

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

FARHAH RAYHANA FIRDAUSI

H031 19 1033



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

**TRANSPOR ION LOGAM Pb(II) 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

FARIHAH RAYHANA FIRDAUSI

H031 19 1033



MAKASSAR

2023

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

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

Disusun dan diajukan oleh:

FARIHAH RAYHANA FIRDAUSI

H031191033

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian Sidang Sarjana
Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

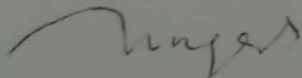
Universitas Hasanuddin

Pada tanggal 20 September 2023

dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

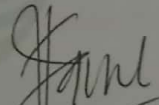
Pembimbing Utama



Dr. Maming, M.Si

NIP. 196312311989031031

Pembimbing Pertama



Dr. St. Fauziah, M.Si

NIP. 197202021999032002

Ketua Departemen



Dr. St. Fauziah, M.Si

NIP. 197202021999032002

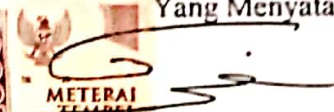
PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Fariyah Rayhana Firdausi
NIM : H031191033
Program Studi : Kimia
Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa Skripsi dengan judul "TRANSPOR ION LOGAM Pb(II) 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, 25 September 2023

Yang Menyatakan,

10000
METERAI
TEMPEL
B4C50/KXZ50138086

Fariyah Rayhana Firdausi

PRAKATA

Segala puji bagi Allah *سبحانه و تعالی* yang telah memberikan kami kemudahan sehingga kami dapat menyusun skripsi ini dengan judul **Transpor Ion Logam Pb(II) melalui *Polymer Inclusion Membrane* Berbasis Asam *p-tert-butilkaliks*[4]arena-tetrakarboxilat sebagai Pembawa Ion**. Segala Puji bagi Allah berkat limpahan nikmat sehat-Nya pula, baik itu berupa sehat fisik maupun akal pikiran, kami mampu menyelesaikan penelitian ini yang merupakan salah-satu persyaratan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin.

Sholawat serta salam senantiasa tercurah kepada Nabi Muhammad ﷺ, manusia terbaik yang Allah utus ke muka bumi dan menjadi suri tauladan kepada seluruh manusia dalam menjalankan dan menentukan arah hidup

Ucapan terima kasih dengan penuh hormat kepada:

1. Bapak Dr. Maming, M.Si sebagai Dosen Pembimbing Utama
2. Ibu Dr. St. Fauziah, M.Si sebagai Dosen Pembimbing Pertama sekaligus Ketua Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Hasanuddin
3. Ibu Dr. Nur Umriani Permatasari, M.Si sebagai Dosen Penguji sekaligus Sekretaris Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Hasanuddin
4. Bapak Dr. Abdul Karim, M.Si sebagai Dosen Penguji
5. Ibu Bulkis Musa, S.Si, M.Si selaku Dosen Koordinator Seminar pada Seminar Proposal Penelitian
6. Ibu Dr. Rugaiyah A. Arfah, M.Si selaku Dosen Koordinator Seminar pada Seminar Hasil Penelitian
7. Bapak dan Ibu Dosen serta staf Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Hasanuddin

8. Analis Laboratorium Kimia Anorganik, Ibu Haslinda, S.Si, M.K
9. Analis Laboratorium Kimia Organik, Ibu Kartini
10. Analis Laboratorium Kimia Analitik, Ibu FibiYanti, S.Si, M.Si
11. Partner penelitian, Wanda Wardyanti yang selalu kebersamai, memberi dukungan, dan semangat selama mengerjakan penelitian ini sampai selesai.

Ucapan terima kasih dengan penuh hormat dan cinta kepada kedua orang tua kami, Surgaku, Ibuku Hj. Nurhaeni dan Cinta Pertamaku, Ayahku H. Amir Daus, S.Sos, M.Si. Juga kepada kakak-kakakku yang selalu memberi semangat dan dukungan, Masyhurah Amir, S.Sos, Ahmad Hasan Fadhilillah, S.E, Muhammad Husain, S.H, dan kakak iparku Nurfadilah Nasiruddin, S.I.P, M.Si Semoga Allah سبحانه و تعالی senantiasa memberikan rahmat, kesehatan, kebahagiaan, keberkahan, umur yang panjang dan meridhoi seriap langkah, Tak lupa juga kepada keluarga besar atas dukungan dan doa yang selalu diberikan. Juga kepada sahabatku, Nurul Hasanah Bur dan Muhammad Iqra Bintang Syawal yang selalu menemani, memberi dukungan, semangat, dan nasehat. Teman-temanku “Gamananta” Athirah Bone, teman-teman seperjuangan Kimia Unhas 2019, teman-teman se-posko KKNT-108 Universitas Hasanuddin, dan semua pihak yang tidak sempat tertulis yang selalu memberi dukungan dan bantuan kepada penulis

Semoga segala bentuk dukungan, baik materil maupun moril kepada penulis dalam bentuk doa, saran, motivasi, nasehat, ataupun yang lain, bernilai ibadah dan diganjarkan pahala terbaik disisi Allah سبحانه و تعالی. Aamiin.

