TRANSPOR ION Cu(II) MELALUI MEMBRAN KLOROFORM DENGAN PENGEMBAN ION *p-t*-BUTILKALIKS[6]ARENA

MAGEFIRA

H311 16 003

DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2021

SKRIPSI

TRANSPOR ION Cu(II) MELALUI MEMBRAN KLOROFORM DENGAN PENGEMBAN ION *p*-*t*-BUTILKALIKS[6]ARENA

Disusun dan diajukan oleh:

MAGEFIRA

H31116003

DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2021

TRANSPOR ION Cu(II) MELALUI MEMBRAN KLOROFORM DENGAN PENGEMBAN ION *p-t*-BUTILKALIKS[6]ARENA

Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat

untuk memperoleh gelar sarjana sains

Oleh:

MAGEFIRA

H31116003

MAKASSAR
2021

LEMBAR PENGESAHAN (TUGAS AKHIR)

TRANSPOR ION Cu(II) MELALUI MEMBRAN KLOROFORM DENGAN PENGEMBAN ION *p-t*-BUTILKALIKS[6]ARENA

Disusun dan diajukan oleh:

MAGEFIRA
H31116003

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian yang dibentuk dalam rangka Penyelesaian Studi Program Srajana Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin
pada tanggal 21 April 2021
dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

Pembimbing Utama,	Pembimbing Pertama,
Dr. Maming, M.Si	Dr. Firdaus, MS
NIP. 19631231 198903 1 031	NIP. 19600909 198810 1 001

Ketua Departemen Kimia,

Dr. Abd. Karim, M.Si
NIP. 19620710 198803 1 002

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama	: Magefira
NIM	: H311 16 003
Program Studi	: Kimia
Jenjang	: S1

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul:

TRANSPOR ION Cu(II) MELALUI MEMBRAN KLOROFORM DENGAN PENGEMBAN ION *p-t*-BUTILKALIKS[6]ARENA

Adalah karya tulisan saya sendiri dan bukan merupakan pengambilan alihan tuisan orang lain bahwa skripsi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri.

Apabila di kemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan skripsi ini hasil karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Makassar, 22 April 2021

Yang menyatakan,

Magefira

PRAKATA

Alhamdulillahi Rabbil 'alamin, puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah *Subhanahu wa Ta'ala* yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan hasil penelitian ini dengan judul **"Transpor Ion Cu(II) Melalui Membran Kloroform dengan Pengemban Ion *p-t*-Butilkaliks[6]Arena"**. Hasil penelitian ini merupakan salah satu persyaratan untuk memperoleh gelar Sarjana Kimia S1, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin, Makassar.

Asshalatu wassalam 'ala Rasulillah, salam dan shalawat semoga tetap tercurah kepada Nabi Muhammad *Shallallahu 'Alaihi wasallam*, seorang manusia terbaik yang pernah ada di muka bumi ini, dialah utusan Allah yang membawa perbaikan bagi alam semesta dan seisinya terkhusus kepada manusia agar tak salah arah dalam menentukan hidupnya.

Kemudian, penulis dengan tulus hati dan rasa hormat menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada orang tua tercinta, Ayahanda **Budiman** serta Ibunda **Cutria** yang selalu bersabar membimbing penulis dengan doa dan kasih sayang yang senantiasa mengiringi perjalanan penulis dalam menuntut ilmu. Semoga Allah SWT senantiasa menganugerahkan rahmat, kemuliaan dan karunia kepada keduanya, di dunia maupun di akhirat dan Kakakku tersayang **Rifka Nuryunillah** serta adikku **Syarif Hidayat**, atas do'a dan dorongan semangat yang telah diberikan. Demikian pula keluarga besarku atas dukungannya yang senantiasa mengiringi langkah penulis.

Ucapan terima kasih kepada dosen pembimbing, Bapak **Dr. Maming, M.Si** selaku pembimbing utama dan Bapak **Dr. Firdaus, M.S** selaku pembimbing pertama yang telah sabar memberikan bimbingan dan arahan mulai dari pembuatan proposal sampai penyelesaian laporan hasil penelitian ini. Ucapan terimakasih juga kepada:

1. Ketua dan Sekertaris Jurusan Kimia Bapak **Dr. Abdul Karim, M. Si** dan Ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** dan seluruh Dosen jurusan Kimia, serta staf dan pegawai atas bimbingan dan bantuan dalam proses perkuliahan maupun dalam penyelesaian laporan hasil penelitian ini.
2. Dosen Penguji, Ibu **Dr. Rugaiyah, M.Si** dan bapak **Dr. Djabal Nur Basir, M.Si.**, terima kasih atas saran dan masukannya.
3. Seluruh dosen dan staf Departemen Kimia yang telah memberikan banyak ilmu dan senantiasa membantu penulis dalam hal perkuliahan.
4. Seluruh analis laboratorium yang senantiasa membantu penulis selama proses penelitian mulai dari awal hingga selesai.
5. Teman Panel Tercinta **A. Mena Mulya Raja** dan **Darwini** yang selalu mendukung, mendengarkan keluh maupun kesah, dan memberi semangat kepada penulis mulai dari awal proses penelitian ini dimulai hingga selesai.
6. Sahabat tercinta **Ummi Hayati, Mar'atul jannah, Sulfitriani, Ayu Lukmana Sari** dan **Serli** yang selalu mendukung, mendengarkan keluh maupun kesah, memberi semangat dan kasih sayang kepada penulis mulai dari sekolah menengah atas hingga saat ini.
7. Sahabat Workshop tersayang **Riska Angriyani Aziz**, **Amaliah Mutmainnah**, **Sriwahyuni Ismail**, dan **Andi Eka Sri Rahayu** yang

membuat masa kuliah lebih berwana, memberi semangat, dukungan, dan segala bentuk bantuan kepada penulis.

