil pengukuran yang akurat maka perlu dilakukan optimasi kondisi analisis yang meliputi panjang gelombang, waktu kestabilan kompleks pada volume diphenylcarbazid dan pH larutan penelitian terdahulu.

Hasil optimasi panjang gelombang dapat dilihat pada Gambar 1 dan optimasi waktu kestabilan kompleks pada Gambar 2.



Gambar 1. Kurva optimasi panjang gelombang



Gambar 2. Kurva optimasi waktu kestabilan kompleks

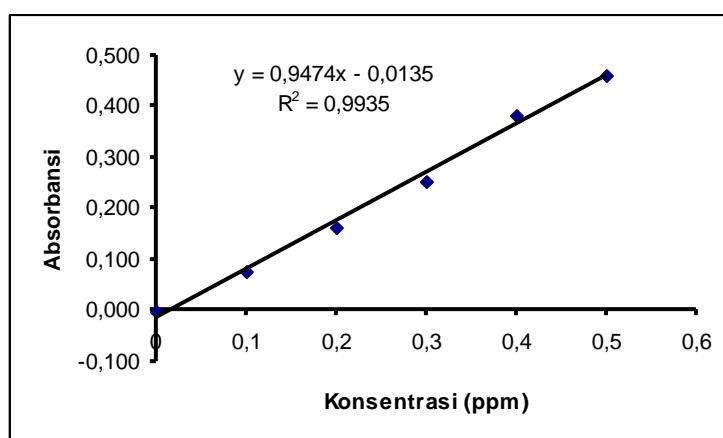
Tabel 1. Kondisi optimum analisis Cr(VI) dengan metode 1,5-diphenylcarbazid

Parameter	Kondisi Optimum
Panjang Gelombang	545 nm
Waktu Kestabilan Kompleks	20 - 40 menit
Volume 1,5-diphenylcarbazid	1 mL / 50 mL Cr(VI) 0,5 ppm
pH awal larutan Cr(VI)	1,5

Pada penentuan kadar Cr(VI) dalam sampel limbah cair yang menggunakan metode 1,5-diphenylcarbazid sebelumnya dilakukan uji linieritas yang ditentukan berdasarkan kurva kalibrasi standar. Kadar Cr(VI) dalam sampel didapatkan dengan memasukkan data absorbansi yang

Hasil penelitian menunjukkan bahwa panjang gelombang yang optimal diperoleh pada 545 nm (Gambar 1) dan terjadinya kestabilan kompleks pada waktu 20 - 40 menit.. Kondisi optimasi secara keseluruhan dapat dilihat pada Tabel 1 berikut :

diperoleh dari pengukuran menggunakan spektrofotometri UV-Vis ke dalam kurva standar. Berdasarkan pengukuran absorbansi terhadap konsentrasi standar, diperoleh kurva kalibrasi seperti yang terlihat pada Gambar 3. Hasil pengukuran kadar Cr(VI) dalam sampel limbah cair dapat dilihat pada Tabel 2.



Gambar 3. Kurva kalibrasi standar Cr(VI)

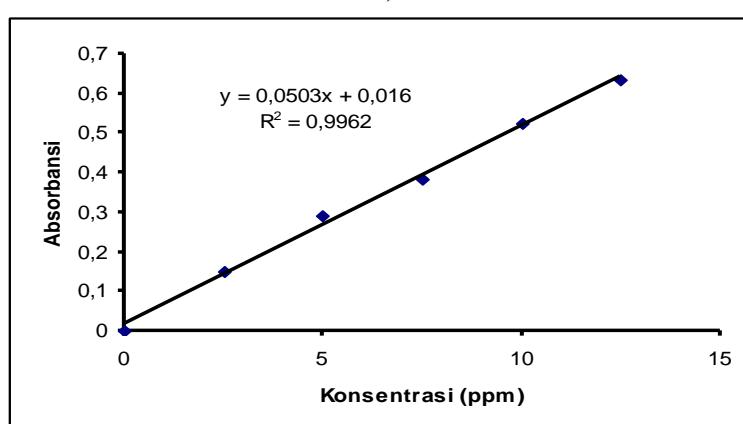
Tabel 2. Hasil pengukuran kadar Cr(VI) dalam sampel limbah cair

Jarak (meter)	Kadar Cr(VI) (ppm)
0	218,5
100	1,2585
200	0,4128
400	0,2348
600	0,0336

Tabel 2 di atas dapat diketahui bahwa semakin jauh jaraknya maka kadar Cr(VI) semakin sedikit. Menurut Keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup No. 03/MENKLH/II/1991 tentang penetapan baku mutu lingkungan menyatakan bahwa ambang batas Cr(VI) yang diizinkan berada dalam perairan adalah sebesar 0,05 mg/L. Pemukiman penduduk kebanyakan berada pada jarak ± 500 meter - 1 km dari industri,

sehingga apabila dilihat dari kadar Cr(VI) pada jarak 600 meter maka kadar Cr(VI) masih berada di bawah ambang batas yang ditetapkan.

