

**TRANSPOR ION LOGAM Cr(VI) MELALUI *POLYMER INCLUSION*
MEMBRANE BERBASIS ASAM *p-tert-BUTILKALIKS[4]ARENA-*
TETRAKARBOKSILAT SEBAGAI PEMBAWA ION**

WANDA WARDYANTI

H031 19 1032



**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2023**

**TRANSPOR ION LOGAM Cr(VI) MELALUI *POLYMER INCLUSION*
MEMBRANE BERBASIS ASAM *p-tert-BUTILKALIKS[4]ARENA-*
TETRAKARBOKSILAT SEBAGAI PEMBAWA ION**

*Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar sarjana sains*

Oleh

WANDA WARDYANTI

H031 19 1032



MAKASSAR

2023

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

TRANSPOR ION LOGAM Cr(VI) MELALUI *POLYMER INCLUSION*
MEMBRANE BERBASIS ASAM *p-tert-BUTILKALIKS[4]ARENA-*
TETRAKARBOKSILAT SEBAGAI PEMBAWA ION

Disusun dan diajukan oleh:

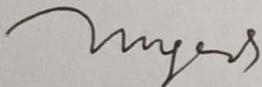
WANDA WARDYANTI

H031191032

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian Sidang Sarjana
Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Hasanuddin
pada tanggal 21 September 2023
dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

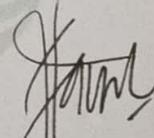
Menyetujui,

Pembimbing Utama



Dr. Maming, M.Si
NIP. 196312311989031031

Pembimbing Pertama



Dr. St. Fauziah, M.Si
NIP. 197202021999032002

Ketua Departemen



Dr. St. Fauziah, M.Si
NIP. 197202021999032002

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Wanda Wardyanti

NIM : H031191032

Program Studi : Kimia

Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa Skripsi dengan judul “Transpor Ion Logam Cr(VI) melalui *Polymer Inclusion Membrane* Berbasis Asam *p-tert-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat* sebagai Pembawa Ion” adalah karya saya sendiri dan tidak melanggar hak cipta pihak lain. Apabila dikemudian hari terbukti bahwa sebagian atau keseluruhan skripsi ini adalah hasil karya orang lain yang saya pergunakan dengan cara melanggar hak cipta pihak lain, maka saya bersedia menerima sanksi.

Makassar, 21 September 2023

Yang Menyatakan,



Wanda Wardyanti

PRAKATA

Alhamdulillah Rabbil 'alamin, segala puji hanya milik Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dengan judul “Transpor Ion Logam Cr(VI) melalui *Polymer Inclusion Membrane* berbasis Asam *p-tert-butylkaliks[4]arene-tetrakarboxilat* sebagai Pembawa Ion”. Skripsi ini merupakan salah satu persyaratan untuk memperoleh gelar sarjana Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin, Makassar. Shalawat dan salam senantiasa tercurah kepada Rasulullah SAW, sosok manusia yang paling sempurna akhlaknya yang telah mengajarkan dan mendakwahkan ilmu di muka bumi ini dan menebar kasih sayang serta kabar gembira kepada seluruh umat manusia. Shalawat dan salam juga tercurah kepada keluarga beliau, para sahabat/sahabiyyah, tabi'in, tabi'ut tabi'in dan orang-orang yang senantiasa istiqamah di jalan Allah SWT.

Penulis dengan tulus dan rasa hormat menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Dr. Maming, M.Si. selaku pembimbing utama.
2. Dr. St. Fauziah, M.Si. selaku pembimbing pertama sekaligus Ketua Departemen Kimia.
3. Dr. Nur Umriani Permatasari, M.Si. selaku dosen penguji pertama sekaligus Sekretaris Departemen Kimia.
4. Dr. Abdul Karim, M.Si. selaku dosen penguji kedua.
5. seluruh dosen dan staf Departemen Kimia yang telah memberikan banyak ilmu dan senantiasa membantu penulis dalam perkuliahan.

6. seluruh analis laboratorium.
7. partner penelitian Fariyah Rayhana Firdausi yang senantiasa memberikan semangat dan motivasi kepada penulis mulai dari awal proses penelitian.
8. teman-teman Kimia 2019 atas segala kebersamaan dan selalu memberi dukungan kepada penulis.
9. orang tua tercinta yakni Bapak Sataruddin dan Mama Juniati serta adik-adik dan segenap keluarga besar yang telah memberikan motivasi, dukungan, serta selalu bersabar membimbing penulis dengan doa dan kasih sayang yang senantiasa mengiringi perjalanan penulis dalam menuntut ilmu.
10. terima kasih kepada semua pihak yang tidak sempat tertulis namanya yang telah memberikan dukungan maupun bantuan kepada penulis selama perkuliahan.

Semoga segala bentuk bantuan yaitu saran, motivasi, nasehat dan dukungan yang diberikan kepada penulis dapat bernilai ibadah dan diganjar pahala di sisi Allah SWT. *Aamiin Allahumma Amin*. Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, maka penulis sangat menghargai bila ada saran dan kritik yang membangun demi penyempurnaan isi skripsi ini. Akhir kata penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi para penulis maupun pembaca.

Makassar, Juli 2023

Penulis

ABSTRAK

Asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakrboksilat adalah salah satu senyawa yang dapat digunakan sebagai pembawa ion dalam transpor ion logam Cr(VI) melalui *Polymer Inclusion Membrane* (PIM). Transpor ion logam melalui PIM dipengaruhi oleh pH dan konsentrasi fasa umpan, waktu pengadukan dan konsentrasi pembawa ionnya. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakterisasi PIM dan menentukan kondisi optimum transpor ion logam Cr(VI). Penelitian ini menggunakan variasi pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 dan 8; variasi konsentrasi fasa umpan (5, 10, 15, 20, 25, dan 30) mg/L; waktu pengadukan (60, 90, 120, 150, 180 dan 210) menit; serta variasi konsentrasi pembawa ion. Analisis ion logam yang tertranspor menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan karakterisasi PIM menggunakan FT-IR dan SEM. Hasil penelitian menunjukkan gugus fungsi PIM sebagian besar sama dengan bahan penyusunnya dan memiliki permukaan membran yang tidak berpori. Kondisi optimum transpor ion logam Cr(VI) melalui *Polymer Inclusion Membrane* yaitu pada pH 4 sebanyak 0,0247 mg/L, konsentrasi fasa umpan optimum 25 mg/L sebanyak 0,0763 mg/L, waktu pengadukan 180 menit sebanyak 0,1547 mg/L dan konsentrasi asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakrboksilat $3,4049 \times 10^{-3}$ M sebanyak 0,2743 mg/L.

