

Skripsi

**EKSTRAKSI ION LOGAM Pb(II) DENGAN PENGEMBANG ION
p-tert-BUTILKALIKS[6]ARENA SERTA STUDI KOMPLEKSASINYA
MENGUNAKAN METODE SPEKTROSKOPI UV-Vis DAN FT-IR**

MEGAWATI

H031171016



DEPARTEMEN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS HASANUDDIN

MAKASSAR

2021

**EKSTRAKSI ION LOGAM Pb(II) DENGAN PENGEMBANG ION
p-tert-BUTILKALIKS[6]ARENA SERTA STUDI KOMPLEKSASINYA
MENGUNAKAN METODE SPEKTROKOPI UV-Vis DAN FT-IR**

**Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains pada Departemen Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Hasanuddin**

MEGAWATI

H031171016

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

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

EKSTRAKSI ION LOGAM Pb(II) DENGAN PENGEMBANG ION *p*-tert-BUTILKALIKS[6]ARENA SERTA STUDI KOMPLEKSASINYA MENGUNAKAN METODE SPEKTROKOPI UV-Vis DAN FT-IR

Disusun dan diajukan oleh

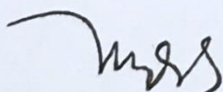
MEGAWATI
H031171016

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian Sidang Sarjana Program Studi
Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas
Hasanuddin
pada 18 Agustus 2021
dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

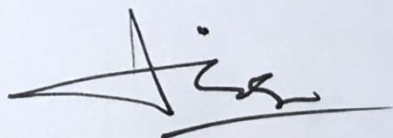
Menyetujui,

Pembimbing Utama,

Pembimbing Pertama



Dr. Maming, M.Si
NIP. 19631231 198903 1 031



Dr. Firdaus Zenta, M.S
NIP. 19600909 198810 001

Ketua Program Studi,



Dr. Abdul Karim, M.Si
NIP. 196207101988031

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Megawati
NIM : H031171016
Program Studi : Kimia
Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa Skripsi dengan judul **Ekstraksi Ion Logam Pb(II) dengan Pengembang Ion *p*-tert-butilkaliks[6]arena serta Studi Kompleksasinya Menggunakan Metode Spektroskopi UV-Vis dan FT-IR** 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 gunakan dengan cara melanggar hak cipta pihak lain, maka saya bersedia menerima sanksi.

Makassar, 18 Agustus 2021

Yang Menyatakan


Megawati

LEMBAR PERSEMBAHAN

Everyone suffers in their life. There are many sad days. But rather than sad days, we hope to have better days. That's what makes us live. That's what makes us dream

-Kim Namjoon

PRAKATA



Alhamdulillah Rabbil 'alamin, puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah *Subhanahu wa Ta'ala* yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan hasil penelitian ini dengan judul **"Ekstraksi Ion Logam Pb(II) dengan Pengembang Ion *p*-tert-butilkaliks[6]arena serta Studi Kompleksasinya Menggunakan Metode Spektroskopi UV-Vis dan FT-IR "**. Salam dan shalawat semoga tetap tercurah kepada Nabi Muhammad *Shallallahu 'Alaihi wasallam*, seorang manusia terbaik yang pernah ada di muka bumi ini.

Kemudian, penulis dengan tulus hati dan rasa hormat menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada orang tua tercinta, Ayahanda **Buhe** Ibunda **Wati** serta kakak dan adik-adik saya **Nurhalimah, Much Risal** dan **Aprilia** dan nenek saya yang selalu bersabar membimbing penulis dengan doa dan kasih sayang yang senantiasa mengiringi perjalanan penulis dalam menuntut ilmu. Semoga Allah SWT senantiasa menganugerahkan rahmat, kemuliaan dan karunia kepada mereka di dunia maupun di akhirat atas do'a dan dorongan semangat yang telah diberikan.