Makassar, Agustus 2023

Penulis

ABSTRAK

Penelitian pemisahan logam timbal Pb(II) menggunakan *Polymer Inclusion Membrane* (PIM). Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan PIM, melakukan pemisahan ion logam timbal Pb(II) menggunakan PIM dan menentukan kemampuan PIM dalam berbagai variasi pH fasa umpan, konsentrasi fasa umpan, waktu kontak, dan konsentrasi pembawa ion asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat terhadap transpor ion logam Pb(II). PIM dibuat dengan mencampurkan *Polyvinyl Chloride* (PVC) sebagai polimer dasar, *Dioctyl Phthalate* (DOP) sebagai pemlastis, asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat sebagai pembawa ion, dan diklorometana sebagai pelarut. Membran PIM diletakkan diantara fasa umpan sebagai sumber analit dan fasa penerima sebagai hasil pemisahan. Fasa umpan adalah larutan yang mengandung logam timbal, sedangkan fasa penerima adalah larutan HNO₃ 0,1 M. Variabel berubah yang digunakan dalam penelitian ini adalah pH fasa umpan dengan variasi 3, 4, 5, 7, dan 8, konsentrasi fasa umpan dengan variasi 11 mg/L, 15 mg/L, 17 mg/L, 19 mg/L, dan 20 mg/L, waktu kontak dengan variasi 60 menit, 90 menit, 120 menit, 150 menit, 180 menit, 210 menit, dan 240 menit, dan konsentrasi pembawa ion dengan variasi $1,1349 \times 10^{-3}$; $2,2699 \times 10^{-3}$; $3,4049 \times 10^{-3}$; $4,5399 \times 10^{-3}$; dan $5,6749 \times 10^{-3}$ mol/L. Hasil penelitian menunjukkan bahwa PIM yang dihasilkan tidak berpori. Ion logam timbal Pb(II) yang paling banyak tertranspor dari fasa umpan ke fasa penerima sebesar 4,69 mg/L dengan persen tertranspor yaitu, 24,68% yang dilakukan pada kondisi optimum pH 5 dan konsentrasi 19 mg/L fasa umpan, waktu kontak 180 menit, dan konsentrasi pembawa ion $3,4049 \times 10^{-3}$ mol/L. Sehingga dapat disimpulkan bahwa transpor ion logam timbal Pb(II) dipengaruhi oleh pH dan konsentrasi fasa umpan, waktu kontak, dan konsentrasi pembawa ion.

Kata kunci : Asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat, *Polymer Inclusion Membrane*, Timbal.

ABSTRACT

Research on separation of lead metal Pb(II) using Polymer Inclusion Membrane (PIM). This study aims to produce PIM, to separate lead Pb(II) metal ions using PIM and to determine the ability of PIM in various variations of feed phase pH, feed phase concentration, contact time, and ion carrier concentrations of *p-tert-butylcalix[4]arene-tetracarboxylic acid* to Pb(II) metal ion transport. PIM was prepared by mixing Polyvinyl Chloride (PVC) as a basic polymer, Dioctyl Phthalate (DOP) as a plasticizer, *p-tert-butylcalix[4]arene-tetracarboxylic acid* as an ion carrier, and dichloromethane as a solvent. The PIM membrane is placed between the feed phase as the analyte source and the receiving phase as the result of separation. The feed phase is a solution containing lead metal, while the receiving phase is a 0.1 M HNO₃ solution. The changing variables used in this study were the pH of the feed phase with variations 3, 4, 5, 7, and 8, the concentration of the feed phase with variations 11 mg/L, 15 mg/L, 17 mg/L, 19 mg/L, and 20 mg/L, contact time with variations of 60 minutes, 90 minutes, 120 minutes, 150 minutes, 180 minutes, 210 minutes, and 240 minutes, and ion carrier concentrations with variations of $1,1349 \times 10^{-3}$; $2,2699 \times 10^{-3}$; $3,4049 \times 10^{-3}$; $4,5399 \times 10^{-3}$; and $5,6749 \times 10^{-3}$ mol/L. The results showed that the resulting PIM was not porous. Lead metal ion Pb(II) which was transported the most from the feed phase to the receiving phase was 4,69 mg/L with the percentage transported, that is, 24.68% which was carried out at the optimum conditions of pH 5 and concentration of 19 mg/L of the feed phase, time contact time of 180 minutes, and ion carrier concentration of $3,4049 \times 10^{-3}$ mol/L. So it can be concluded that the transport of lead Pb(II) metal ions is affected by the pH and concentration of the feed phase, contact time, and ion carrier concentration.

Keywords : *p-tert-butylcalix[4]arene-tetracarboxylic acid*, polymer inclusion membrane, lead.

DAFTAR ISI

	Halaman
PRAKATA.....	iv
ABSTRAK.....	vi
ABSTRACT.....	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN.....	xiv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	5
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian.....	5
1.3.1 Maksud Penelitian.....	5
1.3.2 Tujuan Penelitian.....	5
1.4 Manfaat Penelitian.....	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Timbal.....	7
2.2 <i>Polymer Inclusion Membrane (PIM)</i>	9
2.2.1 <i>Komposisi Polymer Inclusion Membrane (PIM)</i>	10
2.2.1.1 Polimer Dasar.....	10
2.2.1.2 Pembawa Ion.....	11

2.2.1.3 Pemlastis	14
2.2.2 Transpor Ion Pb(II) Menggunakan <i>Polymer Inclusion Membrane</i> (PIM).....	14
BAB III METODE PENELITIAN.....	17
3.1 Bahan Penelitian.....	17
3.2 Alat Penelitian	17
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian	17
3.4 Prosedur Penelitian.....	17
3.4.1 Pembuatan <i>Polymer Inclusion Membrane</i> dengan Variasi Konsentrasi Pembawa Ion	17
3.4.2 Pembuatan Larutan.....	18
3.4.2.1 Larutan Induk Pb(II) 1000 mg/L dari Pb(NO ₃) ₂	18
3.4.2.2 Larutan Intermediet Pb(II) 100 mg/L.....	18
3.4.2.3 Larutan Fasa Umpan dengan Variasi Konsentrasi Ion Pb(II)	19
3.4.2.4 Larutan Fasa Penerima HNO ₃ 0,1 M.....	19
3.4.3 Uji Kemampuan <i>Polymer Inclusion Membrane</i> (PIM)...	19
3.4.3.1 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi pH Fasa Umpan Terhadap Transpor Ion Logam Pb(II)	19
3.4.3.2 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi Konsentrasi Ion Pb(II) pada Fasa Umpan Terhadap Transpor Ion Logam Pb(II).....	19
3.4.3.3 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi Waktu Kontak Terhadap Transpor Ion Pb(II)	20
3.4.3.4 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi Konsentrasi asam <i>p-tert</i> -butilkaliks[4] arena-tetrakarboksilat Terhadap Transpor Ion Logam Pb(II)	20
3.4.4 Karakterisasi.....	21

