

**EKSTRAKSI ION LOGAM Cr(III) DENGAN PENGEMBAN ION
p-*tert*-BUTILKALIKS[4]ARENATETRAKARBOKSILAT SERTA STUDI
KOMPLEKSASINYA MENGGUNAKAN METODE SPEKTROKOPI
UV-Vis DAN FT-IR**



ANDI SITI RU'YAH QALBIAH FAFAS

H031 17 1501



**PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN**

2024

**EKSTRAKSI ION LOGAM Cr(III) DENGAN PENGEMBAN ION
p-tert-BUTILKALIKS[4]ARENATETRAKARBOKSILAT SERTA STUDI
KOMPLEKSASINYA MENGGUNAKAN METODE SPEKTROKOPI**

ANDI SITTI RU'YAH QALBIAH FAFAS

H031 17 1501



**PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2024**

**EKSTRAKSI ION LOGAM Cr(III) DENGAN PENGEMBAN ION
p-tert-BUTILKALIKS[4]ARENATETRAKARBOKSILAT SERTA STUDI
KOMPLEKSASINYA MENGGUNAKAN METODE SPEKTROSKOPI**

ANDI SITTI RU'YAH QALBIAH FAFAS

H031171501

Skripsi

Sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar sarjana

Program Studi Kimia

pada

**PROGRAM STUDI KIMIA
DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2024**

SKRIPSI

EKSTRAKSI ION LOGAM Cr(III) DENGAN PENGEMBAN ION *p-tert*-BUTILKALIKSI[4]ARENATETRAKARBOKSILAT SERTA STUDI KOMPLEKSASINYA MENGGUNAKAN METODE SPEKTROSKOPI

ANDI SITTI RU'YAH QALBIAH FAFAS

H031171501

Skripsi,

telah dipertahankan di depan Panitia Ujian Sarjana Pada tanggal 5 Juli 2024 dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

pada

Program Studi S1
Departemen Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Hasanuddin
Makassar

Mengesahkan.

Pembimbing utama,

Dr. Maming, M.Si

NIP. 196312311989031031

Pembimbing Pertama,

Dr. Herlina Rasvid, S.Si

NIP. 199304142022044001

Mengetahui:



Staf Program Studi,

Staf Fauziah, M. Si

NIP. 19720202 199903 2 002

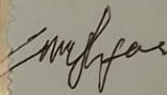
PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI DAN PELIMPAHAN HAK CIPTA

Dengan ini saya menyatakan bahwa, skripsi berjudul "Ekstraksi ion logam Cr(III) dengan pengembang ion *p-terf-butilkaliks*[4]arena serta studi kompleksasinya menggunakan metode spektroskopi UV-Vis dan FT-IR (Dr. Maming, M.Si sebagai Pembimbing Utama dan Dr. Herlina Rasyid, S.Si sebagai Pembimbing Pendamping). Karya ilmiah ini belum diajukan dan tidak sedang diajukan dalam bentuk apa pun kepada perguruan tinggi mana pun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka skripsi ini. Apabila di kemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan skripsi ini adalah karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut berdasarkan aturan yang berlaku.

Dengan ini saya melimpahkan hak cipta (hak ekonomis) dari karya tulis saya berupa skripsi ini kepada Universitas Hasanuddin



Makassar, 28 Juni 2024


Anai Sitti Ru'yah Qalbiah Fafas
H031 17 1501

UCAPAN TERIMA KASIH

Bismillahirrahmanirrahim ...