Demikian pula keluarga besar saya atas dukungan yang senantiasa mengiringi langkah penulis. Ucapan terima kasih kepada dosen pembimbing, Ayahanda **Dr. Maming, M.Si** selaku pembimbing utama dan Ayahanda **Dr. Firdaus, M.S** selaku pembimbing pertama yang telah sabar memberikan bimbingan dan arahan mulai dari pembuatan proposal sampai penyelesaian laporan hasil penelitian ini. Ucapan terimakasih juga kepada:

1. Ketua dan Sekertaris Jurusan Kimia Bapak **Dr. Abdul Karim, M. Si** dan Ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** atas bimbingan dan bantuan dalam proses perkuliahan maupun dalam penyelesaian laporan hasil penelitian ini.
2. Dosen Penguji, bapak **Dr. Syarifuddin Liong, M.Si.**, dan ibu **Dr. Seniwati Dali, M.Si** terima kasih atas saran dan masukannya.
3. Seluruh **dosen Departemen Kimia** yang telah memberikan banyak ilmu selama proses perkuliahan penulis
4. Seluruh *Analisis Laboratorium* Departemen Kimia yang senantiasa membantu penulis selama proses penelitian mulai dari awal hingga selesai.
5. seluruh **Staf Departemen Kimia dan Fakultas** yang senantiasa membantu penulis dalam hal administrasi.
6. Teman panel tercinta **Andi Nurmi** yang selalu saling mendukung dan memberi semangat selama mengerjakan penelitian ini hingga selesai.
7. Keluarga besar penulis yang selalu menyemangati dan selalu memberikan asupan energi agar kembali bersemangat dalam menyelesaikan penelitian ini.
8. **Nisa, Lulu, Cumit, Mona, Haini, Yuyun, Hudah** dan yang paling special teman sekamar **Ramla**. sahabat- sahabat **GENTABUANA** telah menemani selama masa-masa kuliah, menjadi teman belajar, teman jalan dan teman gila-gilaan. Terima kasih telah memberi warna dan mengukir masa-masa indah selama masa kuliah ini.
9. **Ulla, Lulu, Alim, Fatam, Ikki, Gita, 2000, Sumi** sahabat-sahabat **BRASA** yang menemani penulis dimasa masa mahasiswa baru hingga sekarang.
10. Teman teman Seperjuangan **Alpi** alias **Ketang, Taufik, Ishar, Yayuk, boncel, Fatir, Andre, Layuk, Yos, Trimel, Cimel, Ica, Ebet, Irja, Wini, Aidul,**

Moel, yang menemani dan memberi semangat dalam menyelesaikan hasil penelitian ini.

11. **Esti, Ija, Indah, Rahma, Elok, Arka, Yuliani, Galing, Tri dan Lisda** Sahabat-sahabat **Lambeturah** yang selalu menjadi moodbooster dan menemani penulis dalam menyelesaikan penelitian ini.
12. Teman-teman **The Limit One (Ex XII MIPA 1)** yang selalu menyemangati dan mendukung selama perjalanan menempuh pendidikan
13. teman-teman **Anorganik Squad** yang selalu memberi support satu sama lain.
14. Teman-teman seperjuangan “**ALIFATIK dan KIMIA 2017**” atas segala bantuan Dan selalu memberi dukungan kepada penulis mulai dari awal perkuliahan hingga tahap ini.
15. Kakak-kakak, teman-teman dan adik-adik **KMK FMIPA Unhas** yang telah memberi banyak pelajaran selama masa berkuliah
16. Teman-teman pengurus **BEM FMIPA Unhas Periode 2020/2021** yang tak hentinya memberi ruang kepada penulis untuk tetap belajar berlembaga

Semua pihak yang tidak sempat tertulis namanya yang telah memberikan dukungan maupun bantuan kepadapenulis. Semoga segala bentuk bantuan, yaitu do’a, saran, motivasi dan pengorbanan yang telah diberikan kepada penulis dapat bernilai ibadah dan diganjarkan pahala di sisi Allah *Subhanahu wa Ta’ala*.Aamiin