8. Sahabat strong women **Bee, Izzah, Dian, Ana, Mayumi, Mega,** dan **Elya** yang telah menemani dalam belajar agama, menyediakan kos selama kuliah dan masa-masa indah selama kuliah yang diberikan kepada penulis.
9. Terima kasih kepada **Pejantan Kromofor** yang selalu siap membantu, mengantar, menjemput penulis.
10. Teman-teman seperjuangan **"KROMOFOR 2016"** atas segala bantuan dan selalu memberi dukungan kepada penulis mulai dari awal perkuliahan hingga tahap ini.
11. Teman-teman **Pengurus Himpunan Mahasiswa Kimia (HMK) periode 2018/2019** atas segala bantuan dan selalu memberi dukungan kepada penulis.
12. Teman-teman Pengurus **BEM FMIPA UNHAS periode 2019/2020** atas segala bantuan dan selalu memberi dukungan kepada penulis.
13. Teman-teman **KKN Gel. 102 Desa Alenangka, kec. Sinjai Selatan, Kab. Sinjai,** terimakasih atas kenangan KKN-nya selama sebulan yang sangat tak terlupakan.
14. Terima kasih kepada **Pak Taufik** yang telah memperbaiki alat penelitian kami yang sempat rusak.
15. Semua pihak yang tidak sempat tertulis namanya yang telah memberikan dukungan maupun bantuan kepada penulis.

Semoga segala bentuk bantuan, yaitu do'a, saran, motivasi dan pengorbanan yang telah diberikan kepada penulis dapat bernilai ibadah dan

diganjarkan pahala di sisi Allah *Subhanahu wa Ta'ala*. Aamiin Allahumma Amin. Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, maka penulis sangat menghargai bila ada kritik dan saran demi penyempurnaan isi skripsi ini. Akhir kata penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi diri penulis pribadi maupun pembaca. Terima kasih.

Makassar, Januari 2021

Penulis

ABSTRAK

Penelitian mengenai transpor ion Cu(II) melalui membran kloroform dengan pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[6]arena telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh pH fasa sumber, konsentrasi fasa sumber, waktu kontak dalam transpor ion Cu(II) serta mengetahui jumlah kadar yang dapat tertranspor ke fasa target. Pada penelitian ini variasi pH fasa sumber yaitu pada pH 3, 4, 5, dan 6. Untuk variasi konsentrasi fasa sumber dilakukan pada konsentrasi 1×10^{-5} M; 2×10^{-5} M; 3×10^{-5} M; 5×10^{-5} M ; 8×10^{-5} M; dan $1{,}2\times10^{-4}$ M. Variasi waktu kontak dilakukan pada waktu 2, 6, 12, 18, dan 24 jam. Proses transpor berlangsung dengan kecepatan pengadukan 150 rpm, temperatur ± 28^{o}C selama 24 jam. Analisis dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Hasil penelitian memperlihatkan pH optimum pada pH 4. Kemudian diperoleh konsentrasi optimum yaitu 8×10^{-5} M, waktu kontak optimum yaitu pada waktu 12 jam, dan kadar ion Cu(II) yang dapat tertranspor dari fasa sumber ke fasa target pada kondisi optimum adalah 8×10^{-5} M dengan persentase transpor sebesar 100%.

Kata kunci: transpor membran cair, *p*-*t*-butilkaliks[6]arena, logam berat

ABSTRACT

Research has been carried out on the transport of Cu(II) ions through chloroform membranes with the ion carrier *p-t*-butylcalix[6]arene. The purpose of this study was to determine the effect of source phase pH, source phase concentration, contact time in Cu(II) ion transport and to determine the amount of levels that can be transported to the receiving phase. In this study, variations in the pH of the source phase were at pH 3, 4, 5, and 6. For variations in the concentration of the source phase, it was carried out at a concentration of 1×10^{-5} M; 2×10^{-5} M; 3×10^{-5} M; 5×10^{-5} M ; 8×10^{-5} M; and $1,2\times10^{-4}$ M. Variations in contact time were made at 2, 6, 12, 18, and 24 hours. The transport process takes place with a stirring speed of 150 rpm, temperature of ±28 ^{o}C for 24 hours. The analysis was performed using an atomic absorption spectrophotometer. The results showed the optimum pH was at pH 4. Then the optimum concentration was obtained, namely 8 × 10-5 M, the optimum contact time was 12 hours, and the Cu (II) ion content which could be transported from the source phase to the target phase at the optimum conditions was 8 × 10-5 M with a transport percentage of 100%..

Key words: liquid membrane transport, *p-t*-butylcalix[6]arene, heavy metal

DAFTAR ISI

Halaman

PRAKATA..... iv

ABSTRAK..... viii

ABSTRACT..... ix

DAFTAR ISI..... x

DAFTAR GAMBAR..... xii

DAFTAR LAMPIRAN..... xiii

DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN..... xiv

BAB I. PENDAHULUAN..... 1

1.1 Latar Belakang..... 1

1.2 Rumusan Masalah..... 3

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian..... 3

1.3.1 Maksud Penelitian..... 3

1.3.2 Tujuan Penelitian..... 4

1.4 Manfaat 4

BAB II. TINJAUAN PUSTAKA..... 5

2.1 Pencemaran Logam Berat..... 5

2.2 Logam Tembaga 8

2.3 Transpor Membran Cair..... 10

2.4 Kaliks[n]arena..... 14

BAB III. METODE PENELITIAN..... 19

3.1 Bahan Penelitian..... 19

3.2 Alat Penelitian..... 19

3.3 Waktu dan Tempat Penelitian..... 19

3.4 Prosedur Penelitian..... 19

3.4.1 Pembuatan Larutan Pengemban Ion..... 19

3.4.2 Pembuatan Larutan Tembaga 19

3.4.3 Proses Transpor..... 20

3.4.3.1 Transpor dengan Variasi pH 20

3.4.3.2 Transpor dengan Variasi Konsentrasi 20

3.4.3.3 Transpor dengan Variasi Waktu 21

BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN..... 22

4.1 Pengaruh pH Fasa Sumber 23

4.2 Pengaruh Konsentrasi Logam Cu dalam Fasa Sumber.. 25

4.3 Pengaruh Waktu Kontak..... 27

BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN..... 30

5.1 Kesimpulan..... 30

5.2 Saran..... 30

DAFTAR PUSTAKA 31

LAMPIRAN 37

DAFTAR GAMBAR

Gambar Halaman

1. Jenis Membran Cair..... 11

2. Model reaktor transpor melalui teknik membran cair fasa ruah..... 12

3. Spesiasi Cu(II) fungsi pH..... 13

4. Struktur umum kaliks[*n*]arena..... 14

5. Senyawa Kaliks[4]arena (a), kaliks[5]arena (b), kaliks[6]arena (c)..... 15

6. Struktur senyawa *p*-*t*-butilkaliks[6]arena..... 17

7. Pengaruh pH fasa sumber 23

8. Pengaruh konsentrasi logam Cu(II) 25

9. Pengaruh waktu kontak 27

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran Halaman

1. Skema Kerja Penelitian..... 37
2. Bagan Kerja..... 38
3. Gambar Penelitian..... 42
4. Perhitungan..... 44
5. Tabel Data Hasil Penelitian..... 51

DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

SLM	: *Supported Liquid Membrane*
ELM	: *Emulsion Liquid Membrane*
BLM	: *Bulk Liquid Membrane*
GI	: Gastrointestinal atau pendarahan saluran cerna
SSP	: Sistem Saraf Pusat
mg/L	: miligram/liter
mg/kg	: miligram/kilogram
^{o}C	: Derajat celcius
Å	: Angstrom
ppm	: part per million
µmol/g	: mikromol/gram
ϕ	: diameter tabung
pH	: potensial hidrogen
cm	: sentimeter
mL	: mililiter
M	: molar
rpm	: rotasi per menit

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pencemaran lingkungan perairan yang berasal dari limbah logam berat, baik dalam bentuk larutan maupun padatan merupakan salah satu pencemaran lingkungan yang berbahaya dan memerlukan penanganan (Hamzah dkk., 2013). Pencemaran logam berat sangat berbahaya karena bersifat toksik, tidak dapat terdegradasi secara alami dan cenderung terakumulasi dalam air, sedimen dasar perairan, dan tubuh organisme (Harun dkk., 2008; Rochayatun dkk., 2006).

Salah satu logam berat yang tergolong bahan berbahaya dan beracun dalam limbah cair di lingkungan adalah tembaga (Cu). Dampak logam tembaga sangat potensial karena banyak dimanfaatkan dalam industri, terutama dalam industri elektroplating, tekstil dan industri logam (*alloy*). Ion Cu(II) bersifat toksik bagi manusia karena dapat terakumulasi di otak, jaringan kulit, hati, pankreas dan miokardium. Oleh karena itu, proses penanganan limbah cair industri menjadi bagian yang sangat penting dalam industri sebelum dibuang ke lingkungan (Rochayatun dkk., 2003).

Upaya penanganan pencemaran logam berat sebenarnya dapat dilakukan dengan berbagai metode. Beberapa metode yang sudah dikembangkan antara lain metode pertukaran ion menggunakan resin penukar ion (*exchange resins*), penyerapan dengan menggunakan karbon aktif, elektrodialisis, dan *reverse* osmosis (Purnomo, 2009). Salah satu teknik pengolahan limbah cair yang banyak dikaji saat ini adalah pemisahan dengan teknik membran cair yang didasarkan pada transpor ion logam melalui suatu membran cair yang mengandung senyawa

pembawa ion yang mobil (Haris, 2003). Teknik membran cair memiliki keuntungan antara lain pembuatan dan pelaksanaannya relatif lebih sederhana, pemakaian bahan kimia relatif sedikit dan dapat digunakan secara kontinu serta mempunyai fluks yang lebih tinggi (Richard, 1996). Pemisahan yang lebih selektif dari teknik membran cair fasa ruah ini dapat dicapai dengan pengaturan pH, konsentrasi pengemban ion, dan waktu kontak tertentu (Hiratani dkk., 1997). Salah satu faktor yang sangat menentukan efisiensi dan selektivitas transpor logam dengan metode tersebut adalah sifat pengemban ion, dalam hal ini adalah struktur, gugus fungsi, dan kepolaran molekulnya (Bohmer, 1995; Gutsche, 1998). Beberapa senyawa pengemban ion yang dapat digunakan dalam metode transpor membran cair ini adalah dari golongan senyawa (a.) eter mahkota, (b.) kriptan, (c.) kaliks[*n*]arena, dan (d.) siklodekstrin (Lindoy, 1990; Izatt dkk., 1983; Bohmer, 1995; Ikeda dan Shinkai, 1997; Firdaus, 2007).

Kaliks[n]arena merupakan senyawa makrosiklik yang sangat berpotensi digunakan sebagai pengemban ion pada pemisahan ion logam dengan transpor membran cair karena mempunyai struktur yang menyerupai keranjang sehingga dapat berperan sebagai molekul inang, pada umumnya larut dalam pelarut organik, dan gugusnya mudah divariasi (seperti karboksil, sulfonil, eter, amida, amino) dengan ukuran cincin yang berbeda-beda (Gutsche, 1998; Cobben dkk., 1992). Selektivitas senyawa kaliks[n]arena terhadap ion logam berat berhubungan dengan gugus selektif pada cincin molekul yang sesuai dengan sifat ion logam yang akan dipisahkan (Gutsche, 1998; Nijenhuis dkk., 1991). Menurut Gutsche (1998), Kaliks[6]arena merupakan salah satu senyawa kaliks[*n*]arena dengan diameter rongga sekitar 2,0-2,9 Å yang diduga dapat berperan sebagai pengemban ion logam dengan adanya gugus OH sebagai penjerap ion, sehingga dapat

membentuk kompleks dengan ion Cu(II) yang memiliki jari-jari ion sebesar 0,96 Å (Yudo, 2006) yang distabilkan oleh anionnya.

Berdasarkan permasalahan yang telah diuraikan, maka akan dilakukan penelitian mengenai transpor ion Cu(II) melalui membran kloroform dengan pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[6]arena.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas, maka permasalahan yang muncul pada proses transpor ion Cu(II) menggunakan *p*-*t*-butilkaliks[6]arena sebagai pengemban ion dalam membran kloroform adalah sebagai berikut :

1. berapa pH optimum fasa sumber pada transpor ion Cu(II) dengan pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[6]arena?
2. berapa konsentrasi optimum fasa sumber pada pH optimum terhadap transpor ion Cu(II) dengan pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[6]arena?
3. berapa waktu kontak optimum pada pH dan konsentrasi optimum terhadap proses transpor ion Cu(II) dari fasa sumber ke fasa target dengan pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[6]arena?
4. berapa kadar ion Cu(II) yang dapat tertranspor dari fasa sumber ke fasa target pada kondisi optimum dengan pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[6]arena?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Maksud penelitian ini adalah untuk mengetahui dan mempelajari proses transpor ion Cu(II) melalui membran kloroform dengan pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[6]arena.