Alhamdulillah. Segala puji bagi Allah 'Azza wa Jalla yang telah memberikan pertolongan pada setiap urusan hamba Nya. Hanya atas rahmah dan hidayah Nya penelitian ini yang berjudul **“Ekstraksi ion logam Cr(III) dengan pengembang ion *p*-tert-butilkaliks[4]arena serta studi kompleksasinya menggunakan metode spektroskopi UV-Vis dan FT-IR”** dapat terselesaikan dengan baik dalam bimbingan **Dr. Maming, M.Si** dan **Dr. Herlina Rasyid, S.Si** sebagai salah satu syarat untuk mendapatkan gelar Sarjana Sains (S.Si). Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak dan Ibu Dosen Pembimbing atas kesempatan dan bantuan yang diberikan selama ini. Semoga Allah membalas keduanya dengan kebaikan yang banyak. Penulis menyadari bahwa sejak awal perkuliahan sampai penyusunan tugas akhir ini tidak luput dari motivasi dan dukungan dari banyak pihak. Oleh karena itu penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ibu Dr. St. Fauziah, M.Si selaku Ketua Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin yang telah memberikan motivasi yang sangat berarti bagi penulis untuk tetap yakin dalam menyelesaikan penelitian ini.
2. Ibu Dr. Nur Umriani Permatasari, S.Si., M.Si selaku sekretaris Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin yang selalu ada dan memberikan ruang untuk bertanya bagi penulis.
3. Prof. Dr. Abd. Wahid Wahab, M.Sc dan Dr. St. Fauziah, M.Si selaku dosen penguji yang memberikan motivasi dan kemudahan bagi penulis.
4. Seluruh dosen dan staf Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin
5. Kedua orang tua tercinta Bapak Andi Faus Fakontaki Surya dan Mama Andi Darmawati, S.Pd serta keluarga yang menjadi tempat untuk pulang dan senantiasa mendukung penulis menjadi lebih baik dalam segala hal.
6. Teman-teman seperjuangan Indo Esse, Syam Abbas, Nursalim, yang telah membantu penulis di Laboratorium Anorganik.
7. Teman-teman Kimia 2017 dan seluruh pihak yang tidak dapat disebutkan.

Penulisan skripsi ini masih banyak kekurangan. Penulis membutuhkan saran dan kritik yang membangun dari berbagai pihak. Semoga naskah skripsi ini dapat memberikan manfaat yang luas.

Penulis

Andi Sitti Ru'yah Qalbiah Fafas

ABSTRAK

Andi Sitti Ru'yah Qalbiah Fafas. **Ekstraksi ion logam Cr(III) dengan pengembang ion *p-tert*-butilkaliks[4]arena serta studi kompleksasinya menggunakan metode spektroskopi UV-Vis dan FT-IR** (dibimbing oleh Maming dan Herlina Rasyid).

Latar belakang. *p-tert*-butilkaliks[4]arena adalah salah satu pengembang ion logam dalam transpor membran cair dengan struktur menyerupai keranjang sehingga dapat berperan sebagai molekul inang. **Tujuan.** Penelitian ini bertujuan untuk menentukan nilai optimum pH, waktu kontak dan perbandingan konsentrasi. **Metode.** Penelitian terdiri atas: 1) Ekstraksi dengan variasi pH 4, 5, 6, 7, 8 dan waktu 5; 10; 15; dan 20 menit; 2) Ekstraksi dengan variasi konsentrasi logam Cr(III) dan pengembang ion ligan:logam (3:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:3) dengan metode analisis UV-Vis; dan 3) Karakterisasi kompleks dengan metode FT-IR. **Hasil.** Hasil penelitian menunjukkan pH optimum didapatkan pada pH 6 dengan kadar ion Cr(III) terekstrak 40,30%, waktu pengocokan optimum 15 menit dengan kadar ion Cr(III) terekstrak 44%, perbandingan konsentrasi antara ion logam Cr(III) dan ligan *p-tert*-butilkaliks[4]arena membentuk kompleks yaitu 3:1 (ligan:logam). Dari analisis FT-IR menunjukkan adanya interaksi antara gugus hidroksil pada ligan *p-tert*-butilkaliks[4]arena dalam mengikat ion logam Cr(III) didukung dengan adanya vibrasi pada pita serapan C-H dan C-O. **Kesimpulan.** bahwa Besarnya ekstraksi ion logam Cr(III) dipengaruhi oleh pH, waktu pengocokan, serta perbandingan konsentrasi antara ion logam dan pengembang ion.

Kata Kunci: ekstraksi, FT-IR, ion logam Cr(III), *p-tert*-butilkaliks[4]arena, UV-Vis.

ABSTRACT

Andi Sitti Ru'yah Qalbiah Fafas. **Extraction of Cr(III) metal ions with p-tert-butylkaliks[4]arene ion developer and complexation studies using UV-Vis and FT-IR spectroscopy methods** (supervised by Maming and Herlina Rasyid).