Kata Kunci: asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakrboksilat, ion logam Cr(VI), PIM, transpor

ABSTRACT

p-tert-butylcalix[4]arene-tetracarboxylic acid is one of the compounds that can be used as an ion carrier in transport of Cr(VI) metal ions through the Polymer Inclusion Membrane (PIM). Transport of metal ions through PIM is influenced by the pH and concentration of feed phase, stirring time and ion carrier concentration. This study aims to determine the characterization of PIM and the optimum conditions for Cr(VI) metal ion transport. This study used a variation of pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8; variations in the concentration of feed phase (5, 10, 15, 20, 25, and 30) mg/L; stirring time (60, 90, 120, 150, 180 and 210) minutes; as well as variations in concentration of ion carriers. Analysis of transported metal ions using a UV-Vis spectrophotometer and characterization of PIM using FT-IR and SEM. The results showed that the functional groups of PIM are mostly same as their constituent materials and have a non-porous membrane surface. The optimum conditions for Cr(VI) metal ion transport through Polymer Inclusion Membrane i.e pH 4 at 0.0247 mg/L, optimum feed phase concentration of 25 mg/L at 0.0763 mg/L, stirring time of 180 minutes at 0.1547 mg/L and concentration of p-tert-butylcalix[4]arene-tetracarboxylic 3.4049×10^{-3} M at 0.2743 mg/L.

Keywords: Cr(VI) metal ion, p-tert-butylcalix[4]arene-tetracarboxylic acid, PIM, transport

DAFTAR ISI

	Halaman
PRAKATA.....	v
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN.....	xv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	4
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian.....	4
1.3.1 Maksud Penelitian.....	4
1.3.2 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Manfaat Penelitian.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Kromium.....	6
2.2 Teknologi Membran.....	7
2.3 PIM (<i>Polymer Inclusion Membrane</i>).....	9
2.4 Komponen PIM.....	12
2.4.1 Polimer Dasar.....	12

2.4.2 <i>Plasticizer</i> (Pemlastis).....	14
2.4.3 Pembawa Ion	15
2.5 Transpor Ion Logam Menggunakan PIM.....	16
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 PIM	19
3.4.2 Pembuatan Larutan.....	20
3.4.2.1 Pembuatan Larutan Induk Cr(VI) 500 mg/L	20
3.4.2.2 Pembuatan Larutan Intermediet Cr(VI) 100 mg/L	21
3.4.2.3 Pembuatan Larutan Intermediet Cr(VI) 5 mg/L .	21
3.4.2.4 Pembuatan Larutan HNO ₃ 0,1 M.....	21
3.4.2.5 Pembuatan Larutan 1,5-difenilkarbazida 0,5 %..	21
3.4.2.6 Pembuatan Larutan Fasa Umpan dengan Variasi Konsentrasi	21
3.4.3 Uji Kemampuan PIM terhadap Transpor Ion Logam Cr(VI)	22
3.4.3.1 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi pH Fasa Umpan	22
3.4.3.2 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi Konsentrasi Fasa Umpan	22
3.4.3.3 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi Waktu Pengadukan	22
3.4.3.4 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi Konsentrasi Konsentrasi asam <i>p-tert-butilkaliks</i> [4] arena-tetrakarboksilat.....	23

3.4.4 Analisis Gugus Fungsi Menggunakan FTIR	23
3.4.5 Analisis PIM Menggunakan SEM.....	24
3.4.6 Analisis Cr(VI) Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis	24
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	25
4.1 Karakterisasi <i>Polymer Inclusion Membrane</i>	27
4.2 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi pH Fasa Umpan terhadap Transpor Ion Logam Cr(VI)	30
4.3 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi Konsentrasi Fasa Umpan terhadap Transpor Ion Logam Cr(VI)	32
4.4 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi Waktu Pengadukan terhadap Transpor Ion Logam Cr(VI).....	34
4.5 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi Konsentrasi Asam <i>p-tert-butylkaliks</i> [4]arena-tetrakarboksilat terhadap Transpor Ion Logam Cr(VI).....	37
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	40
5.1 Kesimpulan.....	40
5.2 Saran.....	40
DAFTAR PUSTAKA	41
LAMPIRAN.....	46

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Macam-macam komponen PIM dalam berbagai sumber	11
2. Variasi konsentrasi asam <i>p-tert</i> -butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat..	20
3. Gugus fungsi yang terdapat pada PIM dan bahan penyusunnya	28

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Logam Kromium.....	6
2. Fasa membran dari a) SLM dan b) PIM	9
3. Skema pembuatan <i>Polymer Inclusion Membrane</i> (PIM) dengan metode <i>solvent-casting</i>	10
4. Reaksi pembentukan vinil klorida	13
5. Resin PVC (kiri) dan struktur PVC (kanan) dimana <i>n</i> merupakan jumlah monomer	13
6. Struktur kimia DOP	14
7. Struktur kimia asam <i>p-tert-butilkaliks</i> [4]arena-tetrakarboksilat.....	16
8. Mekanisme transpor dengan <i>Polymer Inclusion Membrane</i>	17
9. <i>Polymer Inclusion Membrane</i>	25
10. Rangkaian alat yang digunakan dalam proses transpor ion logam Cr(VI)	26
11. Spektrum FT-IR	27
12. <i>Polymer Inclusion Membrane</i> yang diamati dengan SEM perbesaran 10.000x.....	30
13. Pengaruh variasi pH fasa umpan terhadap ion Cr(VI) yang tertransportasi oleh PIM.....	31
14. Pengaruh variasi konsentrasi fasa umpan terhadap ion Cr(VI) yang tertransportasi oleh PIM	34
15. Pengaruh variasi waktu pengadukan terhadap terhadap ion Cr(VI) yang tertransportasi oleh PIM	35
16. Pengaruh variasi konsentrasi pembawa ion terhadap terhadap ion Cr(VI) yang tertransportasi oleh PIM.....	38