3.4.4.1 <i>Fourier Transformed Infrared Spectrometry</i> (FT-IR)	21
3.4.4.2 <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM).....	21
3.4.5 Analisis Konsentrasi Menggunakan SSA.....	21
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	22
4.1 Karakterisasi	23
4.1.1 Karakterisasi Menggunakan Fourier Transform Infrared (FTIR).....	23
4.1.2 Karakterisasi Menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM).....	25
4.2 Uji Kemampuan <i>Polymer Inclusion Membrane</i> (PIM).....	26
4.2.1 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi pH Fasa Umpan Terhadap Transpor Ion Logam Pb(II)	26
4.2.2 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi Konsentrasi Ion Pb(II) pada Fasa Umpan Terhadap Transpor Ion Logam Pb(II)	28
4.2.3 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi Waktu Kontak Terhadap Transpor Ion Pb(II).....	31
4.2.4 Uji Kemampuan PIM dalam Berbagai Variasi Konsentrasi asam <i>p-tert-butylkaliks</i> [4]arena-tetrakarboksilat Terhadap Transpor Ion Pb(II)	34
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	36
5.1 Kesimpulan.....	36
5.2 Saran.....	36
DAFTAR PUSTAKA	37

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Komposisi <i>Polymer Inclusion Membrane</i> untuk transpor ion Pb(II)...	12
2. Variasi konsentrasi pembawa ion	18
3. Nilai Bilangan Gelombang pada Setiap Gugus Fungsi Bahan dan Membran	24

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Logam Timbal	9
2. Struktur kimia PVC.....	10
3. Struktur umum kaliks[6]arena	12
4. Bentuk konformasi kaliks[4]arena.....	12
5. Senyawa asam <i>p-tert</i> -butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat.....	13
6. Struktur <i>Dioctyl Phthalat</i> (DOP).....	14
7. Sistem transpor <i>Polymer Inclusion Membrane</i> (PIM)	15
8. Mekanisme transpor ion Pb^{2+}	16
9. Lembar <i>Polymer Inclusion Membrane</i>	22
10. Spektrum FTIR	23
11. Permukaan PIM pada perbesaran 10000 kali	25
12. Sistem transpor Ion Pb(II)	26
13. Grafik variasi pH fasa umpan terhadap ion Pb (II) tertranspor	27
14. Grafik variasi konsentrasi fasa umpan terhadap ion Pb (II) tertranspor	29
15. Grafik variasi waktu kontak terhadap ion Pb (II) tertranspor.....	32
16. Grafik variasi konsentrasi asam <i>p-tert</i> -butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat terhadap ion Pb (II) tertranspor.....	34

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Diagram Alir	44
2. Bagan kerja	45
3. Perhitungan	50
4. Perhitungan Konsentrasi Ion Pb(II) Tertranspor	55
5. Tabel Data Hasil Penelitian	65
6. Dokumentasi	67

DAFTAR ARTI SIMBOL DAN SINGKATAN

Singkatan	Arti
Å	: Angstrom
µm	: Mikro Meter
pH	: Potensial Hidrogen
<i>p</i>	: para
<i>tert</i>	: <i>tertiary</i>
Pb	: Timbal/ <i>Lead</i>
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
SEM	: Scanning Electron Microscope
PIM	: Polymer Inclusion Membrane
SLM	: Supported Liquid Membrane
BLM	: Bulk Liquid Membrane
ELM	: Emulsion Liquid Membrane

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Timbal atau plumbum (Pb) merupakan salah satu bahan pencemar utama di lingkungan saat ini yang diperoleh akibat emisi gas buang kendaraan bermotor. Pencemaran akibat timbal juga dijumpai berasal dari limbah cair industri, misalnya industri pembuatan baterai, industri cat, dan industri keramik (Naria, 2005). Ion logam Pb(II) di dalam limbah cair industri yang masuk ke dalam perairan akan mengalami pengendapan atau sedimentasi. Tingginya kandungan ion Pb(II) dalam air yang mengendap dapat menimbulkan pencemaran biota air seperti ikan, udang, kerang, dan lain-lain. Biota tersebut hidup di bawah perairan yang apabila dikonsumsi dapat menimbulkan resiko yang berbahaya terhadap kesehatan manusia (Budiastuti dkk., 2016).

Timbal merupakan logam non esensial yang bersifat sangat toksik, sehingga apabila masuk ke dalam tubuh akan menghambat fungsi enzimatis dan proses regenerasi seluler (Wardani dkk., 2014). Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 menyatakan nilai baku mutu untuk ion logam Pb²⁺ dalam perairan tidak boleh melebihi 0,03 mg/L (Oktavianti dkk., 2014). Kadar Pb²⁺ yang melebihi ambang batas dapat meracuni makhluk hidup (Setiawan dan Subiandono, 2015). Oleh karena itu, timbal memiliki sifat toksik bagi makhluk hidup, maka perlu melakukan pemisahan sebelum membuang limbah ke perairan untuk mengambil kembali kandungan timbalnya.

Pemisahan ion logam berat dari limbah tidak hanya berguna untuk perlindungan lingkungan, namun juga berguna untuk memulihkan logam yang

bernilai ekonomis (Pyszka dan Radzyminska-Lenarcik, 2020). Metode pemisahan timbal dari larutan yang pernah dilaporkan antara lain yaitu, pemisahan menggunakan adsorben dan ekstraksi pelarut. Namun, pemisahan menggunakan metode ekstraksi pelarut membutuhkan jumlah ekstrak yang banyak dan waktu yang cukup lama (Hamzah dkk., 2014).