Background. p-tert-butylcalyx[4]arene is a metal ion developer in liquid membrane transport with a basket-like structure so that it can act as a host molecule. **Objective.** This research aims to determine the optimum pH value, contact time and concentration ratio. **Method.** The research consisted of: 1) Extraction with variations in pH 4, 5, 6, 7, 8 and time 5; 10; 15; and 20 minutes; 2) Extraction with varying concentrations of Cr(III) metal and ligand:metal ion carriers (3:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:3) using the UV-Vis analysis method; and 3) Complex characterization using the FT-IR method. **Results.** The research results showed that the optimum pH was obtained at pH 6 with an extracted Cr(III) ion level of 40.30%, an optimum shaking time of 15 minutes with an extracted Cr(III) ion level of 44%, a concentration ratio between the Cr(III) metal ion and the p ligand. -tert-butylkalis[4]arene forms a complex of 3:1 (ligand:metal). FT-IR analysis shows that there is an interaction between the hydroxyl group on the p-tert-butylkalis[4]arene ligand in binding the Cr(III) metal ion, supported by vibrations in the C-H and C-O absorption bands. **Conclusion.** that the amount of extraction of Cr(III) metal ions is influenced by pH, shaking time, and the concentration ratio between metal ions and ion carriers.

Keywords: extraction, FT-IR, Cr(III) metal ion, p-tert-butylkalis[4]arene, UV-Vis.

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	ii
HALAMAN PENGAJUAN	iii
LEMBAR PENGESAHAN	iv
PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI	v
UCAPAN TERIMA KASIH	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
DAFTAR ARTI SIMBOL DAN SINGKATAN	xiii
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah	6
1.3. Tujuan dan Manfaat	6
BAB II. METODE PENELITIAN	7
2.1 Bahan Penelitian	7
2.2 Alat Penelitian	7
2.3 Waktu dan Tempat Penelitian	7
2.4 Prosedur Penelitian	7
2.4.1 Pembuatan Larutan Pengemban Ion	7
2.4.2 Pembuatan Larutan Krom	7
2.4.3 Ekstraksi dengan Variasi pH	7

2.4.4 Ekstraksi dengan Variasi Waktu	8
2.4.5 Ekstraksi dengan Variasi Konsentrasi Ion Logam.....	8
2.4.6 Karakterisasi Kompleks dengan FT-IR	8
BAB III. HASIL DAN PEMBAHASAN	9
3.1 Ekstraksi dengan Variasi pH.....	9
3.3 Ekstraksi dengan Variasi Waktu.....	11
3.3 Ekstraksi dengan Variasi Konsentrasi Ion Logam.....	12
3.4 Analisis dengan FT-IR	14
BAB IV KESIMPULAN DAN SARAN	15
4.1 Kesimpulan	15
4.2 Saran	15
DAFTAR PUSTAKA.....	16
LAMPIRAN	19

DAFTAR GAMBAR

Nomor Urut	Halaman
1. Logam kromium (Cr).....	3
2. Struktur umum kaliks[n]arena	4
3. Struktur senyawa <i>p-tert</i> -butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat.....	5
4. Pengaruh pH pada larutan ion logam terhadap ekstraksi logam Cr(III)	10
5. Pengaruh waktu pengadukan terhadap ekstraksi ion logam Cr(III) dengan pengemban ion <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat.....	11
6. Kurva konsentrasi ligan : logam.....	12
7. Kurva konsentrasi ligan:logam (3:1) dan ligan (3), pada ekstraksi ion logam Cr(III) dengan pengemban ion <i>p-tert</i> -butilkaliks[4]arenatetrakarboksilat (190-500 nm)	13
8. Spektrum FT-IR (a) <i>p-tert</i> -butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat (Kristal), (b) <i>p-tert</i> -butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat (cair) serta (c) ekstra kompleks ion logam Cr(III)dan <i>p-tert</i> -butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat (cair)	14

DAFTAR LAMPIRAN

Nomor Urut	Halaman
1. Diagram Alir.....	19
2. Bagan Kerja.....	20
3. Data Spektrum UV-Vis	23
4. Perbandingan konsentrasi <i>p-t</i> -butilkaliks[6]arena dan ion logam.....	29
5. Data Hasil FT-IR.....	30
6. Dokumentasi Penelitian	32

DAFTAR ARTI SIMBOL DAN SINGKATAN

Lambang/singkatan	Arti dan penjelasan
Å	angstrom
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
mg	mili gram
mg/mL	milligram per liter
nm	nanometer
OD	<i>Optical density</i>
pH	potensial hidrogen
<i>p</i>	para
SSA	Spektrofotometri Serapan Atom
µm	mikro meter