Makassar, Agustus 2021

Megawati
H031171016

ABSTRAK

p-t-butilkaliks[6]arena adalah salah satu pengemban ion yang selektif terhadap ion logam yang dipengaruhi oleh beberapa faktor. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan nilai optimum pH, waktu kontak dan perbandingan konsentrasi. Pada penelitian ini dilakukan ekstraksi pada variasi pH 2,3,4,5 dan 6, variasi waktu pengocokan yang dilakukan pada 5, 10, 15, 20 dan 25 menit; serta variasi perbandingan konsentrasi yang dilakukan pada 0,33, 0,5, 1, 2 dan 3. Proses ekstraksi berlangsung pada suhu ruang $\pm 28^{\circ}\text{C}$. Analisis konsentrasi logam yang terekstrak menggunakan spektrofotometri serapan atom dan analisis perbandingan konsentrasi menggunakan spektrofotometri UV-Vis serta analisis gugus fungsi pada kompleks yang dihasilkan menggunakan FT-IR. Hasil penelitian menunjukkan pH optimum pada pH 5 dengan kadar ion Pb(II) terekstrak 6,99%, waktu pengocokan optimum 10 menit dengan kadar ion Pb(II) terekstrak 64,18%, perbandingan konsentrasi ionlogam Pb(II) terhadap ligan *p-t*-butilkaliks[6]arena membentuk kompleks yaitu 1:1 (ligan:logam). Dari analisis FT-IR menunjukkan adanya interaksi antara gugus hidroksil pada ligan *p-t*-butilkaliks[6]arena dalam mengikat ion logam Pb(II) didukung dengan adanya vibrasi pada pita serapan C-H, C=C dan C-O.

Kata kunci: ekstraksi, *p-t*-butilkaliks[6]arena, ion logam Pb(II), UV-Vis, FT-IR

ABSTRACT

p-t-butylkaliks[6]arena is one of the selective ions of metal ions that are influenced by several factors. This study aims to determine the optimum pH value, stirring time and concentration comparison. In this study, extraction was conducted at pH variations of 2,3,4,5 and 6, variations in stirring time performed on 5, 10, 15, 20 and 25 minutes; and variations in the comparison of the concentrations performed at 0.33, 0.5, 1, 2 and 3. The extraction process takes place at room temperature ± 28 °C. Analysis of extracted metal concentrations using atomic absorption spectrophotometry and concentration comparison analysis using UV-Vis spectrophotometry as well as analysis of function groups in the resulting complex using FT-IR. The results showed the optimum pH at pH 5 with Pb(II) ion levels extracted at 6.99%, the optimum match time of 10 minutes with pb(II) ion levels extracted at 64.18%, the maximum concentration ratio to form a complex of 1:2 (ligand:metal). FT-IR analysis showed the interaction between hydroxyl groups in ligand the p-t-butylcalix[6]arena in binding to Pb(II) metal ions supported by vibrations in the C-H, C=C and C-O absorption bands.

Keywords: extraction, p-t-butylkalix[6]arena, metal ion Pb(II), UV-Vis, FT-IR

DAFTAR ISI

	Halaman
LEMBAR PERSEMBAHAN.....	v
PRAKATA.....	vi
ABSTRAK.....	ix
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR GAMBAR.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
DAFTAR ARTI SIMBOL DAN SINGKATAN.....	xvi
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian.....	3
1.3.1 Maksud Penelitian.....	3
1.3.2 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Manfaat Percobaan.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Pencemaran Logam Berat.....	5
2.2 Logam Timbal.....	7
2.3 Ekstraksi.....	8
2.4 Kaliks[n]arena.....	10
BAB III METODE PENELITIAN.....	15

3.1 Bahan Penelitian.....	15
3.2 Alat penelitian.....	15
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian.....	15
3.4 Prosedur Penelitian.....	15
3.4.1 Pembuatan Larutan Pengembang Ion.....	15
3.4.2 Pembuatan Larutan Induk Timbal	15
3.4.3 Ekstraksi dengan Variasi pH.....	16
3.4.4 Ekstraksi dengan Variasi Waktu.....	16
3.4.5 Ekstraksi dengan Variasi Konsentrasi.....	16
3.4 Karakterisasi Kompleks dengan FT-IR.....	17
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	18
4.1 Ekstraksi dengan Variasi pH.....	18
4.2 Ekstraksi dengan Variasi Waktu.....	21
4.3 Ekstraksi dengan Variasi Perbandingan Konsentrasi Ion Logam dan Pengemban Ion.....	22
4.4 Analisis dengan FT-IR.....	25
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	25
5.1 Kesimpulan.....	28
5.2 Saran.....	28
DAFTAR PUSTAKA.....	29
LAMPIRAN	32