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Diagram Alir	46
2. Bagan Kerja	47
3. Perhitungan Pembuatan Larutan	53
4. Perhitungan dan Data UV-Vis	59
5. Data FT-IR	62
6. Dokumentasi	66

DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

Singkatan	Arti
Cr	Kromium
CTA	<i>Cellulose triacetate</i>
D2EHPA	<i>Di(2-etyl-hexyl) phosphoric acid</i>
DBE	<i>Dibutyl ether</i>
DOA	<i>Dioctyl amine</i>
DOP	<i>Dioctyl phthalate</i>
FT-IR	<i>Fourier Transform Infra Red</i>
NPOE	<i>2-nitrophenyl octyl ether</i>
NPPE	<i>2-nitrophenyl phentyl ether</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
pH	<i>Potential Hydrogen</i>
PIM	<i>Polymer Inclusion Membrane</i>
ppm	<i>part per milion</i>
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
SLM	<i>Supported Liquid Membrane</i>
TBP	<i>Tributyl Phosphate</i>
<i>tert</i>	<i>tersier</i>
TOA	<i>Trioctyl amine</i>
TOMAC	<i>Trioctylmethyl ammonium chloride</i>
UV-Vis	Ultraviolet-Visible

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Logam berat adalah logam dengan berat lebih dari atau sama dengan 5 g/cm^3 yang juga dikenal sebagai logam non esensial. Pada kadar rendah, logam berat diperlukan oleh makhluk hidup untuk pengaturan berbagai fungsi kimia dan fisiologi tubuh (Irianti dkk., 2017). Menurut Adhani dan Husaini (2017), beberapa jenis logam yang termasuk kategori logam berat adalah Aluminium (Al), Stibium (Sb), Kadmium (Cd), Kromium (Cr), Kobalt (Co), Merkuri (Hg), Tembaga (Cu), Besi (Fe), Mangan (Mn), Molibdenum (Mo), Selenium (Se), Perak (Ag), Timah (Sn), Timbal (Pb), Vanadium (V) dan Seng (Zn). Logam berat beracun bagi organisme hidup bila kadarnya tinggi. Pada manusia, akumulasi logam berat menyebabkan gagal ginjal, kerusakan sistem saraf dan kerusakan tulang, serta penyakit serius lainnya bila kadar yang terlarut dalam tubuh manusia melebihi ambang batas baku (Sgarlata dkk., 2008).

Masalah logam berat semakin banyak mendapat perhatian masyarakat dikarenakan keberadaan logam berat dapat menyebabkan keracunan pada sel-sel hidup seperti tumbuh-tumbuhan, hewan dan manusia (Juhri, 2017). Kasus keracunan logam berat pernah terjadi di Jepang yang terjadi pada tahun 1950-an, tercatat 2.265 korban telah secara resmi diketahui terkontaminasi logam berat (Putranto, 2011). Logam berat merupakan salah satu unsur pencemar perairan yang bersifat toksik dan harus terus diwaspadai keberadaannya. Cemaran merupakan zat yang mempunyai pengaruh menurunkan kualitas lingkungan atau menurunkan nilai lingkungan sehingga pencemaran dapat diartikan sebagai

peristiwa adanya penambahan bermacam-macam bahan sebagai hasil dari aktivitas manusia ke dalam lingkungan yang biasanya memberikan pengaruh berbahaya terhadap lingkungan (Patang, 2018). Cemaran logam berat dapat berasal dari limbah industri, pertambangan, pertanian dan limbah rumah tangga.

Salah satu logam berat yang beracun dan berpotensi sebagai cemaran berbahaya bila limbah industri yang menggunakan bahan baku logam berat tidak diolah terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan adalah logam kromium. Kromium dikenal sebagai zat karsinogenik yang dapat merusak fungsi kerja DNA dalam sel. Kromium juga dapat menyebabkan iritasi pada kulit, kerusakan pada membran mukosa, ginjal, saluran pencernaan dan hati. Selain beberapa kekurangan tersebut, logam kromium memiliki manfaat bagi manusia baik dalam kegiatan sehari-hari maupun dalam proses industri. Oleh karena itu, pengembangan teknologi baru untuk pemisahan ion logam berat dari limbah tetap menjadi upaya yang sangat penting untuk dilakukan. Proses pemisahan logam kromium dari limbah yang mengandung kromium dapat dilakukan dengan menggunakan membran cair (Ulfa dkk., 2011).

Membran cair merupakan teknologi membran dengan lapisan semipermeabel yang tipis dan dapat digunakan untuk memisahkan komponen dengan cara menahan dan melewatkan komponen tertentu (Erdianes, 2021). Salah satu jenis membran cair yang sering dijumpai dalam pemisahan logam berat yaitu *Supported Liquid Membrane (SLM)* (Kiswandono, 2014). *Supported Liquid Membrane* mempunyai kelemahan yakni stabilitas yang rendah terhadap kebocoran pembawa ion pada saat proses transpor dan memiliki umur membran yang pendek. Salah satu upaya untuk mengatasi hal tersebut adalah menggunakan *Polymer Inclusion Membrane (PIM)*. *Polymer Inclusion Membrane* merupakan

modifikasi dari SLM. *Polymer Inclusion Membrane* dibuat dengan mencampurkan suatu pembawa ion, pemlastis dan polimer dasar dalam suatu larutan, kemudian mencetaknya dalam satu cetakan hingga terbentuk film yang tipis, stabil dan fleksibel (Kiswando, 2014). *Supported Liquid Membrane* dan *Polymer Inclusion Membrane* sama-sama melibatkan transpor selektif dan menargetkan zat terlarut (senyawa target) dari satu larutan melalui membran yang memisahkan antara fasa umpan dan fasa penerima (Aprilia, 2022).