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan dunia industri di Indonesia bukan hanya memberikan dampak positif tetapi juga dampak negatif. Salah satu dampak negatif adalah pencemaran lingkungan akibat limbah yang dihasilkan terutama pada lingkungan perairan. Limbah industri tertentu dapat mengandung logam berat dengan konsentrasi yang rendah hingga tinggi. Hal ini sering ditemukan pada industri pertambangan, penyepuhan logam, pembuatan baterai, pupuk, kimia, farmasi, elektronik, tekstil, dan banyak yang lain (Budiasuti dkk., 2016). Keberadaan logam berat dalam limbah industri sangat berbahaya bagi kehidupan manusia dan makhluk hidup lainnya karena sangat beracun dan tidak dapat terdegradasi, sehingga sangat perlu dihilangkan dari limbah industri atau diturunkan konsentrasinya agar ketika masuk ke lingkungan perairan memenuhi standar kualitas lingkungan (Jain dkk., 2005). Logam berat berbahaya yang biasa ditemukan di dalam perairan dan banyak menjadi perhatian adalah perak (Ag), timbal (Pb), kromium (Cr), raksa (Hg), dan kadmium (Cd).

Terdapat beberapa metode yang telah dikembangkan untuk menangani masalah limbah cair, seperti metode presipitasi, fukolasi, penukar ion, oksidasi-reduksi, filtrasi, adsorpsi (Roto dkk, 2015), transpor membran cair (Maming dkk., 2007) dan metode ekstraksi (Chao dkk., 1998). Metode ekstraksi merupakan salah satu metode yang banyak dikembangkan selain karena ekonomis dan dapat dilakukan dalam konsentrasi tinggi maupun rendah. Ekstraksi merupakan suatu proses pemisahan suatu zat dari campurannya dengan menggunakan pelarut organik yang mengandung ekstraktan atau ligan. Proses ekstraksi pelarut ini harus dapat mengekstrak substansi seperti logam yang diinginkan tanpa melarutkan material lainnya. Pada berbagai metode ekstraksi, diperlukan ligan yang memiliki sifat selektivitas yang tinggi terhadap zat atau ion logam yang akan dipisahkan. Faktor yang sangat menentukan efektivitas dalam metode ini adalah kesesuaian sifat ligan dengan ion logam. Beberapa senyawa yang dapat digunakan sebagai pengemban ion adalah dari kelompok senyawa makrosiklik seperti *crown* eter atau senyawa-senyawa eter mahkota, kavitand, kriptan, poliamakrosiklik karseran (Lehn, 1997) dan kaliks[n]arena (Gutsche, 1998). Kaliks[n]arena merupakan senyawa makrosiklik yang potensial sebagai pengemban ion dalam ekstraksi ion logam karena bentuk strukturnya yang menyerupai keranjang sehingga yang membuatnya lebih kuat dalam mengikat logam, memiliki ukuran gugus fungsi dan ukuran cincin yang bervariasi dan umumnya larut dalam pelarut organik (Gutsche, 1998). Selain itu, kaliks[n]arena mempunyai geometri unik, sehingga dapat digunakan dalam sistem *guest-host* (inang-tamu) dengan kaliksarena berperan sebagai *host*, dan ion atau molekul lain berperan sebagai *guest*-nya (Lynane dan Shinkai, 1994).

Kaliks[n]arena merupakan ekstraktan yang efisien terhadap beberapa ion logam berat pada ekstraksi cair-cair (Maming 2007). Kaliks[6]arena merupakan

salah satu senyawa kaliks[n]arena dengan diameter rongga molekul sebesar 2,0-2,9 Å (Prabawati, 2012) yang dapat berperan sebagai pengemban ion logam dengan gugus OH sebagai penjerap ion, sehingga dapat membentuk kompleks dengan ion Cr(III) (Jolly, 1991). Berbagai penelitian yang telah dilaporkan antara lain ekstraksi logam La(III), Y(III), dan Er(III) oleh koekstraktan ion logam alkali oleh Soedarsono dkk (1996) serta ekstraksi logam Pb(II) oleh kaliks[6]arena lebih efektif pada pH rendah yang dibuktikan dengan data ¹H-NMR dan Spektrometri UV-Vis oleh Adhikari dkk (2013). Kompleks nikel-tiolato-kaliksarena, kompleks [Cr{p-tertbutilikaliks[4](O₂)(OMe)₂}(Cl)(thf)] dan turunannya serta kompleks beberapa jenis kaliks[n]arena lainnya dengan ion logam Ag(I), Cu(II), Hg(II), Hg(III), Pb(II) dan berbagai jenis logam transisi lainnya (Sliwa, 2002). Dalam penelitian-penelitian tersebut tidak dijelaskan proses pembentukan senyawa kompleks antara kaliks[n]arena dengan ion logam sebagai dasar proses ekstraksi ion logam ke fasa organik atau *transport* ion ke fasa target. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan ekstraksi ion logam Cr(III) dengan pengembang ion *p-tert-butilikaliks[4]arena-tetrakarboxilat* serta studi kompleksasinya menggunakan metode UV-Vis dan FT-IR.