Pengembangan dari prosedur ekstraksi pelarut yakni teknik membran cair, salah satunya adalah *Supported Liquid Membrane* (SLM). SLM merupakan membran yang digunakan untuk pemisahan yang diisi dengan *carrier* atau zat pembawa. Zat pembawa tersebut berguna untuk meningkatkan permeabilitas membran, sehingga membran dinilai mempunyai selektivitas yang cukup besar terhadap komponen yang diinginkan (Maming dkk., 2008). Namun, metode ini memiliki daya tahan yang kurang baik karena hilangnya pelarut dan senyawa pembawa (*ion carrier*) ke larutan yang disebabkan oleh pembentukan tetapan emulsi atau perbedaan tekanan dalam membran (Kozlowski dkk., 2008). Selain SLM, jenis lain membran cair yaitu, *Bulk Liquid Membrane* (BLM), *Emulsion Liquid Membrane* (ELM), dan *Polymer Inclusion Membrane* (PIM). Selama beberapa tahun terakhir, PIM telah terbukti memiliki sifat yang sangat menarik untuk diterapkan pada berbagai masalah pemisahan karena memiliki kestabilan yang sangat baik jika dibandingkan dengan metode membran cair yang lain (Ling dan Suah, 2017).

Polymer Inclusion Membrane (PIM) adalah membran yang bersifat transparan, homogen, dan fleksibel yang terdiri dari polimer dasar, pemlastis dan pembawa ion. PIM memungkinkan ekstraksi dan ekstraksi balik terjadi secara bersamaan pada sisi berlawanan dari membran (Djunaidi dkk., 2017). PIM semakin sering diteliti karena manfaatnya bagi lingkungan dan efisiensi pemisahan logam

dari berbagai larutan, termasuk limbah (Radzaminska-Lenarcik dkk., 2021). Kelebihan yang dimiliki membran PIM dibandingkan membran SLM, yaitu membran PIM memiliki masa pemakaian yang lebih lama dari membran SLM. Hal ini dikarenakan mekanisme transpor membran PIM bergantung dari komposisi membran dan homogenitas permukaan membran (Kiswandono dkk., 2022). Kelebihan lainnya adalah membran PIM memiliki permukaan interfasial yang lebih luas, sangat selektif, kuat, mampu memisahkan senyawa secara efisien, dan proses pemisahan yang mudah (Ling dan Suah, 2017).

Polymer Inclusion Membrane (PIM) dibentuk dengan menuangkan larutan yang mengandung polimer dasar, *plasticizer* (pemlastis), dan pembawa ion. Polimer dasar seperti *polyvinyl chloride* (PVC) atau *cellulose triacetate* (CTA) membentuk film tipis, fleksibel dan stabil memberikan kekuatan mekanik. Pemlastis adalah aditif yang meningkatkan plastisitas atau fluiditas bahan. Selain itu, pemlastis juga memberikan elastisitas dan merupakan fase cair dimana molekul pembawa dapat berdifusi (Ling dan Suah, 2017). Terakhir, pembawa ion yang bekerja sebagai faktor pengompleks atau penukar ion. Senyawa kompleks di membran PIM yang terbentuk antara ion logam dan pembawa ion yang stabil akan memungkinkan transfer ion logam melintasi membran (Zawierucha dkk., 2019). Senyawa pembawa ion yang terdapat dalam membran PIM memengaruhi masa hidup membran (*lifetime membrane*) dalam memindahkan senyawa target ke fasa penerima (Kiswandono dkk., 2022).

Salah satu pembawa ion adalah kaliks[n]arena. Kaliks[n]arena sebagai pembawa ion pada proses transpor banyak digunakan karena memiliki kelebihan, yaitu memiliki gugus aktif yang bervariasi seperti $-OH$, $-OCH_3$, $-SH$, $-CH_3$, dan $-NH_2$ sehingga menambah efektivitas pembentukan kompleks dengan ion logam

(Sardjono, 2007). Selain itu, kaliks[n]arena mempunyai geometri 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 (Lynane dan Shinkai, 1994).

Kaliks[n]arena merupakan senyawa makromolekul yang potensial digunakan sebagai pembawa ion. Kaliks[n]arena dengan gugus karboksil dapat berperan sebagai pembawa ion logam berat dalam transpor menggunakan membran, seperti yang telah dilaporkan oleh Maming dkk. (2007) untuk memisahkan ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , dan Ag^+ dengan transpor *bulk liquid membrane* yang menggunakan asam *p-tert-butylkaliks[4]arena-tetrakarboxilat* sebagai pembawa ion. Interaksi antara ion logam berat dengan pembawa ion salah satunya dipengaruhi oleh sifat keasaman suatu larutan ion logam. Zawierucha dkk. (2019) dalam penelitiannya melaporkan bahwa hubungan transpor fluks ion Pb(II) melintasi PIM menggunakan *calix[4]resorcinarene* dengan pH fasa sumber 1-6 berbanding lurus dan efisien pada kondisi pH 5. Adapun Gherasim dkk. (2011) berhasil melaporkan bahwa pemisahan ion Pb(II) efisien pada kondisi pH 3.

Efisiensi transpor ion juga dipengaruhi oleh konsentrasi fasa umpan. Konsentrasi larutan pada fasa umpan berbanding lurus dengan viskositas. Apabila konsentrasi fasa umpan semakin tinggi maka viskositas akan semakin tinggi pula, karena konsentrasi larutan fasa umpan menunjukkan banyaknya partikel zat yang terlarut. Semakin banyak partikel yang terlarut, gesekan antar partikel semakin tinggi (Anggraini, 2016).