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian transpor ion Cu(II) menggunakan *p*-*t*-butilkaliks[6]arena sebagai pengemban ion dalam membran kloroform adalah sebagai berikut:

1. menentukan pH optimum fasa sumber pada transpor ion Cu(II) dengan pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[6]arena,
2. menentukan konsentrasi optimum fasa sumber pada pH optimum terhadap transpor ion Cu(II) dengan pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[6]arena,
3. menentukan waktu kontak optimum pada pH dan konsentrasi optimum terhadap proses transpor ion Cu(II) dari fasa sumber ke fasa target dengan pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[6]arena,
4. menentukan kadar ion Cu(II) yang dapat tertranspor dari fasa sumber ke fasa target pada kondisi optimum dengan pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[6]arena.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam pengembangan metode pemisahan ion logam, khususnya untuk tujuan penanganan masalah pencemaran logam berat di lingkungan. Selain itu, beberapa jenis logam yang bernilai ekonomis seperti emas, perak dan tembaga dapat dimanfaatkan kembali. Penelitian ini juga dapat dijadikan acuan untuk mengembangkan senyawa *p*-*t*-butilkaliks[6]arena sebagai pengemban ion.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pencemaran Logam Berat

Limbah logam berat sangat berbahaya bagi lingkungan akuatik maupun non akuatik, organisme yang terlibat didalamnya termasuk manusia. Logam berat berbahaya bagi manusia karena dapat menimbulkan efek biotoksik yang dapat mengakibatkan penyakit akut maupun kronis (Srivastava & Goyal, 2010). Menurut Durube dkk. (2007) dalam jurnal Santi dkk. (2017), logam berat merupakan unsur yang biasa juga disebut sebagai unsur esensial karena tidak dapat dibentuk sendiri oleh tubuh manusia, hewan dan tumbuh-tumbuhan.

Logam berat adalah unsur logam yang mempunyai massa jenis lebih besar dari 5 g/cm^3 (Subowo dkk., 1999). Menurut Yudo (2006), Pencemaran logam berat seperti besi (Fe), mangan (Mn), seng (Zn), kadmium (Cd), cromium (Cr), tembaga (Cu), timbal (Pb), nikel (Ni) dan raksa (Hg). Berdasarkan sudut pandang toksikologi, logam berat ini dapat dibagi dalam dua jenis. Jenis pertama adalah logam berat esensial, dimana keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme hidup, namun dalam jumlah yang berlebihan dapat menimbulkan efek racun. Contoh logam berat ini adalah Zn, Cu, Fe,Co, Mn, Ni dan sebagainya. Sedangkan jenis kedua adalah logam berat tidak esensial atau beracun, di mana keberadaannya dalam tubuh masih belum diketahui manfaatnya atau bahkan dapat bersifat racun, seperti Hg, Cd, Pb, Cr dan lain-lain. Logam berat ini dapat menimbulkan efek kesehatan bagi manusia tergantung pada bagian mana logam berat tersebut terikat dalam tubuh. Apabila kepekatan logam-logam

ini tinggi dari biasa, logam-logam ini akan menjadi suatu ancaman bagi kesehatan manusia jika memasuki rantai makanan.

Keberadaan logam tembaga, kadmium, timbal, dan merkuri, merupakan masalah cukup serius. Limbah yang mengandung logam berat perlu mendapat perhatian khusus, mengingat dalam konsentrasi tertentu dapat memberikan efek toksik yang berbahaya bagi kehidupan manusia dan lingkungan di sekitarnya (Lefifajri, 2010).

Kandungan logam berat dalam air biasanya akan bertambah dari waktu ke waktu karena bersifat bioakumulatif sehingga biota air dapat digunakan sebagai indikator pencemaran logam (Darmono, 1995). Menurut Arsyad dkk. (2012), dari waktu ke waktu, logam berat dapat berpindah-pindah dari sumbernya serta seringkali memasuki rantai makanan di laut dan berpengaruh pada organisme laut. Logam berat terdapat dalam bentuk terlarut dan tersuspensi. Dalam kondisi alami ini, logam berat dibutuhkan oleh organisme untuk pertumbuhan dan perkembangan hidupnya (Effendi, 2000). Logam berat jika sudah terserap ke dalam tubuh maka tidak dapat dihancurkan tetapi akan tetap tinggal di dalamnya hingga nantinya dibuang melalui proses ekskresi. Hal serupa juga terjadi apabila suatu lingkungan terutama di perairan telah terkontaminasi (tercemar) logam berat maka proses pembersihannya akan sulit sekali dilakukan (Nordberg dkk., 1986).

Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. 51 Tahun 1995 tentang baku mutu limbah cair bagi kegiatan industri, konsentrasi tembaga yang diperbolehkan ada di dalam limbah industri adalah sebesar 3 ppm, bila konsentrasi tersebut melebihi baku mutu maka akan berdampak negatif bagi lingkungan dan kesehatan manusia (Pratiwi dkk., 2015).