1.1.1 Teori

Pencemaran lingkungan adalah masuk atau dimasukkannya makhluk hidup, zat, energi dan komponen lain ke dalam lingkungan hidup oleh kegiatan manusia sehingga melampaui baku mutu lingkungan hidup yang ditetapkan. (Wirasuta dan Niruri, 2006). Pencemaran lingkungan di Indonesia sudah menjadi masalah yang serius. Seiring dengan perkembangan industri yang pesat menyebabkan banyaknya limbah yang mencemari lingkungan terutama pada lingkungan perairan. Penyebab pencemaran ini tidak hanya berasal dari buangan industri tetapi dapat berasal dari fasilitas pelayanan kesehatan yang membuang air limbahnya tanpa pengolahan terlebih dahulu ke lingkungan (Asmadi dan Suharno, 2012).

Pencemaran lingkungan saat ini yang mendapat perhatian serius adalah masalah pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh logam berat. Pencemaran ini dapat menyebabkan kerugian karena umumnya buangan atau limbah pada lingkungan mengandung zat beracun (Darmono, 2001). Logam berat adalah salah satu polutan beracun yang dapat menyebabkan kematian (lethal), dan non-kematian (sublethal) seperti gangguan pertumbuhan, perilaku dan karakteristik morfologi berbagai organisme akuatik (Effendi dkk., 2012). Logam berat dapat masuk ketubuh organisme perairan melalui insang, permukaan tubuh, saluran pencernaan, otot dan hati. (Azaman dkk., 2015). Logam berat biasanya ditemukan sangat sedikit dalam air secara alami yang kurang dari 1 µg misalnya logam berat Cd (kadmium), pb (timbal), Hg (merkuri), As (arsen), Zn (seng), Cu (tembaga), Ni (nikel) dan Cr (kromium). Logam berat diperairan memberikan dampak terhadap organisme perairan dan juga manusia. Salah satu dampaknya adalah kematian ikan secara masal seperti yang terjadi di Teluk Jakarta pada tahun 2004. Kandungan logam berat di Teluk Jakarta tinggi sehingga berbahaya untuk organisme perairan (Rochyatun & Rozak, 2007).

1.1.2 Logam Berat Kromium

Kromium (Cr) termasuk dalam kelompok logam dengan berat atom 51,996. Kromium mempunyai valensi 0 hingga VI dengan valensi III yang paling stabil dan valensi VI yang memiliki sifat toksisitas dan karsinogenik yang tinggi. Senyawa kromium terdapat di lingkungan karena adanya erosi dari bebatuan yang mengandung kromium, serta letusan gunung berapi, sehingga kromium dapat ditemukan dalam tanah, air, dan udara (Sembel, 2015). Dalam air, kromium trivalen ditemukan sebagai Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, dan $\text{Cr}(\text{OH})^{4+}$, sedangkan kromium heksavalen ditemukan sebagai CrO_4^{2-} dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Dalam kondisi anaerobik dan pH serta potensial redoks yang rendah, kromium akan berada dalam kondisi trivalen (Cr^{3+}) (Notodarmojo, 2005).