Berdasarkan pemaparan di atas, maka penelitian ini akan dilakukan pengujian kemampuan *Polymer Inclusion Membrane* dalam berbagai variasi pH dan konsentrasi fasa umpan, waktu kontak, dan konsentrasi asam

p-tert-butylkaliks[4]arene-tetracarboxylate terhadap transpor ion logam Pb(II). Variasi yang digunakan tersebut diharapkan dapat ditentukan kondisi optimum transpor ion logam Pb (II) melalui *Polymer Inclusion Membrane* berbasis asam *p-tert-butylkaliks[4]arene-tetracarboxylate* sebagai pembawa ion, *polyvinyl chloride* (PVC) sebagai polimer dasar, dan *dioctyl phthalate* (DOP) sebagai pemlastis.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian ini adalah :

1. bagaimana karakter *Polymer Inclusion Membrane* berbasis asam *p-tert-butylkaliks[4]arene-tetracarboxylate* sebagai pembawa ion, *Polyvinyl Chloride* (PVC) sebagai polimer dasar, dan *Dioctyl Phthalate* (DOP) sebagai pemlastis?
2. bagaimana kemampuan *Polymer Inclusion Membrane* dalam berbagai variasi pH dan konsentrasi fasa umpan, waktu kontak, dan konsentrasi asam *p-tert-butylkaliks[4]arene-tetracarboxylate* terhadap transpor ion logam Pb(II)?
3. bagaimana kondisi optimum transpor ion logam Pb(II) melalui *Polymer Inclusion Membrane*?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Maksud penelitian ini adalah untuk mengetahui dan mempelajari transpor ion logam Pb(II) melalui *Polymer Inclusion Membrane* berbasis asam *p-tert-butylkaliks[4]arene-tetracarboxylate* sebagai pembawa ion dan mengetahui kondisi optimum transpor ion logam Pb(II).

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. menganalisis karakter *Polymer Inclusion Membrane* berbasis asam *p-tert-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat* sebagai pembawa ion, *Polyvinyl Chloride* (PVC) sebagai polimer dasar, dan *Diocetyl Phthalate* (DOP) sebagai pemlastis.
2. menentukan kemampuan *Polymer Inclusion Membrane* dalam berbagai variasi pH dan konsentrasi fasa umpan, waktu kontak, dan konsentrasi asam *p-tert-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat* terhadap transpor ion logam Pb(II).
3. menentukan kondisi optimum transpor ion logam Pb(II) melalui *Polymer Inclusion Membrane*.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam pengembangan *Polymer Inclusion Membrane* sebagai membran untuk memisahkan ion logam Pb(II), khususnya untuk tujuan penanganan masalah pencemaran logam berat di lingkungan. Selain itu, penelitian ini dapat dijadikan acuan untuk penelitian yang berkaitan dengan studi transpor ion menggunakan *Polymer Inclusion Membrane* dengan komposisi berbeda dan ion logam berat lainnya.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Timbal

Logam berat adalah salah satu polutan beracun yang dapat menyebabkan kematian, gangguan pada pertumbuhan, perilaku, dan karakteristik morfologi berbagai organisme akuatik (Effendi dkk., 2012). Logam berat dapat terakumulasi dalam tubuh organisme perairan dan dapat menimbulkan pencemaran di perairan. Logam berat yang terakumulasi dalam biota air akan masuk ke tubuh organisme perairan melalui insang, permukaan tubuh, saluran pencernaan, otot, dan hati (Azaman dkk., 2015). Logam berat yang masih terkandung di dalam limbah cair dan dibuang ke perairan akan terakumulasi di dalam sedimen dan biota air melalui proses biokonsentrasi, bioakumulasi dan biomagnifikasi (Simbolon, 2018).

Pencemaran logam berat menarik perhatian beberapa negara berkembang karena banyak teknik pengolahan air minum yang digunakan di negara-negara tersebut, termasuk klorinasi, perebusan, dan desinfeksi matahari dinilai tidak efektif dalam menghilangkan logam berat. Selain itu, sumber air yang tercemar dapat berbahaya bagi manusia. Bahaya tersebut dapat diperoleh dari paparan patogen atau bahan kimia beracun pada air yang melalui irigasi tanaman, konsumsi racun dalam organisme air, atau penggunaan air permukaan yang terkontaminasi untuk tujuan rekreasi (Joseph dkk., 2019).

Timbal (Pb) merupakan salah satu logam berat yang keberadaannya di perairan dapat secara langsung membahayakan kehidupan organisme perairan dan secara tidak langsung mengancam kesehatan manusia melalui kontaminasi rantai makanan. Sifat logam berat yang sulit terurai dapat dengan mudah terakumulasi

dalam lingkungan perairan, sedimen serta pada biota laut. Logam berat umumnya bersifat toksik terhadap makhluk hidup, walaupun beberapa diantaranya diperlukan dalam jumlah kecil (Azizah dkk., 2018).

Timbal (Pb) adalah salah satu logam berat pencemar lingkungan yang paling berbahaya, baik pencemaran di udara, air, dan tanah pertanian. Pencemaran tersebut dapat menimbulkan masalah ekologis karena dampaknya terhadap kesehatan manusia dan lingkungan. Sumber utama pencemaran Pb di lingkungan adalah penambangan dan peleburan bijih Pb, limbah industri, pupuk, pestisida serta lumpur limbah kota (Sharma dan Dubey, 2005). Hal tersebut memiliki efek buruk pada tumbuhan dan hewan. Efek yang ditimbulkan pada tanaman, yaitu memengaruhi beberapa aktivitas metabolisme komponen sel yang berbeda. Toksisitas timbal menyebabkan penurunan dalam persentase perkecambahan biji, serta pertumbuhan, biomassa kering akar dan pucuk serta gangguan nutrisi mineral (Sharma dan Dubey, 2005), penurunan pembelahan sel dan penghambatan fotosintesis (Malar dkk., 2014).

Timbal (Pb) adalah logam berat yang secara alami terdapat dikerak bumi. Logam Pb memiliki warna kebiru-biruan atau abu-abu keperakan, tidak mengkilap, tebal, dan sangat halus, dapat ditempa dengan titik leleh pada 327,5 °C, dan titik didih pada 1740 °C pada tekanan atmosfer. Nomor atom timbal yaitu 82 dengan konfigurasi elektron $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ (Nur, 2016) dan memiliki jari-jari atom sebesar 1,19 Å (Jolly, 1991). Ion logam Pb(II) dalam air dapat berada dalam bentuk senyawa kompleks dengan tingkat koordinasi tertentu. Timbal dapat berbentuk logam murni maupun senyawa anorganik dan organik, dalam bentuk apapun logam ini memiliki dampak toksisitas yang sama bagi makhluk hidup (Azizah dkk., 2018).