Menurut Said (2010), terdapat beberapa metoda untuk menghilangkan atau mengeluarkan logam berat di dalam air yaitu dengan proses oksidasi kimia, proses pertukaran ion, proses adsorpsi, proses elektrokimia, proses *reverse* osmosis serta alternatif lain dengan metoda biosorpsi, oleh karena itu pemilihan suatu metoda penghilangan logam berat tergantung dari kondisi pencemarnya misalnya konsentrasi logam berat di dalam air limbah, jenis logam berat, konsentrasi logam berat di dalam air olahan, serta ketersediaan lahan, debit air limbah yang akan diolah dan parameter lainnya. Tiap metoda mempunyai kelebihan serta kekurangan. Penghilangan logam tembaga (Cu) di dalam air limbah dapat dilakukan dengan cara pengendapan menjadi bentuk garam yang tak larut di dalam air, pengendapan sebagai logam tembaga dan dapat juga dihilangkan dengan proses pertukaran ion. Proses yang banyak digunakan umumnya adalah proses pengendapan logam tembaga sebagai garam atau hidroksida yang tak larut di dalam air. Proses pengolahan air limbah yang mengandung beberapa jenis logam berat, untuk mendapatkan air olahan dengan kualitas yang diharapkan kemungkinan tidak dapat dilakukan dengan hanya menggunakan satu proses tertentu, dan hal tersebut harus dilakukan dengan kombinasi beberapa proses. Senyawa tembaga dapat diolah dengan baberapa cara antara lain :

a. mengendapkan sebagai hidroksida atau sulfida.
b. kedua menangkap ion Cu dengan resin tertentu dalam proses penukar ion atau ion exchange, dengan proses ini kadar Cu dari 1 ppm dapat diturunkan sampai 0,03 ppm.
c. Ketiga dengan cara penguapan dan elektrolisa, cara ini lebih sesuai untuk air buangan dengan kadar Cu rendah.

2.2 Logam Tembaga

Tembaga adalah salah satu unsur pada golongan I B periode 4 dalam tabel periodik unsur. Tembaga dengan nama kimia *cupprum* dilambangkan dengan Cu, mempunyai nomor atom 29, massa atom relatif 63,546, titik lebur 1983,4 ^{o}C, titik didih sebesar 2567 ^{o}C, jari-jari atom 1,173 Å, dan jari-jari ion Cu^{2+} 0,96 Å. Unsur logam ini berbentuk kristal dengan warna kemerahan. Unsur tembaga di alam, dapat ditemukan dalam bentuk logam bebas akan tetapi lebih banyak ditemukan dalam bentuk persenyawaan atau sebagai senyawa padat dalam bentuk mineral (Yudo, 2006). Tembaga mempunyai potensial elektrode standar positif, tidak larut dalam asam klorida dan asam sulfat encer, meskipun dengan adanya oksigen bisa larut sedikit (Palar, 2004).

Salah satu elemen mikro yang sangat dibutuhkan oleh organisme baik darat maupun perairan meskipun dalam jumlah yang kecil adalah tembaga (Cu). Umumnya, logam tembaga berada di perairan berasal dari adanya kegiatan industri di sekitar daerah perairan tersebut. Biota perairan akan menyerap logam Cu ini secara berkelanjutan apabila keberadaannya di perairan selalu tersedia, terutama bagi biota perairan dengan mobilitas yang rendah seperti kerang (Cahyani dkk., 2012).

Tembaga (Cu) termasuk ke dalam kelompok logam essensial, dimana dalam kadar yang rendah dibutuhkan oleh organisme sebagai koenzim dalam proses metabolisme tubuh, sifat racunnya baru muncul dalam kadar yang tinggi (Rochayatun dkk., 2003). Menurut Palar (2004), pada konsentrasi 0,01 ppm fitoplankton akan mati karena Cu menghambat aktivitas enzim dalam pembelahan sel fitoplankton. Konsentrasi Cu dalam kisaran 2,5-3,0 ppm dalam badan perairan akan membunuh ikan-ikan.

Tembaga adalah salah satu unsur mineral mikro yang sangat berperan dalam proses metabolisme tubuh. Kekurangan tembaga dapat menyebabkan tidak berfungsinya sistem enzim, sehingga sistem metabolisme dan fisiologi tubuh tidak bekerja secara normal dan menyebabkan gangguan dalam pembentukan darah. Sebaliknya, bila kelebihan tembaga akan menyebabkan toksisitas yang akan mengakibatkan kerusakan jaringan tubuh (Wibowo dkk., 2017).

Menurut Said (2010), logam tembaga (Cu) umumnya banyak dijumpai di dalam air limbah pelapisan logam, industri kawat, industri cat, industri pengerjaan logam, industri pabrikasi papan sirkuit (*printed circuit board manufacturing*) dan lain-lain. Konsentrasi logam Cu di dalam air limbah bervariasi dari beberapa ribuan mg/L untuk air limbah, pencelupan pelapisan logam sampai beberapa mg/L untuk air limbah proses pencucian.

Salah satu jalur yang dapat mempercepat peningkatan pencemaran logam tembaga (Cu) adalah aktifitas penduduk dalam industri maupun limbah rumah tangga. Selain itu pemukiman padat penduduk menghasilkan limbah rumah tangga yang berpotensi besar dalam mentransfer logam tembaga (Cu) ke perairan karena sebagian besar penduduk akan membuang limbahnya ke saluran irigasi sebagai aliran pembuangan limbah cair (Setyowati, 2006).

Tembaga (Cu) sebetulnya diperlukan untuk perkembangan tubuh manusia. Tetapi, dalam dosis tinggi dapat meyebabkan gejala GI, SSP, ginjal, hati, muntaber, pusing kepala, lemah, anemia, kramp, konvulsi, shock, koma, dan dapat meninggal. Dalam dosis rendah menimbulkan rasa kesat, warna, dan korosi pada pipa, sambungan dan peralatan dapur (Slamet dan Juli, 1996). Menurut Widowati (2008), nilai toksisitas tembaga berkisar antara 0.02-1,0 mg/L. Sementara itu kadar standar baku mutu logam berat pada biota perairan untuk tembaga sebesar

0,02 mg/kg dan batas maksimum kadar Cu yang diperbolehkan dalam makanan sebesar 1,0 mg/kg.

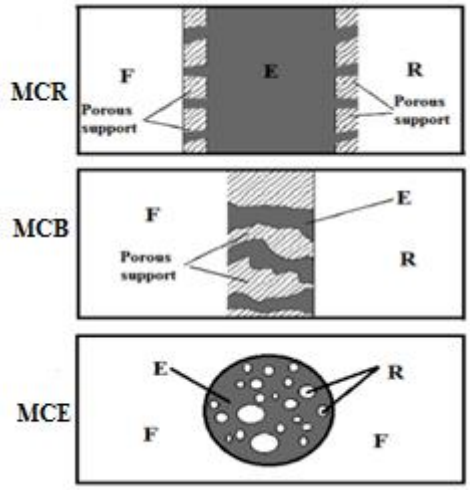
2.3 Transpor Membran Cair

Transpor ion melalui membran cair adalah salah satu teknik pemisahan yang dikembangkan saat ini karena teknik ini memberikan jangkauan aplikasi yang luas dan potensial karena karakteristiknya, seperti kemudahan dalam pengoperasiannya, biaya operasional yang relatif lebih murah dan efisien (tahap ekstraksi dan ekstraksi balik terjadi dalam satu tahap) dengan keselektifan yang tinggi (Nezhadali dkk., 2008).