Pemisahan ion logam dengan *Polymer Inclusion Membrane* dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain konsentrasi dan pH larutan fasa umpan, waktu kontak dan konsentrasi pembawa ion. Pembawa ion sangat berpengaruh dalam transpor ion logam. Pembawa ion akan membentuk kompleks dengan ion logam di fasa umpan yang kemudian berdifusi melewati membran dan ion logam dilepaskan ke fasa penerima (Chikaatesa, 2019). Dari penelitian yang dilakukan oleh Anggraini (2016) diketahui bahwa pH dan konsentrasi fasa umpan berpengaruh terhadap transpor Fe(III) dengan menggunakan PIM berbasis Aliquat 336-Cl dan Ulfia dkk. (2011) menyatakan bahwa transpor ion logam juga dipengaruhi oleh pembawa ionnya. Senyawa asam *p-tert-butylcalix[4]arene-tetracarboxylic acid* merupakan salah satu senyawa yang dapat digunakan sebagai pembawa ion pada PIM. Asam *p-tert-butylcalix[4]arene-tetracarboxylic acid* berpotensi sebagai pembawa ion karena molekulnya menyerupai keranjang dengan ukuran rongga bervariasi dan memiliki gugus karbonil yang berperan sebagai donor elektron membentuk kompleks stabil dengan ion logam.

Berdasarkan uraian di atas maka dilakukan penelitian mengenai transpor ion logam berat yakni Cr(VI) melalui *Polymer Inclusion Membrane* berbasis asam *p-tert-butylcalix[4]arene-tetracarboxylic acid* sebagai pembawa ion. Adapun

karakterisasi *Polymer Inclusion Membrane* menggunakan instrumen FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*) untuk melihat gugus fungsi yang ada pada membran dan SEM (*Scanning Electron Microscope*) untuk morfologi permukaan membran.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian ini adalah:

1. bagaimana karakterisasi *Polymer Inclusion Membrane* (PIM) dengan menggunakan FT-IR dan SEM?
2. bagaimana kemampuan PIM dengan variasi pH dan konsentrasi fasa umpan, waktu pengadukan serta konsentrasi asam *p-tert-butilkaliks*[4]arena-tetrakarboksilat terhadap transpor ion logam Cr(VI)?
3. bagaimana kondisi optimum transpor ion logam Cr(VI) melalui *Polymer Inclusion Membrane* (PIM)?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Penelitian ini dimaksudkan untuk mengetahui dan mempelajari transpor ion logam Cr(VI) menggunakan *Polymer Inclusion Membrane* (PIM) berbasis asam *p-tert-butilkaliks*[4]arena-tetrakarboksilat sebagai pembawa ion serta mengetahui kondisi optimum transpor ion logam Cr(VI).

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah:

1. mengkarakterisasi *Polymer Inclusion Membrane* (PIM) dengan menggunakan FT-IR dan SEM.

2. menentukan kemampuan PIM dengan variasi pH dan konsentrasi fasa umpan, waktu pengadukan serta konsentrasi asam *p-tert-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat* terhadap transpor ion logam Cr(VI).
3. menentukan kondisi optimum transpor ion logam Cr(VI) melalui *Polymer Inclusion Membrane* (PIM).

1.4 Manfaat penelitian

Manfaat penelitian ini adalah dapat mengetahui pengaruh konsentrasi, pH, dan waktu pengadukan terhadap proses transpor ion logam Cr(VI) menggunakan *Polymer Inclusion Membrane* (PIM) berbasis asam *p-tert-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat* sebagai pembawa ion sekaligus memberikan kontribusi dalam pengembangan *Polymer Inclusion Membrane* (PIM) dan diharapkan dapat diaplikasikan untuk mengurangi cemaran logam pada limbah.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kromium

Kromium (Cr) adalah unsur dengan nomor massa 51,996 dan nomor atom 24. Kromium terletak pada periode 4 golongan IVB. Logam kromium berwarna putih, kristal keras dan sangat tahan korosi, melebur pada suhu 1093°C sehingga sering digunakan sebagai lapisan, pelindung atau logam paduan (Fauzia, 2011). Logam Cr banyak digunakan dalam pembuatan pelat baja dengan sifat keras, getas, dan dapat mempertahankan permukaan tetap mengkilap dengan cara mengembangkan lapisan film oksida. Kromium dapat membentuk senyawa dengan biloks +2, +3, dan +6 (Sunarya dan Setiabudi, 2007). Konfigurasi elektron $\text{Cr}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^4$; $\text{Cr}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^3$; dan $\text{Cr}^{6+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^0$. Wujud dari logam kromium dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Logam Kromium

Kromium (Cr) adalah logam yang ditemukan secara alami di kerak bumi dalam bentuk bijih kromit namun dalam jumlah yang sangat sedikit (Marhaini, 2022). Kromium pada umumnya berasal dari kegiatan-kegiatan industri, rumah tangga, pembakaran dan mobilisasi bahan bakar. Logam kromium

tidak dapat teroksidasi oleh udara lembab dan bahkan pada proses pemanasan cairan, logam kromium teroksidasi dalam jumlah yang sedikit. Kromium mudah larut dalam asam klorida, sulfat dan perklorat (Simarmata dkk., 2022).

Logam Cr yang terlarut di dalam air sangat berbahaya bagi kehidupan organisme karena logam berat bersifat bioakumulatif artinya logam berat dapat berkumpul dan meningkat kadarnya dalam jaringan tubuh organisme hidup, walaupun kadar logam berat pada perairan rendah tetapi dapat diabsorpsi oleh tubuh organisme (Prastyo dkk., 2016). Menurut Berniyanti (2018), kandungan kromium yang diperbolehkan ada dalam tubuh manusia yaitu berkisar 0,5 µg/L dalam darah dan plasma, 1,8-11 µg/L dalam urin, serta 50-1000 ppm dalam rambut dan kuku.

Keberadaan kromium pada limbah cair memiliki bentuk spesi krom yang berbeda yaitu trivalen (Cr(III)) dan heksavalen (Cr(VI)). Kromium trivalen lebih stabil bila berada di lingkungan yang cenderung netral, sedangkan kromium heksavalen merupakan suatu oksidator kuat yang cenderung stabil bila berada di lingkungan asam (Harimu, 2022). Kromium trivalen banyak terdapat pada limbah industri pencelupan tekstil, keramik gelas, dan dari kegiatan penyamakan kulit. Sumber kromium heksavalen berasal dari industri pelapisan logam dan produksi pigmen (Marhaini, 2022).