Gambar 1. Logam timbal (Megawati, 2021)

2.2 Polymer Inclusion Membrane (PIM)

Polymer Inclusion Membrane (PIM) adalah membran yang peran pertamanya yakni pada bidang penanganan limbah untuk eliminasi selektif spesies logam dari air limbah. Aplikasi utama PIM saat ini adalah menghilangkan dan mengekstrak spesies logam dari limbah cair. PIM memiliki sifat yang ramah lingkungan dan mudah untuk pemisahan logam beracun dari larutan berair. Kelebihan utama PIM adalah dapat digunakan kembali, membutuhkan biaya yang lebih rendah, ekstraksi simultan dan ekstraksi kembali. Selama 40 tahun terakhir, telah diperkenalkan sistem pemisahan dan pemulihan menggunakan membran yaitu, *Supported Liquid Membrane* (SLM). SLM dapat diterima secara luas untuk menghilangkan spesies logam diantara berbagai jenis membran cair (BLM dan ELM). Namun, SLM memiliki *lifetime membrane* yang lebih pendek sehingga untuk pengaplikasiannya dinilai memiliki keterbatasan. Sedangkan PIM memiliki stabilitas yang lebih tinggi dan memiliki banyak kegunaan dibandingkan membran lainnya (Jha dkk., 2020).

Polymer Inclusion Membrane (PIM) dapat aktif untuk mentranspor ion (mekanisme pertukaran ion). PIM disusun oleh polimer dasar misalnya, *cellulose triacetate* (CTA) dan *polyvinyl chloride* (PVC), sebuah pemlastis (misalnya,

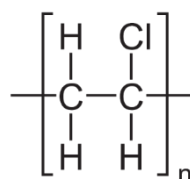
NPOE), dan pembawa ion (Zawierucha dkk., 2019). Hasil beberapa penelitian yang telah dilakukan mengarah pada kesimpulan bahwa PIM yang berhasil benar-benar homogen hingga ke tingkat mikrometer. Diharapkan penelitian dimasa depan akan memperluas pemahaman PIM ke wilayah nanometer. Saat ini, PIM diterima secara umum bahwa PIM jauh lebih stabil daripada SLM (Almeida dkk., 2012).

2.2.1 Komposisi *Polymer Inclusion Membrane* (PIM)

2.2.1.1 Polimer Dasar

Polimer dasar merupakan salah satu komponen utama yang terdapat dalam membran PIM. Polimer dasar digunakan untuk memberikan kekuatan mekanis dalam membran, meningkatkan stabilitas membran, dan meminimalkan pengganggu ketika transpor ion logam. Polimer dasar memberikan membran kekuatan mekanik, elastisitas, fleksibilitas, dan meningkatkan kompatibilitas komponen membran (Nghiem dkk., 2006). Polimer dasar yang umum digunakan untuk komposisi PIM, yaitu PVC dan CTA karena ketersediaannya dan karakteristiknya yang sangat baik (Almeida dkk., 2012).

Polyvinyl Chloride (PVC) adalah polimer termoplastik yang berbentuk serbuk berwarna putih, mempunyai titik leleh sekitar 240 °C. Sifat PVC jika tidak diberi pmlastis bentuknya keras dan kaku, sedangkan setelah diberi pmlastis bentuknya fleksibel, elastis, dan dimensi stabilitasnya baik. Struktur PVC dapat dilihat pada Gambar 2.

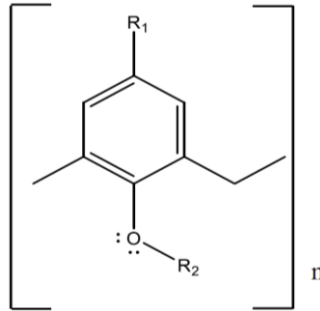


Gambar 2. Struktur kimia PVC (Mukhamediev dan Bekchanov, 2019)

2.2.1.2 Pembawa Ion

Pembawa ion memiliki peran yang signifikan untuk pengangkutan ion karena tindakannya bekerja sebagai faktor pengompleks atau penukar ion. Kompleks atau pasangan ion yang terbentuk di membran antara ion logam dan senyawa pembawa ion yang stabil akan memungkinkan transpor ion logam untuk melintasi membran. Berbagai jenis senyawa pembawa ion menunjukkan efisiensi transpor yang beragam karena perbedaan jalur kompleksasinya. Faktor yang paling memengaruhi selektivitas membran adalah struktur kimia senyawa pembawa ion dan aktivitasnya dalam proses kompleksasi dan transporasi. Bagian senyawa pembawa di dalam membran dapat disesuaikan jumlahnya untuk mencapai selektivitas tertentu (Zawierucha dkk., 2019).

Kaliks[n]arena merupakan salah satu pembawa ion yang digunakan untuk komposisi PIM. Kaliks[n]arena merupakan suatu senyawa oligomer siklis yang tersusun dari satuan-satuan aromatis yang dihubungkan oleh suatu jembatan. Kaliks[n]arena mempunyai geometri khusus, yaitu berbentuk seperti keranjang (Sardjono, 2007). Kaliks[n]arena memiliki rongga internal yang dibentuk oleh cincin fenolik dan dikelilingi oleh kelompok hidroksi bersifat hidrofobik, sedangkan rongga eksternal permukaannya bersifat hidrofilik (Sokolova dkk., 2010). Keunikan dari struktur geometri kaliks[n]arena yang menyerupai keranjang memungkinkan senyawa ini berfungsi sebagai inang-tamu bagi molekul atau ion. Senyawa tersebut memiliki konformasi yang kaku, sehingga memungkinkan kaliks[n]arena bertindak sebagai molekul inang sebagai hasil pembentukan rongganya (Ayuningtias, 2013). Struktur kaliks[n]arena dapat dilihat pada Gambar 3. Tabel 1 memuat penelitian transpor ion logam Pb(II) menggunakan *Polymer Inclusion Membrane* menggunakan kaliks sebagai pembawa ion.