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Logam timbal.....	8
2. Struktur umum kaliks[n]arena.....	10
3. Struktur senyawa kaliks[6]arena.....	12
4. Struktur kompleks p-t-butilkaliks[4]arena dengan titanium (Ti), R adalah t-butyl.....	14
5. Pengaruh pH pada larutan ion logam terhadap ekstraksi logam Pb(II). Konsentrasi p-t-butilkaliks[6]arena $3,0 \times 10^{-5}$ M dan konsentrasi ion logam 3×10^{-5} M.....	19
6. Pengaruh waktu pengadukan terhadap ekstraksi ion logam Pb(II) dengan pengemban ion p-t-butilkaliks[6]arena. Konsentrasi p-t-butilkaliks[6]arena $3,0 \times 10^{-5}$ M dan ion logam $3,0 \times 10^{-5}$ volume fasa air dan fasa organik masing-masing 10 mL.	21
7. Spektrum UV p-t-butilkaliks[6]arena sebelum penambahan ion logam Pb.....	23
8. Spektrum UV p-t-butilkaliks[6]arena setelah penambahan ion logam Pb.....	23
9. Pengaruh perbandingan konsentrasi konsentrasi ion logam dan pengemban ion yang diperoleh dua persamaan garis lurus dengan perpotongan garis yang sesuai dengan stokiometri kompleks yang diperoleh adalah 1:2.	24
10. Spektrum FT-IR (a) kompleks ion logam dan p-t-butilkaliks[6]arena (b) ligan p-t-butilkaliks[6]arena.....	26

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Sifat-sifat fisik pelarut-pelarut organik.....	9
2. Perbandingan bilangan gelombang kompleks ion logam dan <i>p-t</i> -butilkaliks[6]arena dan ligan <i>p-t</i> butilkaliks[6]arena.....	26

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Diagram Alir.....	32
2. Bagan Kerja.....	33
3. Perhitungan.....	36
4. Dokumentasi Penelitian.....	43
5. Data Hasil AAS.....	45
6. Spektrum UV.....	46
7. Data FT-IR.....	52

DAFTAR ARTI SIMBOL DAN SINGKATAN

Singkatan	Arti
Å	: angstrom
pH	: potensial hidrogen
M	: molar
<i>p</i>	: para
LLE	: <i>Liquid-Liquid Extraction</i>
%	: persen
M	: Molaritas
Pb	: Timbal/ <i>Lead</i>

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Logam berat terlarut banyak ditemukan dalam perairan dan menjadi pencemar terbesar di lingkungan terutama dari limbah industri. Keberadaan logam berat di perairan sangat berbahaya bagi kehidupan manusia dan makhluk hidup lainnya, karena sangat beracun dan tidak dapat terdegradasi. Oleh sebab itu, berbagai upaya telah dilakukan untuk mengatasi masalah tersebut agar diperoleh perairan yang memenuhi standar kualitas lingkungan (Jain dkk., 2005). Diantara 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).

Berbagai macam metode telah dikembangkan sebagai bentuk upaya menangani masalah pencemaran logam perairan dengan cara pengolahan air limbah industri sebelum dibuang ke lingkungan, di antaranya metode sedimentasi, flokulasi, penukar ion, oksidasi-reduksi, filtrasi, dan adsorpsi (Roto dkk., 2015), transpor membran cair (Maming, 2008), dan metode ekstraksi (Chao dkk., 1998). Salah satu di antara metode tersebut yang banyak dikembangkan yaitu metode ekstraksi yang juga merupakan tahapan atau dalam proses transpor ion. Pada proses ini menggunakan ligan yang selektif terhadap logam tertentu seperti; *crown eter*, *cavitands*, *cryptands*, *polyzamacrocycle*, *carcerands* (Lehn, 1997) dan kaliks[n]arena (Perrin dan Lamartine, 1993).