2.2 Teknologi Membran

Perkembangan teknologi membran banyak dimanfaatkan dalam bidang industri, biologi dan kesehatan sehingga semakin banyak penelitian mengenai fenomena membran baik membran biologi maupun membran buatan. Dalam berbagai bidang, membran merupakan pilihan dalam penyaringan, pemisahan, dan

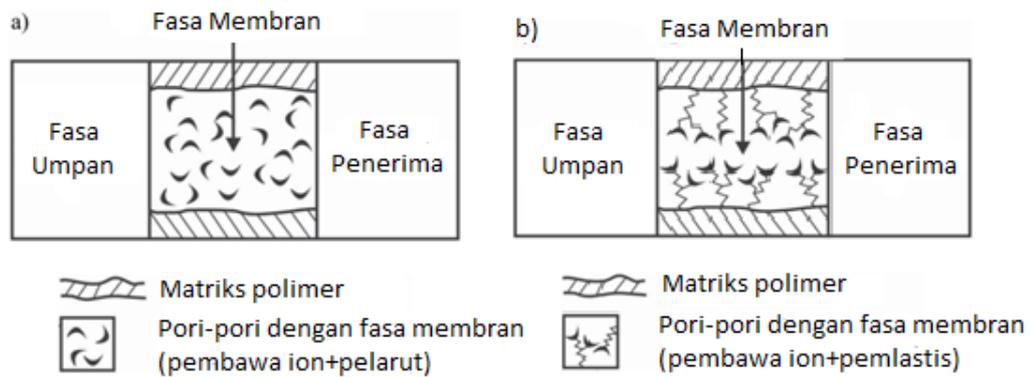
pemurnian zat-zat yang peka terhadap senyawa kimia dan lingkungan. Membran adalah fasa antara atau fasa penghalang khusus yang memisahkan dua macam fasa dan membatasi bermacam spesi kimia dengan cara spesifik (Supu, 2015).

Teknologi membran telah berkembang pesat baik dalam skala laboratorium maupun skala komersial. Larutan yang mengandung komponen yang tertahan disebut konsentrat dan larutan yang mengalir disebut permeat. Filtrasi menggunakan membran selain berfungsi sebagai sarana pemisahan juga berfungsi sebagai sarana pemekatan dan pemurnian dari suatu larutan yang dilewatkan pada membran dengan kelebihan tidak mengubah struktur molekul zat yang dipisahkan sehingga prosesnya lebih sederhana (Agustina, 2006).

Menurut Prakasiwi (2017), membran dibedakan menjadi 3 jenis berdasarkan struktur dan prinsip pemisahan yaitu membran berpori, membran tidak berpori dan membran cair. Prinsip dari ketiga membran tersebut diantaranya:

1. Membran berpori, didasarkan pada perbedaan ukuran partikel dengan ukuran pori membran;
2. Membran tidak berpori, prinsip dari membran ini didasarkan pada perbedaan kelarutan dan kemampuan untuk difusi; dan
3. Membran cair, pada membran ini tidak ditentukan oleh membran itu sendiri tetapi oleh sifat molekul pembawa spesifik.

Membran cair merupakan teknologi membran yang sudah berkembang pesat. Menurut Sgarlata dkk. (2008), jenis pemisahan dengan membran cair seperti *Supported Liquid Membranes* (SLM) dan *Polymer Inclusion Membrane* (PIM). SLM dan PIM sama-sama melibatkan transpor selektif dan menargetkan zat terlarut (senyawa target) dari satu larutan melalui membran yang memisahkan antara fasa umpan dan fasa penerima (Aprilia, 2022). Perbedaan dari kedua jenis membran tersebut terlihat pada Gambar 2.



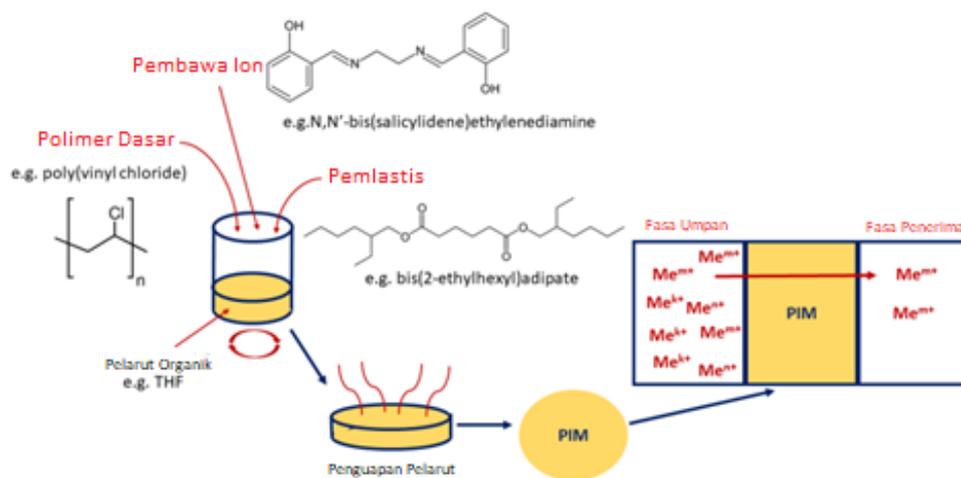
Gambar 2. Fasa membran dari a) SLM dan b) PIM (Religa dkk., 2015)

2.3 PIM (*Polymer Inclusion Membrane*)

Polymer Inclusion Membrane merupakan metode untuk pengembangan teknik ramah lingkungan dengan tujuan pemisahan, pemulihan, dan analisis spesies. PIM lebih tinggi stabilitasnya dibandingkan dengan SLM karena untaian polimer di dalam membran terlibat dalam pengikatan cairan di pori-pori SLM. Selain itu, keuntungan dari jenis membran adalah memungkinkan untuk menyetel sifat ekstraktif PIM dengan memvariasikan jenis dan rasio bahan penyusun utamanya yaitu polimer dasar dan pembawa ion. Dalam beberapa kasus, jenis dan jumlah pemlastis yang digunakan juga bisa mempengaruhi karakteristik PIM. Pemlastis meningkatkan karakteristik mekanik dan kompatibilitas dari komponen PIM (Ghaderi dkk., 2021).