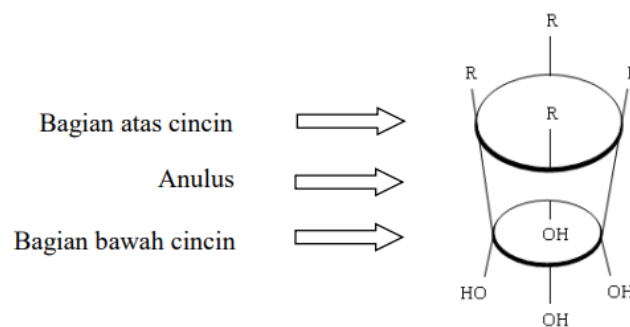


Gambar 3. Struktur umum kaliks[n]arena (Dali dkk., 2015)

Tabel 1. Komposisi *Polymer Inclusion Membrane* untuk transpor ion Pb(II)

Membran	Komposisi Membran			Referensi
	Polimer Dasar	Pembawa Ion	Pemlastis	
PIM	CTA	calix[4]-crown-6 derivatives	o-nitrophenyl pentyl ether (o-NPPE)	Ulewicz dkk., 2007
PIM	CTA	calix[4]resorcinarenes	2-nitrophenyl octanoate (2-NPOT)	Benosmane dkk., 2009
PIM	CTA	calix[4]resorcinarene	o-nitrophenyl octyl ether (o-NPOE)	Zawierucha dkk., 2019

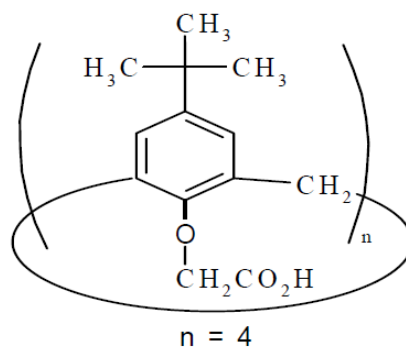
Struktur kaliks[n]arena memiliki bagian atas cincin dan bagian bawah cincin serta memiliki anulus pusat seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Oleh karena modifikasi yang fungsional pada gugus bawah dan gugus atas cincinnya, hal tersebut memungkinkan untuk menghasilkan turunan yang bermacam-macam dengan tingkat selektifitas yang berbeda-beda untuk ion inang yang bervariasi dan molekul yang kecil. Kaliks[n]arena telah banyak diaplikasikan karena pilihannya yang beragam untuk mengkolaborasi strukturnya (Batari, 2012).



Gambar 4. Bentuk konformasi kaliks[4]arena (Gutsche, 1998)

Transpor kompetitif ion Zn(II), Cd(II), Cu(II), dan Pb(II) melalui *Polymer Inclusion Membrane* (PIM) yang mengandung turunan kaliks[n]arena sebagai pembawa ion ditemukan bahwa jenis gugus yang melekat pada molekul makrosiklik memiliki pengaruh terhadap selektivitas dan efisiensi transisi dan transpor logam berat melalui PIM (Ulewicz dkk., 2007). Transpor logam kontrol melintasi membran yang disiapkan hanya dengan polimer (tanpa ekstraktan atau pemlastis) adalah nol. Membran terbuat dari polimer dan pemlastis tetapi tidak ada ekstraktan yang menunjukkan laju transfer Pb(II) yang lebih kecil (sekitar 10%) dibandingkan dengan membran yang dibuat dengan 0,01 g *calix[4]resorcinarenes*, 0,25 ml pemlastis dan CTA (Benosmane dkk., 2009).

Kaliks[n]arena merupakan senyawa makrosiklik yang potensial sebagai pembawa ion logam dalam transpor membran karena bentuk strukturnya menyerupai keranjang yang membuatnya lebih kuat dalam mengikat logam. Selain itu, memiliki ukuran gugus fungsi, ukuran cincin yang bervariasi, dan umumnya larut dalam pelarut organik (Perrin dan Lamartine, 1993). Kaliks[n]arena dengan gugus karboksilat merupakan ekstraktan yang memiliki efisiensi baik terhadap ion logam alkali, alkali tanah, dan ion logam berat lainnya (Maming dkk., 2007).



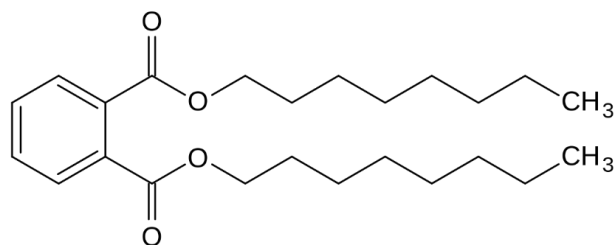
Gambar 5. Senyawa asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat (Maming dkk., 2007)

Asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat merupakan turunan dari kaliks[n]arena dengan struktur yang dapat dilihat pada Gambar 5. Pembawa ion

tersebut disintesis dari bahan dasar *p-tert*-butilkaliks[4]arena. Asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat dilaporkan telah digunakan oleh Maming dkk. (2007) sebagai pembawa ion untuk transpor ion logam Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ melalui *Bulk Liquid Membrane*.

2.2.1.3 Pemlastis

Pemlastis umumnya merupakan senyawa organik yang mengandung gugus alkil hidrofobik dengan satu atau beberapa yang sangat larut pada kelompok polar. Pemlastis memiliki peran untuk meningkatkan spesies logam, fluks, dan fleksibilitas. Pemlastis adalah zat non-volatil dengan berat molekul rendah yang bila ditambahkan ke polimer meningkatkan fleksibilitas. Pemlastis seperti pelarut aprotik dengan konstanta dielektrik tinggi yang akan melarutkan pembawa muatan yang cukup (Rajendran dkk., 2002). Penelitian ini menggunakan pemlastis *Diocetyl phthalate* (DOP) yang merupakan cairan kental yang tidak berwarna, sedikit berbau, memiliki titik didih $384\text{ }^{\circ}\text{C}$, tidak larut dalam air tetapi larut dalam etanol, minyak, dan sebagian pelarut organik. Komponen terbesar dalam DOP adalah senyawa diester dari asam ftalat dengan rantai 2-etil heksanol. Struktur DOP dapat dilihat pada Gambar 6.