Menurut Harimu dkk. (2010), Transpor ion melalui membran cair memegang peranan penting dalam simulasi fungsi membran biologi dan teknologi pemisahan karena efisiensi transpor yang tinggi, selektivitas yang baik dan menguntungkan secara ekonomi. Reaksi kimia yang terlibat dalam ekstraksi dan pelucutan untuk logam target (solut) menggunakan membran transpor secara mendasar sama dengan sistem ekstraksi pelarut. Namun perbedaan mendasar dari kedua sistem pemisahan tersebut adalah untuk sistem membran transpor, logam target dipisahkan oleh membran. Obyek utama dalam penelitian membran transpor adalah memaksimalkan fluks membran untuk meningkatkan efisiensi ekstraksi dan selektivitas yang sebanding dengan sistem ekstraksi pelarut.

Secara umum, membran cair dibagi menjadi tiga kategori dalam hal teknologi pembuatan: membran cair berpendukung (SLM), membran cair emulsi (ELM) dan membran cair fasa ruah (BLM). Gambar 1 menunjukkan representasi skematis dari berbagai jenis membran cair (Kocherginsky dkk., 2007; Dzygiel dan Wieczorek, 2010). BLM biasanya terdiri dari umpan berair curah dan satu fase

penerimaan dipisahkan oleh fase organik yang tak larut air dalam tabung berbentuk-U (Kocherginsky dkk., 2007). Dalam ELM, fase penerimaan diemulsi dalam membran cair. Emulsi kemudian didispersikan dalam umpan solusi dan transfer massa dari umpan ke fase penerima emulsi terjadi. Selaput cair dapat berupa air atau organik, namun sebagian besar publikasi menganggapnya organik (Dzygiel dan Wieczorek, 2010; Davoodi-nasab dkk., 2017). Di SLM, fase organik yang memainkan peran membran cair mengisi pori-pori dari polimer berpori mendukung dan menstabilkan dengan cara kekuatan kapiler (Amini dkk., 2018).



Keterangan:

MCR= membran cair ruah

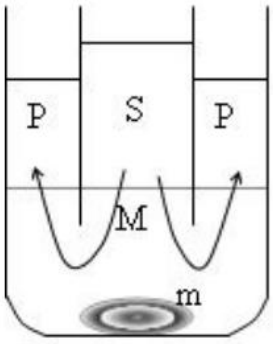
MCB= membran cair berpendukung

MCE= membran cair emulsi

Gambar 1. Jenis membran cair (Amini dkk, 2018)

Fenomena transpor dalam membran cair ruah menunjukkan bahwa kompleks yang sesuai dapat dipengaruhi oleh sifat fisikokimia (hubungan permeabilitas dan selektivitas) dari pengemban ion dan logam target dan juga komposisi kimia dari fasa membran baik di larutan fasa sumber maupun di fasa pelucut. Senyawa-senyawa makrosiklik dan makromolekul menjadi perhatian khusus oleh banyak peneliti membran transpor untuk menghasilkan kompleksasi *host-guest* yang spesifik sehingga dihasilkan pemisahan yang selektif. Selektivitas membran dan efisiensi transpor dapat dioptimasi dengan mendesain pengemban

ion makromolekul dengan mengkombinasikan ukuran cincin dan substituennya. Struktur molekuler pengemban dan peristiwa kimia yang terlibat dalam kompleksasi dan proses transpor adalah faktor yang paling menentukan dalam meningkatkan selektivitas membran. Hal ini menunjukkan bahwa struktur molekul pengemban dapat disesuaikan untuk mencapai selektivitas yang spesifik. Pada transpor membran cair ruah, peristiwa transpor dapat terjadi melalui membran dari fasa sumber ke fasa penerima yang terjadi secara difusi kompleks logam target di dalam membran ruah yang dibatasi antarmuka dua fasa larutan/membran. Dalam hal membran cair ruah, pengemban diasumsikan dapat berpindah secara bebas dalam membran. Pada umumnya selektivitas yang baik untuk ion utama dapat dicapai dengan pengemban makromolekul, meskipun kadang dapat berubah secara signifikan tergantung pada struktur kimianya (Harimu dkk., 2010).



Keterangan:

S= fasa sumber

M= fasa membran

P= fasa penerima

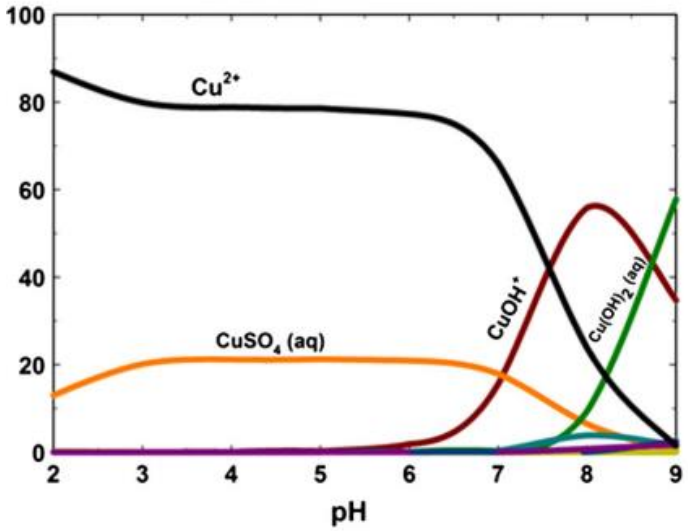
m= magnet pengaduk

Gambar 2. Model reaktor transpor melalui teknikmembran cair fasa ruah (Tetra dkk., 2007)

Untuk komponen seperti ion logam, asam amino, peptida dan sebagainya yang kelarutannya dalam fase membran sangat rendah, dinamakan aditif pembawa ditambahkan ke fase organik (membran), yang meningkatkan kelarutan komponen. Senyawa pembawa membuat kompleks dengan zat terlarut dan

kemudian melewati membran dan di sisi lain membran, komponen itu dilepas ke fase akseptor karena alasan seperti gradien dalam zat terlarut spesifik atau konsentrasi H^+. Dalam pemilihan zat pembawa, harus diperhatikan bahwa zat pembawa dan kompleknya dengan zat terlarut harus larut dalam fase organik dan tidak larut di fase air (Mogutov dan Kocheriginsky, 1993 dalam jurnal Amini dkk., 2018).