Kaliks[n]arena sebagai ion *carrier* pada proses ekstraksi banyak digunakan karena memiliki beberapa kelebihan yang berhubungan dengan sifat struktur

molekul dan tergantung pada banyak faktor seperti: derajat kondensasi (n), konformasi molekul, sifat gugus fungsi atas dan bawah cincin (Bohmer, 1995). Kesesuaian sifat kaliks[n]arena dengan ion logam merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi efektivitas ekstraksi antara pengemban ion dengan ion logam. Selain kesesuaian sifat, kaliksarena juga memiliki gugus aktif yang bervariasi seperti -OH, -OCH₃, -SH, -CH₃, -NH₂, dan lain-lain sehingga menambah efektivitas pembentukan kompleks dengan ion logam tertentu (Sardjono dkk., 2007). Selain itu, kaliks[n]arena mempunyai geometri unik, berbentuk seperti keranjang dan berongga, 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).

Senyawa *p-tert*-butilkaliks[n]arena merupakan induk dari kaliks[n]arena yang dapat berperan sebagai ion *carrier*. Senyawa ini memiliki diameter rongga molekul sebesar 2,0-2,9 Å dengan gugus OH yang berperan sebagai donor elektron, sehingga dapat membentuk kompleks stabil dengan ion logam seperti logam Ag(I) (Jolly, 1991). Interaksi antara ion logam berat dengan *p-tert*-butilkaliks[n]arena salah satunya dipengaruhi oleh sifat keasaman suatu larutan ion logam. Pada beberapa penelitian menunjukkan bahwa *p-tert*-butilkaliks[n]arena optimum mengekstrak suatu ion logam dalam suasana asam pada kisaran pH 4-6. Selain pH, banyaknya waktu yang diperlukan juga mempengaruhi proses ekstraksi. Semakin lama waktu ekstraksi maka semakin besar jumlah ion logam yang berhasil terekstrak. Hal ini disebabkan karena semakin lama waktu kontrak antara larutan pengemban ion dengan larutan logam sehingga akan semakin banyak pula kompleks yang terbentuk (Harimun dkk., 2010).

Beberapa penelitian kaliks[n]arena lainnya yang sudah dilaporkan sebagai ion carrier dalam proses ekstraksi dan ion transport seperti pada ekstraksi Cu(II) dari

larutan alkali ammonia oleh Yoshida (1989), ekstraksi logam Pb(II) menggunakan *p-t*-butilkaliks[6]arena oleh Budiana (2005), 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 ¹HNMR dan Spektrometri UV-Vis oleh Adhikari dkk (2013). 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 studi kompleksasi ion Pb(II) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[6]arena.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. berapa pH dan waktu optimum ekstraksi kompleksasi ion Pb(II) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[6]arena dengan ion Pb(II)?
2. berapa perbandingan konsentrasi optimum dalam ekstraksi kompleksasi antara ion Pb(II) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[6]arena?
3. gugus fungsi apa yang berinteraksi pada kompleks ion logam Pb(II) dengan pengemban ion *p-t*-butilkaliks[6]arena ?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Maksud penelitian ini adalah untuk mengetahui dan mempelajari kompleksasi pada ekstraksi ion Pb(II) dengan molekul ekstrak *p-tert*-butilkaliks[6]arena.

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. menentukan pH optimum dan waktu optimum ekstraksi kompleksasi ion Pb(II) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[6]arena menggunakan metode spektrofotometri Serapan Atom,
2. menentukan perbandingan konsentrasi optimum pada ekstraksi kompleksasi antara ion Pb(II) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[6]arena menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis,
3. menentukan gugus fungsi yang berinteraksi pada kompleks ion logam Pb(II) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[6]arena.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam pengembangan *p-tert*-butilkaliks[6]arena sebagai pengemban ion logam berat timbal (Pb), 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[6]arena dengan ion logam berat lainnya.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pencemaran Logam Berat

Logam berat adalah komponen alami yang terdapat di alam yang sulit untuk didegradasi atau dihancurkan, logam berat dapat menjadi zat yang berbahaya karena dapat terjadi bioakumulasi. Bioakumulasi adalah peningkatan konsentrasi zat kimia yang ada dalam tubuh makhluk hidup dalam waktu yang lama, dibandingkan dengan konsentrasi zat kimia yang ada di alam (Yudo, 2006). Pencemaran logam berat dapat menyebabkan terjadinya kerusakan sistem perairan dan lingkungan pada perairan dari aspek ekologis, kerusakan ekosistem perairan akibat pencemaran logam berat dipengaruhi oleh kadar dan sumber zat pencemar yang masuk dalam perairan, sifat toksisitas, dan bioakumulasi (Darmono, 2001). Pencemaran logam berat terhadap lingkungan terjadi karena adanya penggunaan logam berat pada aspek kehidupan manusia seperti pada kegiatan industri, sehingga menghasilkan limbah yang dapat mencemari lingkungan (Palar, 1994).