Penentuan kadar Cr total dilakukan dengan menggunakan AAS pada kondisi optimum dengan panjang gelombang 357,9 nm, mA = 10 mA, dan perbandingan fuel : oxidant = 3,5 : 3,5. Kurva kalibrasi standar krom total dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Kurva kalibrasi standar Cr total

Hasil pengukuran kadar Cr total dalam sampel limbah cair dapat dilihat pada Tabel 3 berikut :

Tabel 3. Hasil pengukuran kadar Cr total dalam sampel limbah cair

Jarak (meter)	Kadar Cr total (ppm)
0	258,45
100	3,7575
200	0,8747
400	0,4771
600	-0,1789

Berdasarkan Tabel 3 di atas, semakin jauh jaraknya, kadar Cr total dalam sampel limbah cair semakin sedikit.

Penentuan Cr(III) dalam sampel limbah cair diperoleh selisih antara kadar Cr total dengan Cr(VI). Hasil perhitungan kadar

Cr(III) adalah sebagai berikut : pada jarak 0 meter diperoleh kadar Cr(III) sebesar 40,2 ppm; pada jarak 100 meter, kadar Cr(III) diperoleh sebesar 2,499 ppm; pada jarak 200 meter, kadar Cr(III) diperoleh sebesar 0,4169 ppm; pada jarak 400 meter, kadar Cr(III) diperoleh sebesar 0,2423 ppm; pada jarak 600 meter, kadar Cr(III) diperoleh sebesar - 0,5435 ppm.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat diambil kesimpulan bahwa kadar Cr(VI) pada sampel limbah cair elektroplating masih berada di bawah ambang batas yang diizinkan oleh pemerintah sebesar 0,05 mg/L.

DAFTAR PUSTAKA

- Anderson, R. A. 1989. Essentiality of Chromium in Humans. *Sci. Tot. Environ.*, 86, 75 - 81.
- Anwar, J., Aslam, M. A., and Ahmad, M. 1996. Selective Determination of Chromium(VI) by Indirect Spectrophotometry. *J. Analyt. Chem.*, 346, 653 - 658.
- ASTDR. 2000. *Toxicological Profile for Chromium*, Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, G. A : US.
- Bartlett, R. J., and James, B. R. 1979. Behaviour of Chromium in Soils : Oxidation. *J. Environ. Qual.*, 8, 31 - 35.
- Chuecas, D. L., and Riley, J. P. 1966. The Spectrophotometric Determination of Chromium in Sea Water. *Analyt. Chim. Acta.*, 35, 240 - 246.
- Crosby, D. G. 1998. *Environmental Toxicology And Chemistry*. Oxford University Press, Inc. New York.
- Devaragudi, D. S., and Hussain Reddy, K. 1997. Analytical Properties of 5,5-dimethyl 1,3-cyclohexanedion Dithiosemicarbazone Monohydrochloride; Spectrophotometric Determination of Chromium(VI) in Alloy Steels and Industrial Effluents. *Talanta*, 44, 1973 - 1978.
- Fardiaz, S. 1992. *Polusi Air dan Udara*. Kanisius. Yogyakarta.
- Hoshi, S. 1998. The Simple and Rapid Spectrophotometric Determination of Trace Chromium(VI) After Preconcentration as Its Coloured Complex on Chitin. *Talanta*, 47, 1111 - 1116.
- Richard, F. C., and Bourg, A. C. M. 1991. Aqueous Geochemistry of Chromium : A Review. *Water, Res.*, 25, 807 - 816.
- Subramanian, K. S. 1988. Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) by Ammonium Pyrrolidinecarbodithioate - Methyl Isobutyl Ketone Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Analyt. Chem.*, 60, 11 - 15.
- Suhendrayatna. 2001. *Bioremoval Logam Berat Menggunakan Mikroorganisme* : Suatu Kajian Pustaka, on-line, www.istecs.org. Diakses tanggal 12 Juli 2006.
- Sun, H. W. 2003. Determination of Cr(III) and Cr(VI) in Environmental Waters by Derivate Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Flow Injection On-Line Preconcentration with Double - Microcolumn Adsorption. *Journal of The Iranian Chemical Society*, Vol. 1, No. 1, September 2004, pp. 40 - 46