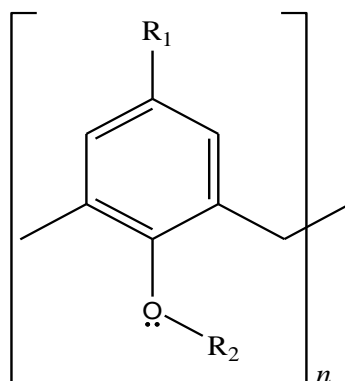
Gambar 1. Logam kromium (Cr) (Sembel, 2015)

Kromium hadir dalam batuan, tanah, hewan dan tumbuhan. Senyawa Kromium sangat banyak terdapat dalam sedimen air. Kromium dapat dijumpai pada bentuk yang berbeda seperti divalen, trivalen, empat valen, lima valen dan heksavalen. Cr (VI) dan Cr (III) adalah bentuk paling stabil dan paparannya ke manusia lebih tinggi (Zhitkovich, 2005). Keberadaan kromium pada perairan dijumpai dalam 2 bentuk yaitu ion kromium valensi III (Cr^{3+}) dan ion kromium valensi VI (Cr^{6+}). Kromium valensi VI (Cr^{6+}) lebih toksik daripada kromium valensi III (Cr^{3+}) karena ion ini sukar terurai, tidak mengendap, stabil dan toksik. Sedangkan kromium valensi III mempunyai sifat mirip dengan besi III, sukar terlarut pada pH diatas 5 dan mudah dioksidasi (Rahman dkk., 2007). Keberadaan kromium (Cr) di lingkungan perlu mendapat perhatian mengingat kecilnya batas konsentrasi yang di ijinan. Berdasarkan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 82 Tahun 2001, kadar maksimum yang di ijinan untuk logam kromium (Cr) adalah 0,5 mg/l, sedangkan berdasarkan keputusan Direktur Jenderal Penelitian Obat dan Makanan Nomor 03725/B/SK/VII/89 kadar maksimal yang di ijinan untuk kandungan logam berat kromium adalah 2,5 mg/kg.

1.1.3 Kaliks[n]arena

Kaliks[n]arena adalah senyawa makrosiklik yang terdiri dari unit-unit fenolik yang dihubungkan oleh jembatan metilen, membentuk rongga hidrofobik yang

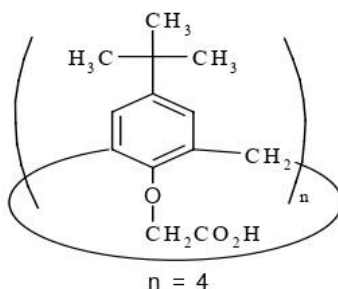
mampu membentuk kompleks dengan molekul ataupun kation. Kata kaliksarena berasal dari bahasa Yunani yaitu kaliks berarti pot atau mangkuk dan arene menunjukkan jumlah cincin fenolik yang dihubungkan dengan jembatan metilen (Busroni, 2017). Selain itu, kaliksarena mempunyai geometri khusus, yaitu berbentuk seperti keranjang (Sardjono, 2007). Kaliks[n]arena atau turunannya dapat berperan sebagai pengemban ion logam alkali dan alkali tanah, transisi, lantanida dan beberapa kation logam lainnya, bahkan juga dapat mengemban suatu anion dan ekstraksi cair-cair atau membran-membran cair (Maming, 2008).



Gambar 2. Struktur umum kaliks[n]arena (Maming, 2008)

Kaliks[n]arena atau turunannya dapat berperan sebagai pengemban ion logam alkali dan alkali tanah, lantanida, dan transisi serta beberapa kation logam lainnya, bahkan dapat mengemban anion dan ekstraksi cair-cair (Maming, 2008). Kaliksarena memiliki sifat fisikokimia yang unik, karena area aplikasi kaliksarena sangat luas. Rongga internal dari kaliksarena yang dibentuk oleh cincin fenolik dan dikelilingi oleh kelompok hidroksi bersifat hidrofobik, sedangkan rongga eksternal permukaannya bersifat hidrofilik. Kaliksarena digunakan sebagai sensor untuk mengikat logam secara selektif, sebagai ekstraktan, sebagai sistem katalitik, dan untuk pengemban perangkat optik nonlinier (Bohmer, 1995).

Telah diteliti oleh Israeli dan Detellier (1997) dengan mengopleksasi antara *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetraester dan Na⁺ menggunakan metode ¹H dan ²³Na NMR dengan perbandingan 50:50 dalam campuran asetonitril-terdeuteurasi dan kloroform-terdeuteurasi dan ditemukan stoikiometri antara ligan dan ion logam yang diamati berkisar antara 1:1 dan 2:1 tetapi 2:1 lebih cepat berubah daripada dengan perbandingan 1:1. Kaliks[n]arena juga sangat cocok dalam membentuk kompleks dengan logam-logam alkali dengan stoikiometri 1:1 (Cindro, 2017). Sejumlah peneliti telah mengidentifikasi beberapa struktur kompleks kaliks[n]arena dengan ion logam alkali dan transisi menggunakan metode sinar-X dan ¹H-NMR. Salah satu contohnya adalah kompleks titanium klorida dengan *p-t*-butilkaliks[4]arena, yang membentuk ikatan dengan gugus dibawah cincin (Notestein dkk., 2007).