Menurut Palar (2008), berdasarkan sifat racunnya logam berat dapat dikelompokkan menjadi 4 golongan yaitu :

- a. sangat beracun yang dapat menyebabkan kematian ataupun gangguan kesehatan yang pulih dalam waktu yang singkat. Logam-logam tersebut adalah Hg, Pb, Cd, Cr dan As,
- b. moderat yang dapat mengakibatkan gangguan kesehatan baik yang pulih maupun tidak dalam waktu yang relatif lama. Logam-logam tersebut adalah Ba, Be, Cu, Au, Li, Mn, Se, Te, Co dan Rb,

- c. kurang beracun yang dalam jumlah besar dapat menimbulkan gangguan kesehatan. Logam-logam tersebut adalah Al, Bi, Co, Fe, Ca, Mg, Ni, K, Ag, Ti, dan Zn,
- d. tidak beracun yang tidak menimbulkan gangguan kesehatan. Logam-logam tersebut adalah Na, Al, Sr, dan Ca.

Logam berat menjadi salah satu bahan pencemar yang berbahaya karena logam berat tidak dapat didegradasi oleh organisme hidup di lingkungan sehingga terakumulasi ke lingkungan dan mengendap di dasar perairan dan dapat membentuk senyawa kompleks dengan bahan organik maupun bahan anorganik secara absorpsi maupun kombinasi. Makhluk hidup yang berada di air dapat tercemar oleh logam berat serta mengakumulasi logam berat pada sistem jaringan pada tubuhnya. Makin tinggi kandungan logam dalam perairan maka semakin tinggi pula kandungan yang terakumulasi dalam tubuh makhluk hidup yang tinggal di lingkungan tersebut (Kar dkk., 2008).

Logam yang termasuk kategori logam berat sebagai berikut: Aluminium (Al), Stibium (Sb), Kadmium (Cd), Kromium (Cr), Kobalt (Co), Merkuri (Hg), Kuprum (Cu), Besi (Fe), Mangan (Mn), Molibdenum (Mo), Selenium (Se), Vanadium (V) dan Zink (Zn). Logam berat seperti; Merkuri (Hg), Kadmium (Cd), Timbal (Pb), Kuprum (Cu), Kobalt (Co), Timah (Sn), Perak (Ag), Timbal (Pb), Kromium (Cr), sangat berbahaya jika kadar yang terlarut dalam tubuh manusia cukup tinggi atau melebihi ambang batas baku. Logam-logam berat tersebut bersifat sangat toksik dan dapat masuk ke dalam tubuh manusia melalui beberapa cara yaitu makanan, pernapasan, dan penetrasi kulit (Sutamihardja, 2006).

Pencemaran logam timbal berasal dari sumber alami maupun limbah hasil aktivitas manusia dengan jumlah yang terus meningkat, baik di lingkungan air,

udara, maupun darat (Widowato dkk., 2008). Menurut Sudarmaji dkk (2006), industri-industri yang berpotensi sebagai pencemar timbal (Pb) adalah semua industri yang memakai timbal (Pb) sebagai bahan baku maupun bahan penolong, misalnya:

- a. industri baterai yang banyak menggunakan logam timbal (Pb) terutama *lead antimony alloy* dan *lead oxides* sebagai bahan dasarnya,
- b. industri bahan bakar yang menggunakan timbal (Pb) berupa *tetra ethyl lead* dan *tetra methyl lead* yang banyak digunakan sebagai anti *knock* pada bahan bakar, sehingga baik industri maupun bahan bakar yang dihasilkan merupakan sumber pencemaran timbal (Pb),
- c. industri kabel memerlukan timbal (Pb) untuk melapisi kabel,
- d. industri kimia yang menggunakan bahan pewarna. Penggunaan timbal ini dikarenakan toksisitasnya lebih rendah dibandingkan dengan logam pigmen lain. Salah satu contohnya yaitu sebagai pewarna merah pada cat biasanya digunakan *red lead*, sedangkan untuk warna kuning digunakan *lead chromate*.