Proses transpor dengan menggunakan metode membran cair ruah juga dipengaruhi oleh kondisi optimum larutan diantaranya adalah kondisi pH larutan, konsentrasi serta waktu transpornya. Untuk kondisi pH larutan setiap logam memiliki kondisi pH tertentu untuk dapat tertranspor optimum ke fasa penerima adapun salah satu contoh logam yang biasa digunakan adalah logam tembaga (Cu) yang menurut banyak penelitian yang telah dilakukan dapat tertranspor optimum pada rentang pH rendah. Adapun spesiasi logam Cu(II) dengan ligan anorganik sebagai fungsi pH dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Spesiasi Cu(II) fungsi pH (Smith dkk., 2015)

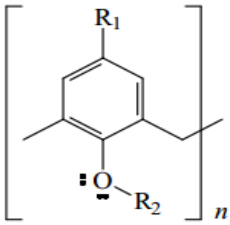
Gambar 3 mengilustrasikan spesiasi Cu dengan ligan anorganik sebagai fungsi pH, dimana kompleksasi Cu dengan sulfat terbentuk dalam kondisi pH

rendah, dan kompleks hidroksida terbentuk dengan meningkatnya nilai pH (Smith dkk., 2015).

Beberapa penelitian telah dilakukan mengenai transpor membran cair ini, diantaranya adalah Maming dkk. (2007), yang menggunakan transpor membran cair ruah untuk transpor ion logam Cr^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} dan Ag^{+} dengan pengemban ion asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat. Efisiensi transpor ion Cr^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} dan Ag^{+}masing-masing adalah 6, 80, 84 dan 87 %. Pengemban ion asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat selektif terhadap ion Pb^{2+} ($\beta_{Pb/Cd}$ = 1,9, $\beta_{Pb/Ag}$ = 9,6 dan $\beta_{Pb/Cr}$ = ∼) dan Ag^{+} ($\beta_{Ag/Cd}$ = 1,8, $\beta_{Ag/Pb}$ = ∼, $\beta_{Ag/Cr}$ = ∼) dan sangat dipengaruhi oleh jenis senyawa pendekompleksasi di fasa target.

2.4 Kaliks[*n*]arena

Menurut Gutsche (1989), kata kaliks[n]arena berasal dari kata *calix* atau *chaliche* yang dalam bahasa latin berarti piala. Diartikan sebagai piala karena konformasinya menyerupai piala atau mangkok dan kata arena yang merujuk pada struktur cincin aromatik. Struktur umum kaliks[*n*]arena seperti pada Gambar 4.

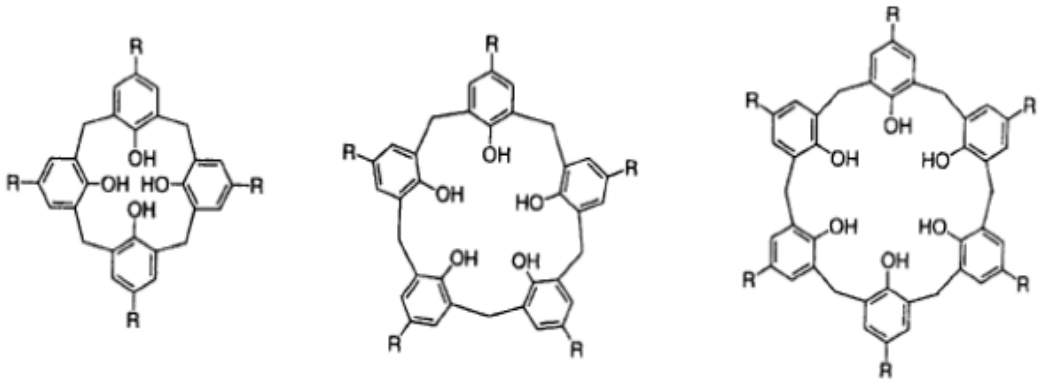


Gambar 4. Struktur umum kaliks[n]arena (Dali dkk., 2012)

Simbol *n* menunjukkan derajat kondensasi yang nilainya 4-20. Kaliks[*n*]arena dapat disintesis dari suatu molekul alkifenol dan formaldehida dalam suasana basa (Dali dkk., 2012). Kaliksarena mempunyai kemungkinan untuk dimodifikasi pada jenis dan jumlah satuan aromatis, jenis jembatan,

maupun jenis gugus fungsional. Kaliksarena mempunyai geometri yang berbentuk seperti keranjang dan berongga sehingga dapat digunakan sebagai penjebak molekul (Gutsche, 1989).

Kaliksarena merupakan suatu senyawa makrosiklik yang terbentuk oleh beberapa unit fenolik dengan jembatan metilen yang digunakan sebagai penghubung, sehingga terbentuk rongga hidrofobik yang dapat berikatan dengan molekul lain untuk membentuk suatu kompleks. Senyawa makrosiklik kaliksarena ini masih menjadi objek penelitian yang efektif untuk menangani permasalahan pencemaran logam berat terhadap lingkungan (Mukhlasoh, 2014). Beberapa turunan dari kaliks[n]arena dapat dilihat pada Gambar 5 berikut.



a b c

Gambar 5. Senyawa kaliks[4]arena (a), kaliks[5]arena (b),dan kaliks[6]arena (c) (Prabawati, 2012)

Struktur goemetri kaliksarena yang unik dan menyerupai keranjang ini memungkinkan senyawa ini berfungsi sebagai *host-guest* bagi molekul atau ion, karena sifat senyawa ini yang dapat membentuk kompleks dengan ion atau molekul netral, sehingga bisa berfungsi sebagai reseptor ion dan molekul netral, di mana bentuk dan dimensi rongga menentukan kemampuannya menuju *guest*. Hal tersebut berbeda dengan kemampuan eter mahkota yang hanya menjebak ion, dan