Polymer Inclusion Membrane dapat digunakan untuk pemisahan molekul organik berukuran kecil, ion logam dan non logam. Komposisi PIM terdiri dari polimer dasar, pemlastis (*plasticizer*) dan pembawa ion (Chikaatesa, 2019). Efektivitas *Polymer Inclusion Membrane* tergantung pada komposisi dan morfologi. Pemilihan polimer dasar, pemlastis, pembawa ion dan kadang-kadang penambahan modifier atau media sinergis sangat mempengaruhi gangguan

efisiensi membran (Konczyk dan Ciesielski, 2021). Selama formulasi *Polymer Inclusion Membrane*, pemlastis mempengaruhi sifat fisik kimia dari membran yaitu meningkatkan fleksibilitasnya dan mempengaruhi efisiensi transpor ion logam. Beberapa pembawa ion juga dapat bertindak sebagai pemlastis. PIM dibuat dengan metode *solvent-casting* ditunjukkan pada Gambar 3 dengan melarutkan komponen membran dalam pelarut organik (Kaczorowska, 2022).



Gambar 3. Skema pembuatan *Polymer Inclusion Membrane* (PIM) dengan metode *solvent-casting* (Kaczorowska, 2022)

Polymer Inclusion Membrane dipertimbangkan sebagai bahan yang bertindak sebagai penyerap kontaminan karena kemampuannya yang adaptif yang hebat dan biaya yang rendah dibandingkan dengan membran mineral, membran polimer biasanya merupakan bahan terbesar yang digunakan dalam desalinasi dan pemurnian air (Bensaadi dkk., 2022), meskipun beberapa membran keramik juga telah digunakan. Pilihan bahan membran dan konfigurasi sistem didasarkan pada meminimalkan penyumbatan membran dan kerusakan (Yuliwati, 2020).

Macam-macam komponen PIM yang pernah digunakan dapat dilihat pada Tabel 1. Seperti yang dijelaskan sebelumnya pemilihan polimer dasar, pemlastis,

pembawa ion sangat mempengaruhi efisiensi membran dalam melakukan proses transpor.

Tabel 1. Macam-macam komponen PIM dalam berbagai sumber

Polimer Dasar	Pemlastis	Pembawa ion	Logam yang ditranspor	Sumber
<i>Cellulose triacetate</i> (CTA)	<i>2-nitrophenyl octyl ether</i> (NPOE)	Calix[4]arene	Cd(II), Hg(II), Pb(II)	Sgarlata dkk., 2007
<i>Cellulose triacetate</i> (CTA)	<i>Dioctyl phthalate</i> (DOP)	<i>Di(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid</i> (D2EHPA)	Co(II)	Kavitha dan Palanivelu, 2012
<i>Polyvinyl chloride</i> (PVC)	<i>Dioctyl phthalate</i> (DOP)	Aliquat336-Cl	[Fe(CN) ₆] ³⁻	Anggraini, 2016
<i>Polyvinyl chloride</i> (PVC)	<i>Dibasic ester</i> (DBE)	Aliquat 336-TBP	Cr(VI)	Djunaidi dkk., 2017
<i>Polyvinyl chloride</i> (PVC)	<i>Dioctyl phthalate</i> (DOP)	TOMAC/TOA/ TOMAC-TOA	Cr(VI)	Chikaatesa, 2019
<i>Cellulose triacetate</i> (CTA)	<i>2-nitrophenyl octyl ether/ 2-nitrophenyl phentyl ether/ Dioctyl amine</i> (NPOE)/ NPPE/ DOA)	Calixresorcin [4]arenes	Pb(II)	Konczyk dan Ciesielski, 2021
<i>Cellulose triacetate</i> (CTA)	<i>2-nitrophenyl octyl ether</i> (NPOE)	<i>Di(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid</i> (D2EHPA)	Cr(VI)	Bensaadi dkk., 2022

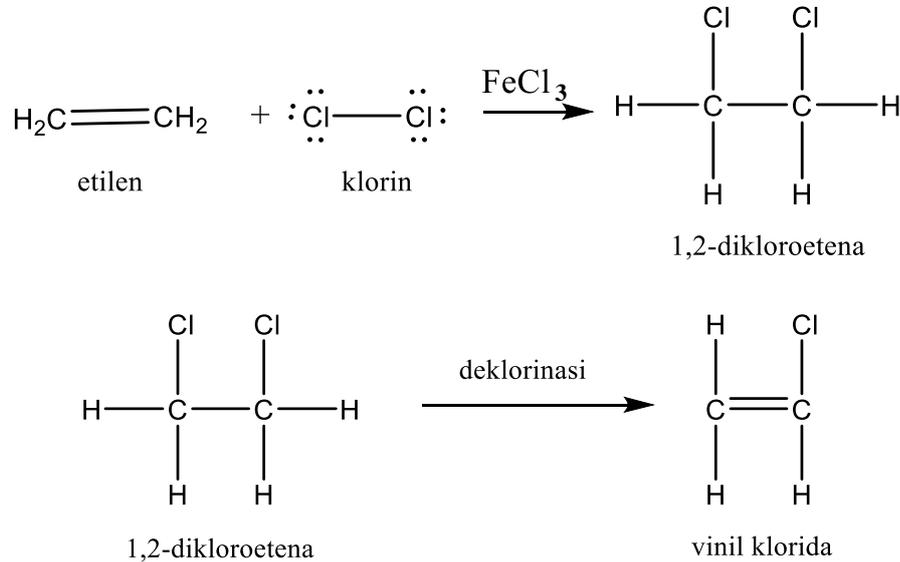
2.4 Komponen PIM

2.4.1 Polimer Dasar

Polimer yang membentuk kerangka PIM adalah polimer termoplastik. Polimer ini terdiri dari untaian polimer linear sehingga dapat larut dalam pelarut organik yang sesuai (Nghiem dkk., 2006). Polimer dasar memainkan peran kunci dalam memastikan kekuatan mekanik membran, dan karakteristik serta menentukan permeabilitas dan daya tahan membran. Studi tentang PIM secara umum menggunakan polimer dasar terbuat dari polivinilklorida (PCV) atau dengan selulosa triasetat (CTA) (Konczyk dan Ciesielski, 2021). Selulosa triasetat merupakan polimer polar dengan sejumlah gugus asetil dan hidroksil yang mampu membentuk ikatan hidrogen yang sangat berorientasi sehingga CTA memiliki struktur kristal sedangkan PVC memiliki interaksi intermolekular dari gugus fungsi C-Cl melalui gaya dispersi non spesifik, sehingga menghasilkan struktur amorf (Pranata, 2018).