Gambar 3. Struktur senyawa asam *p*-*tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat (Arduini dkk., 1995).

Kaliks *p*-*tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat merupakan senyawa yang menjadi turunan dari kaliks[n]arena dengan ekstraksi dengan asam *p*-*tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat dilaporkan telah dilakukan oleh Maming dkk (2007) dalam penelitian mengenai pemisahan ion Cr(III), Cd(II), Pb(II), dan Ag(I) dengan transpor membran cair menggunakan asam *p*-*tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat sebagai pengemban ion dan Adhikari dkk (2013) dalam ekstraksi Pb²⁺ dengan asam *p*-*tert*-butilkaliks[4]arena karboxilat secara termodinamis.

1.1.4 Ekstraksi Cair-Cair

Ekstraksi adalah suatu metode pemisahan yang melibatkan perpindahan suatu zat dari lapisan yang satu ke lapisan zat yang berbeda. Kedua lapisan yang berbeda adalah cairan yang tidak saling bercampur, metode ini dikenal sebagai ekstraksi cair-cair. Ekstraksi cair-cair dilakukan untuk mendapatkan suatu senyawa dari campuran berfasa cair dengan pelarut lain yang juga berfasa cair. Proses ekstraksi cai-cair melibatkan ekstraksi analit dari fasa air ke dalam pelarut organik yang bersifat non polar atau agak polar seperti heksana, metilbenzene atau diklorometan (Leba, 2017).

Prinsip dari ekstraksi cair-cair adalah berdasarkan hukum Nernst dimana distribusi solute dalam dua pelarut yang tidak saling bercampur. Semakin stabil kompleks khelat maka semakin besar pula efisiensi ekstraksi (Mcneice, 2017). Salah satu faktor keberhasilan pemisahan yaitu tergantung pada perbedaan kelarutan senyawa di dalam ke dua pelarut. Umumnya senyawa yang diekstraksi tidak larut atau sedikit larut di dalam pelarut yang satu tetapi sangat larut di dalam pelarut yang lain (Firdaus, 2016). Ekstraksi tersebut banyak digunakan pada pemisahan ion-ion logam karena lebih mudah dalam pelarut polar sehingga ion logam lebih larut dalam air. Agar ion logam dapat terekstrak ke dalam fase organik maka ion logam harus diubah menjadi suatu spesi yang menyerupai zat organik. Hal ini dapat dilakukan dengan mereaksikan ion logam menjadi suatu kompleks yang menyerupai zat organik dengan cara pembentukan kompleks tidak bermuatan sehingga larut dalam fae organik. Pembentukan kompleks tidak bermuatan dapat dibantu melalui proses pembentukan kelat, solvasi, dan pembentukan pasangan ion (Sumarni, 2009).

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. berapa pH dan waktu optimum ekstraksi kompleks ion Cr(III) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat?
2. berapa stoikiometri pada ekstraksi kompleksasi antara ion Cr(III) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat?
3. gugus fungsi apa dari *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat yang berinteraksi dengan ion logam Cr(III) dalam pembentukan senyawa kompleksnya?

1.3 Tujuan dan Manfaat

1.3.1 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Menentukan pH optimum dan waktu optimum ekstraksi kompleksasi ion Cr(III) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat menggunakan metode spektrofotometri Serapan Atom,
2. Menentukan stoikiometri pada ekstraksi kompleksasi antara ion Cr(III) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis,
3. Mengidentifikasi gugus berinteraksi pada asam *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat menggunakan metode spektrofotometri FT-IR.

1.3.2 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam pengembangan *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat sebagai pengemban ion logam berat kromium(Cr), khususnya untuk tujuan penanganan masalah pencemaran logam berat di lingkungan. Selain itu, penelitian ini dapat dijadikan acuan untuk penelitian yang berkaitan dengan studi kompleksasi *p-tert*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboksilat dengan ion logam berat lainnya.

BAB II

METODE PENELITIAN

2.1 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, *p*-tert-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat, Na_2SO_4 , kloroform, NaOH , HNO_3 dan akuabides.