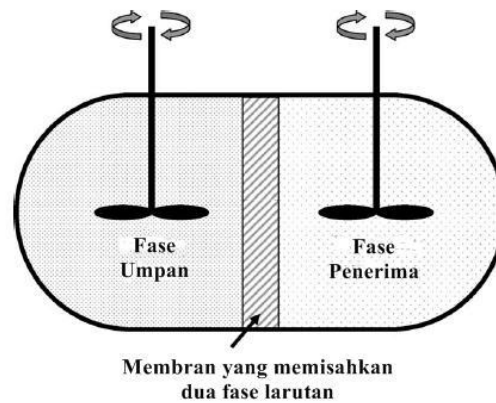


Gambar 6. Struktur *Diocetyl Phatalet* (DOP)

2.2.2 Transpor Ion Logam Pb (II) Menggunakan *Polymer Inclusion Membrane*

Proses transpor senyawa target dengan *Polymer Inclusion Membrane* diawali

dengan difusi senyawa target pada fasa umpan melewati pembatas *layer* (lapisan), kemudian terjadi penyerapan senyawa target pada antar muka fasa umpan dan fasa membran. Senyawa target tertranspor di fasa membran dan melewati fasa membran kemudian terlepas pada antar muka fasa penerima dan fasa membran, akhirnya senyawa target terdifusi lagi dan menempati fasa penerima (Yilmaz dkk., 2011). Proses transpor menggunakan PIM melibatkan proses bertukar spesies ionik antara dua komponen melalui fasa membran yang memisahkannya (Nghiem dkk., 2006). Sistem transpor PIM dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Sistem transpor *Polymer Inclusion Membrane* (Kaya dkk., 2013)

Mekanisme transpor Pb(II) menggunakan asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat dimulai saat terjadi reaksi pembentukan kompleks antara asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat dalam fasa membran dan Pb²⁺ pada fasa sumber yang disertai dengan pelepasan H⁺. Kompleks yang terbentuk kemudian berdifusi ke antarmuka fasa membran dan fasa penerima. Reaksi kompleksasi yang terjadi dapat dilihat pada persamaan (1).

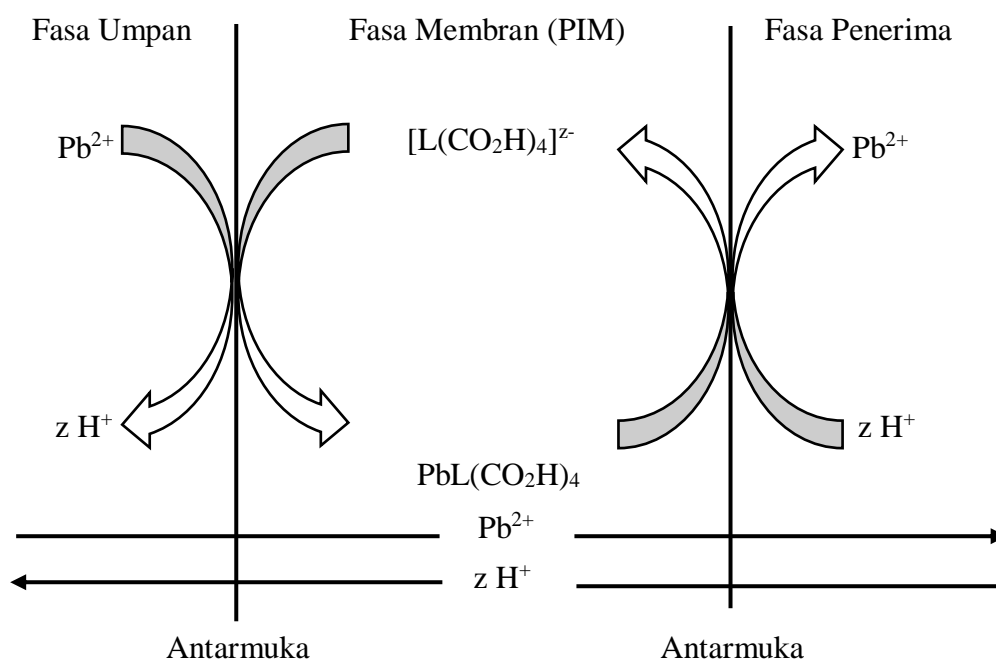


Reaksi yang terjadi pada antarmuka fasa membran dan fasa penerima yaitu, reaksi dekompleksasi yang terjadi karena protonasi anion kompleks

asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat melepaskan ion Pb^{2+} dan mengikat H^+ yang terdapat pada fasa penerima kemudian, berdifusi ke fasa umpan untuk kembali mengikat ion Pb^{2+} . Reaksi kesetimbangan dekompleksasi ditunjukkan pada persamaan (2).



Dekompleksasi yang terjadi menyebabkan konsentrasi H^+ yang terdapat pada fasa penerima menurun sehingga, pH fasa penerima meningkat. Sedangkan fasa umpan terjadi peningkatan konsentrasi H^+ sehingga, pH fasa umpan menurun. Ketika pH fasa umpan dan fasa penerima hampir sama maka, dekompleksasi sudah sulit terjadi yang artinya proses transpor ion logam sudah selesai. Mekanisme transpor ion Pb^{2+} disajikan pada Gambar 8.



Gambar 8. Mekanisme transpor ion Pb^{2+}

Efisiensi transpor ion logam dipengaruhi oleh sifat logam, pembawa ion, dan kondisi sistem, seperti waktu transpor, kecepatan pengadukan, pH fasa umpan dan fasa penerima, konsentrasi pembawa ion dalam fasa membran, dan pendekompleksasi di dalam fasa penerima (Spathariotis dkk., 2020).