Banyak penelitian yang mempelajari persiapan membran menggunakan polivinilklorida Membran polivinilklorida sangat fleksibel, umur panjang, dan sangat tahan terhadap sebagian besar bahan kimia. Polivinilklorida adalah polimer yang paling umum di pasaran karena harga yang relatif murah dan mudah didapat. Dengan demikian, PVC dapat dianggap sebagai polimer paling kompetitif daripada polimer lain dalam hal persiapan membran (El-Gendi dkk., 2017). Polimer polivinilklorida termasuk kelompok resin *vinyl* yang didapat dari polimerisasi senyawa vinil klorida pada suatu reaksi polimerisasi adisi radikal bebas. Monomer vinil klorida didapatkan dari mereaksikan gas etilen dengan klorin membentuk 1,2-dikloroetana kemudian dideklorinasi menghasilkan

senyawa vinil klorida (Umam, 2009). Reaksi pembentukan vinil klorida dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Reaksi pembentukan vinil klorida

Polivinilklorida berupa tepung putih dengan masa jenis $1,4 \text{ g/cm}^3$ dan mempunyai ketahanan air, asam dan alkalin. Polivinilklorida melunak pada $65\text{-}85^\circ\text{C}$, plastis pada $120\text{-}150^\circ\text{C}$ dan mencair pada 170°C ke atas. Polivinilklorida banyak digunakan dalam bidang pertanian dan lapisan kabel listrik karena ketahanan dari kerusakan dan sebagai isolasi yang baik dan memiliki harga yang relatif murah (Dantes dan Aprianto, 2017). Wujud resin PVC dan struktur kimianya dapat dilihat pada Gambar 5.

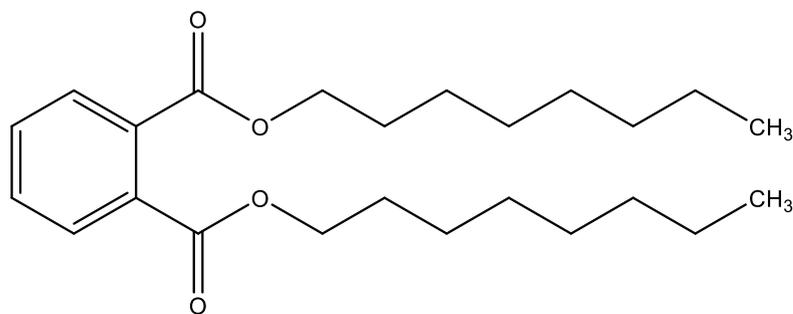


Gambar 5. Resin PVC (kiri) dan struktur PVC (kanan) dimana n merupakan jumlah monomer

2.4.2 *Plasticizer (Pemlastis)*

Peran pemlastis adalah untuk meningkatkan elastisitas dan kekuatan polimer dasar melalui penetrasi antara molekul polimer dan pengurangan kekuatan gaya antarmolekul, akibatnya meningkatkan jarak antar molekul polimer. Meskipun ada banyak pemlastis yang tersedia di pasar, hanya beberapa yang diuji penggunaannya pada PIM seperti *o*-nitrofenil oktil eter, *o*-nitrofenil pentil eter, dioktil adipat, dioktil ftalat dan Aliquat 336 merupakan pemlastis yang paling umum digunakan dalam pembuatan PIM (Konczyk dan Ciesielski, 2021). Penambahan pemlastis juga dapat meningkatkan kompatibilitas pembawa dengan polimer (Kavitha dan Palanivelu, 2012).

Dioktil ftalat (DOP) adalah jenis pemlastis yang sering atau umum digunakan. DOP adalah diester asam ftalat yang memiliki rantai 2-etilheksanol bercabang. DOP merupakan cairan kental yang tidak berwarna, dapat larut dalam minyak, tetapi tidak dalam air (Furqon, 2018). DOP mampu memberikan viskositas yang baik, cenderung tidak menguap di bawah panas dan memberikan sifat listrik dan campuran dengan elastisitas tinggi dengan ketahanan dingin yang baik (Umam, 2009). Struktur kimia dari Dioktil ftalat (DOP) dapat dilihat pada Gambar 6.

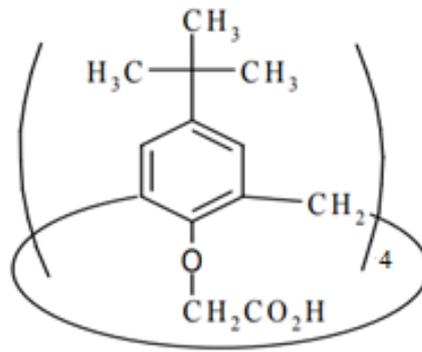


Gambar 6. Struktur kimia DOP

2.4.3 Pembawa ion

Proses transpor dengan PIM dilakukan oleh pembawa ion yang pada dasarnya adalah agen pengompleks atau penukar ion. Kompleks atau pasangan ion yang terbentuk antara ion logam dan pembawa ion dilarutkan dalam membran dan memfasilitasi transpor ion logam (Nghiem dkk., 2006). Umumnya, selektivitas yang sangat baik dapat dicapai dengan pembawa ion makrosiklik dan makromolekul, meskipun bervariasi secara signifikan tergantung pada struktur kimianya.