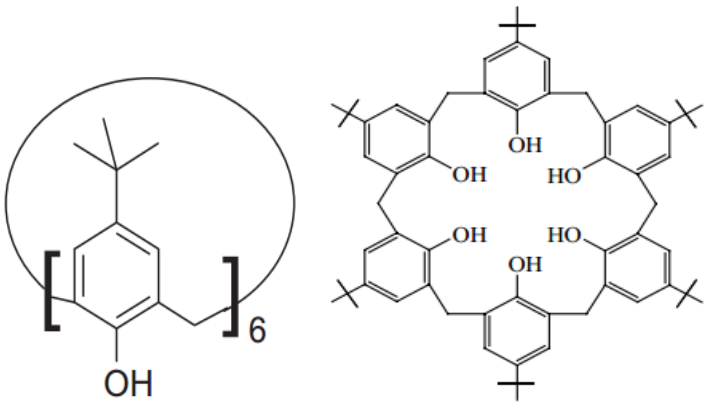
siklodektrin yang hanya menjebak molekul (Prabawati, 2012). Turunan kaliks[*n*]arena dapat diperoleh dengan cara mengganti gugus R_1 di bagian atas cincin anulus atau gugus R_2 di bagian bawah cincin anulus dengan gugus lain. Gugus yang biasa digunakan sebagai pengganti gugus R_1 di bagian atas cincin anulus kaliks[*n*]arena diantaranya adalah gugus *tert*-butil [$-C(CH_3)_3$], karboksilat ($-CO_2H$), amina ($-CH_2NH_2$), dan amida [$N(CH_3)_2$] (Gutsche dkk., 1985). Begitu pula, untuk penggantian gugus R_2 di bagian bawah cincin anulus kaliks[*n*]arena diantaranya adalah gugus alkil ($-CH_3$), alkohol ($-CH_2CH_2OH$), eter ($-CH_2CH_2OCH_3$) (Gutsche dkk., 1981) dan gugus etil ester ($-CH_2CO_2CH_2CH_3$) (Dali dkk., 2012).

Menurut Gutsche (1998), kaliksarena dapat disintesis dari 4-alkilfenol, khususnya 4-*t*-butilfenol dalam suasana basa, asam maupun netral. Produk yang dihasilkan dapat berupa kaliks[4]arena, kaliks[6]arena maupun kaliks[8]arena tergantung dari basa yang digunakan.

Rongga internal dari kaliksarena yang dibentuk oleh cincin fenolik dan dikelilingi oleh kelompok hidroksi bersifat hidrofobik, sedangkan rongga eksternal permukaannya bersifat hidrofilik (Sokolova dkk., 2010). Karena memiliki sifat fisikokimia yang unik, area aplikasi kaliksarena sangat luas. Mereka digunakan sebagai sensor untuk mengikat logam secara selektif ion, sebagai ekstraktan, sebagai sistem katalitik, dan untuk pengembangan perangkat optik nonlinear (Bohmer, 1995).

Molekul kaliks[6]arena memiliki diameter rongga yaitu sekitar 2,0-2,9 Å yang sesuai dengan diameter ion logam berat periode bawah yang memiliki ukuran kation antara 1,3-2,4 Å (Gutsche, 1998). Sisi aktif dari molekul kaliks[6]arena yang berperan penting pada proses adsorpsi, ekstraksi, dan

kompleksasi berdasarkan hasil-hasil penelitian terdahulu yaitu adanya sejumlah gugus OH. Gugus-gugus -OH tersebut terletak berjajar membentuk struktur lingkaran dan eksistensi rongga molekul yang menyerupai bentuk seperti vas bunga atau mangkok yang sangat cocok digunakan sebagai ionofor. Selain mempunyai bentuk geometri molekul yang unik, variasi gugus fungsional juga dapat dilakukan secara hampir tak terbatas, baik pada lingkar bawah (*lower rim*) senyawa kaliksarena maupun pada lingkar atas (*upper rim*) dari senyawa ini (Prabawati, 2012).



Gambar 6. Struktur senyawa *p-t*-butilkaliks[6]arena (Lazzarotto dkk., 2014)

Modifikasi p-t-butilkaliks[n]arena (n = 4, 6, 8) telah diselidiki secara luas, memfasilitasi sintesis berbagai senyawa inang dengan berbagai bentuk dan ukuran yang telah terbukti bernilai ion atau studi pengakuan molekuler (Gutsche dkk., 1981). Erdemir dkk. (2009), menyelidiki kemampuan ekstraksi asam karboksilat dan turunan metil ester dari p-t-butilkaliks[n]arena (n = 6, 8) untuk karsinogenik amina aromatik. Kaliksarena lain dan turunannya telah digunakan dalam bidang kompleksasi, pemisahan, elektroanalisis, spektroskopi, dan kemometrik (Yoshida, 1989).

Prabawati (2012), melaporkan telah mensintesis senyawa kaliks[6]arena dan turunannya yaitu poli-propilkaliks[6]arena dengan memodifikasi gugus bagian bawah kaliks[6]arena dengan reaksi esterifikasi dan hidrolisis sehingga membentuk turunan senyawa ester dan asam karboksilatnya. Penggunaan senyawa kaliks[6]arena dan turunannya sebagai adsorben untuk ion logam berat Cu(II), Cd(II), dan Cr(III) memberikan hasil bahwa senyawa kaliks[6]arena dengan gugus hidroksi (-OH) pada bagian bawah yaitu *p*-*t*-butil-37-monoalilloksi-38-39-40-41-42-pentahidroksikaliks[6]arena dapat mengadsorp sebesar 29,38 µmol/g untuk logam Cd(II), 41,08 µmol/g untuk logam Cu(II) dan 77,39 µmol/g untuk logam Cr(III). Sementara itu, Yoshida (1989), telah melaporkan pula bahwa ditemukan *p*-*t*-kaliks[6]arena dalam pelarut organik seperti kloroform atau benzena yang dapat mengekstrak ion Cu(II) dari larutan alkali amonia.