2.2 Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik, *magnetic stirrer*, *magnetic bar*, spektrofotometri UV-Vis 2600 Shimadzu, Spektrofotometri Serapan Atom dan FT-IR Prestige-21 Shimadzu dan peralatan gelas yang umum dipakai dalam laboratorium.

2.3 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini telah dilakukan pada bulan Agustus-Januari di Laboratorium Kimia Anorganik, Kimia Analitik dan Biokimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin serta Laboratorium Kimia Terpadu Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin.

2.4 Prosedur Penelitian

2.4.1 Pembuatan Larutan Pengemban Ion

Larutan pengemban ion $3,0 \times 10^{-5}$ M dibuat dengan cara melarutkan sebanyak 0,0029 g *p*-tert-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat ke dalam 100 mL pelarut kloroform.

2.4.2 Pembuatan Larutan Krom

Larutan induk $\text{Cr}(\text{III})$ $3,0 \times 10^{-4}$ M dibuat dengan cara melarutkan 0,0052 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Setelah itu ditambahkan akuabides hingga tanda batas dan dihomogenkan. Larutan induk $3,0 \times 10^{-4}$ M yang diperoleh selanjutnya dipipet sebanyak 10 mL dimasukkan kedalam labu ukur 100 mL kemudian ditambahkan akuabides hingga tanda batas dan dihomogenkan diperoleh larutan $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ $3,0 \times 10^{-5}$ M.

2.4.3 Ekstraksi dengan Variasi pH

Larutan $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ dengan konsentrasi $3,0 \times 10^{-5}$ M diatur pH hingga 4 menggunakan HNO_3 0,1 M. Larutan ion logam dimasukkan kedalam erlenmeyer sebanyak 10 mL kemudian diekstraksi dengan larutan *p*-tert-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat sebanyak 10 mL menggunakan *stirrer* kemudian dipisahkan fasa organik dan diukur menggunakan spektrofotometri serapan atom. Diberikan perlakuan yang sama

untuk variasi pH 5,0; 6,0; 7,0; dan 8,0. Dibuat grafik antara pH dan konsentrasi logam yang diekstrak untuk menentukan pH optimum.

2.4.4 Ekstraksi dengan Variasi Waktu

Larutan $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ dengan konsentrasi $3,0 \times 10^{-5}$ M sebanyak 10 mL diatur pada pH optimum kemudian diekstraksi dengan larutan *p-tert-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat* sebanyak 10 mL selama 5 menit. Fasa organik dipisahkan dan diukur menggunakan spektrofotometri serapan atom. Diberi perlakuan yang sama pada variasi waktu ekstraksi 10; 15; 20 dan 25 menit. Dibuat grafik antara lama waktu ekstraksi dan konsentrasi logam yang diekstrak untuk menentukan waktu optimum.

2.4.5 Ekstraksi dengan Variasi Konsentrasi Ion Logam

Larutan $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ dengan konsentrasi $3,0 \times 10^{-4}$ M pada optimum, kemudian diencerkan menjadi $3,0 \times 10^{-5}$; $2,0 \times 10^{-5}$ dan $1,0 \times 10^{-5}$ M. diekstraksi dengan larutan *p-tert-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat* sebanyak 10 mL dengan perbandingan (0,3, 0,5, 1, 2, 3) dilakukan pengocokan menggunakan *stirrer* selama waktu optimum. Dipisahkan fasa organik dan diukur serapannya menggunakan spektrofotometri UV-Vis pada Panjang gelombang yang sesuai. Data serapan larutan perbandingan konsentrasi ion logam dengan pengemban ion, didapatkan dua persamaan garis lurus dengan perpotongan garis yang sesuai dengan stokiometri kompleks.

2.4.6 Karakterisasi Kompleks dengan FT-IR

Larutan $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ sebanyak 10 mL dengan konsentrasi $3,0 \times 10^{-5}$ M ditambahkan HNO_3 hingga pH optimum. Diekstraksi dengan larutan *p-tert-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat* sebanyak 10 mL selama waktu optimum. Dipisahkan fasa organik dan fasa airnya. Ditambahkan Na_2SO_4 sambil diputar secara perlahan kemudian didiamkan selama 10 menit lalu dan dituang ke gelas kimia dan didiamkan pada suhu ruang hingga terbentuk kristal dan seluruh pelarutnya menguap kemudian di analisis menggunakan FT-IR.