Salah satu pembawa ion makrosiklik dan makromolekul adalah kaliks[n]arena. Kaliks[n]arena adalah senyawa makrosiklik yang terdiri dari unit-unit fenolik yang dihubungkan oleh jembatan metilen, membentuk rongga hidrofobik yang mampu membentuk kompleks dengan molekul ataupun kation (Nurmi, 2021). Keunikan dari kaliks[n]arena yaitu memiliki sifat lipofilik, sehingga dapat meminimalkan hilangnya senyawa tersebut ke fase air dan kaliks[n]arena bisa dirancang untuk kompleksasi beberapa ion logam. Kaliks[n]arena mempunyai geometri yang unik berbentuk seperti keranjang dan berongga, sehingga dapat digunakan dalam sistem *guest-host* (inang-tamu), dengan kaliks[n]arena berperan sebagai *host* dan ion atau molekul lain berperan sebagai *guest*-nya (Darwini, 2021). Modifikasi yang fungsional pada gugus bawah dan gugus atas cincinnya memungkinkan untuk menghasilkan turunan yang bermacam-macam dengan tingkat selektivitas yang berbeda-beda untuk ion inang yang bervariasi dan molekul yang kecil (Ayuningtias, 2013). Salah satu senyawa kaliks[n]arena adalah asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat, struktur senyawa ini dapat dilihat pada Gambar 7.



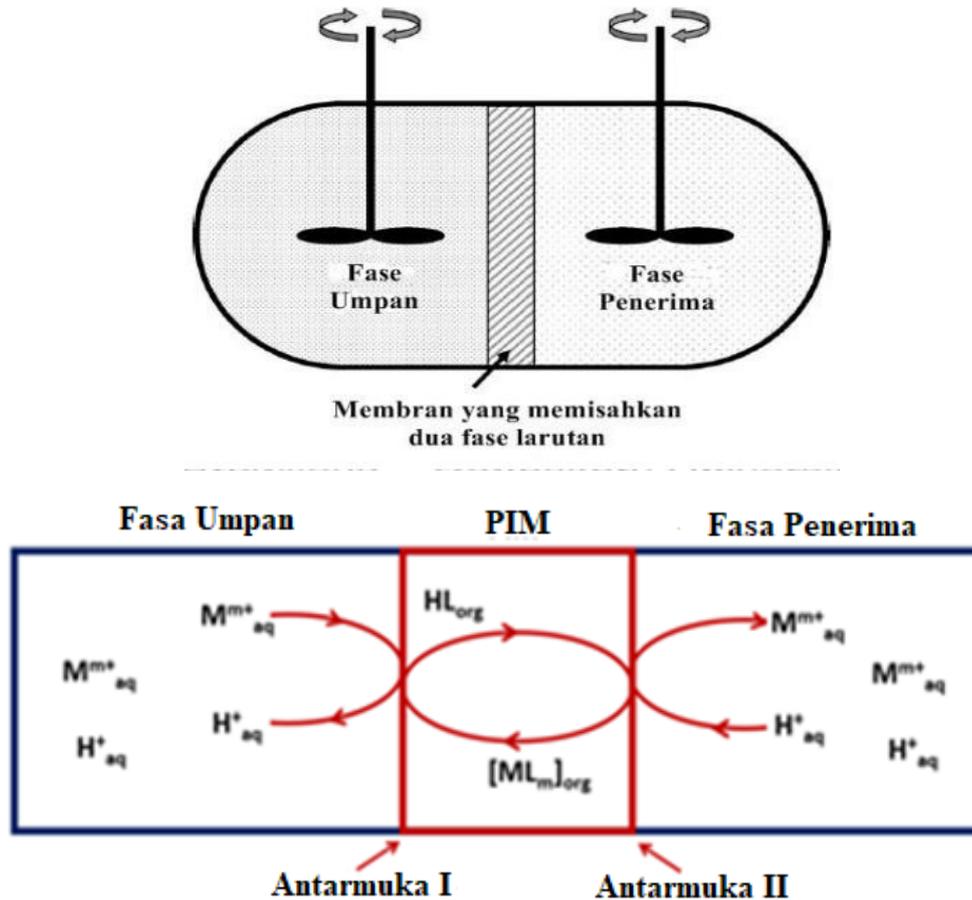
Gambar 7. Struktur senyawa asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat

Pada senyawa asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat, sisi aktif yang berperan penting pada adsorpsi, ekstraksi, dan kompleksasi yaitu pada gugus karboksil. Gugus-gugus karboksil tersebut terletak berjajar membentuk struktur lingkaran dan eksistensi rongga molekul yang menyerupai bentuk seperti vas bunga atau mangkok sangat cocok digunakan sebagai pembawa ion.

2.5 Transpor Ion Logam Menggunakan PIM

Proses pemisahan dengan membran mempunyai kemampuan memindahkan salah satu komponen berdasarkan sifat kimia dan fisik dari membran serta komponen yang dipisahkan. Perpindahan yang terjadi karena adanya gaya dorong dalam umpan yang berupa beda konsentrasi, beda tekanan, beda potensial dan beda temperatur serta selektifitas membran yang dinyatakan dengan rejeksi (Elma, 2016). Menurut Yilmas dkk. (2011), mekanisme transpor ion logam melalui PIM dapat dijelaskan bahwa pembawa ion yang terdapat pada membran bereaksi dengan ion logam pada fase umpan. Kompleks yang terbentuk berdifusi melintasi membran dan bereaksi dengan proton pada fasa membran atau dengan kata lain senyawa pada fasa umpan tertranspor di fasa membran dan melewati fasa membran kemudian terjadi pelepasan pada antar muka fasa

penerima-fasa membran, dan pada akhirnya senyawa target terdifusi kembali di fasa penerima seperti yang terlihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Mekanisme transpor dengan *Polymer Inclusion Membrane* (Angraini, 2016; Kaczorowska, 2022)

Perbedaan pH antara fasa umpan dan fasa penerima menghasilkan gradien konsentrasi proton yang melintasi membran. Kekuatan pendorong dalam sistem PIM juga dapat dipengaruhi oleh mobilitas ion dalam fasa organik membran. Selain itu, transportasi ion logam juga dapat dipengaruhi oleh kompetisi dengan ion lain yang terdapat dalam fasa umpan dan fasa penerima (Angraini, 2016). Semakin pekat larutan fasa umpan maka ion logam yang tertransportasi dari fasa umpan ke fasa penerima semakin sedikit. Hal ini menunjukkan kemampuan kerja

membran yang menurun karena banyaknya matriks dan sampel yang terlalu pekat sehingga mempunyai viskositas yang tinggi (Ulfia dkk., 2011). Dengan kata lain, semakin kecil konsentrasi logam berat di fasa umpan akan menyebabkan transpor pada membran semakin besar dan begitu pula sebaliknya (Indarti dkk., 2017).