2.2 Logam Timbal

Timbal adalah logam berat yang secara alami terdapat dikerak bumi. Logam Pb merupakan logam lunak yang 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. Timbal memiliki nomor atom terbesar yaitu 82 dari semua unsur yang stabil, dengan konfigurasi $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ (Nur, 2016) dan jari-jari atom sebesar 1,19 Å (Jolly, 1991). Ion Pb(II) dalam air dapat berada dalam bentuk kompleks-air

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 (Darmono, 2001).



Gambar 1. Logam timbal

Logam timbal (Pb) merupakan logam yang banyak dimanfaatkan dalam kehidupan sehari-hari terutama dalam dunia industri. Hal ini menyebabkan kontaminasi terhadap lingkungan terjadi terus-menerus. Logam timbal (Pb) memiliki toksisitas tertinggi dan menyebabkan racun bagi beberapa spesies makhluk hidup (MacFarlane dan Burchett, 2002).

2.3 Ekstraksi

Ekstraksi cair-cair (Liquid-Liquid Extraction (LLE)) adalah sistem pemisahan secara kimia-fisika dimana zat yang akan diekstraksi, dalam hal ini asam-asam karboksilat atau asam-asam lemak bebas yang larut dalam fasa air, dipisahkan dari fasa airnya dengan menggunakan pelarut organik, yang tidak larut dalam fasa air, secara kontak langsung baik kontinyu maupun diskontinyu (Coeure dkk., 1965 dalam Putranto, 2012). Di dalam ekstraksi cair-cair, suatu senyawa terpartisi di antara dua pelarut. Keberhasilan pemisahan tergantung pada perbedaan kelarutan senyawa di dalam kedua 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).

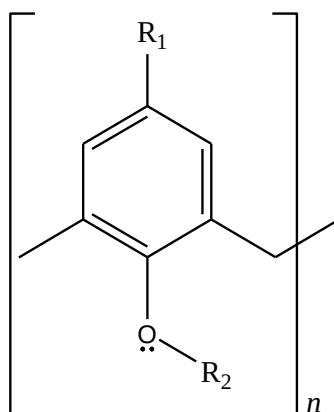
Tabel 1. Sifat-sifat fisik pelarut-pelarut ekstraksi biasa

Pelarut	Berat Molekul (g/mol)	Titik didih (°C)	Densitas Pada 20°C (g/cm ³)	Keterangan
Dietil eter	74	35	0,714	Pelarut yang paling luas Penggunaannya dalam ekstraksi. Lapisan atas dalam ekstraksi dengan air.
Pentana	72	36	0,626	Digunakan untuk mengekstraksi senyawa nonpolar. Lapisan atas dalam ekstraksi dengan air. cairan mudah terbakar.
Metilen klorida	85	41	1,335	Digunakan untuk mengekstrasi senyawa polar. Biasanya lapisan bawah dalam ekstraksi dengan air
Kloroform	119	61	1,492	Digunakan untuk mengekstraksi senyawa polar. Lapisan bawah dalam ekstraksi dengan air
Heksana	86	68	0,659	Sama dalam ekstraksi dengan pentana. Cairan mudah terbakar.

(Sumber : Doyle, M. P. dan W. S. Mungall, 1980)

2.4 Kaliks[n]arena

Kaliksarena merupakan suatu senyawa oligomer siklis yang tersusun dari satuan-satuan aromatis yang dihubungkan oleh suatu jembatan. Kaliksarena dapat disintesis dan dimodifikasi secara luas, sehingga menghasilkan jenis dan jumlah satuan aromatis, jenis jembatan, maupun jenis gugus fungsi yang berbeda. 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

Senyawa kaliksaren mempunyai dua sifat yaitu bagian tidak suka air dan bagian suka air, mudah dilakukan modifikasi, mempunyai kemampuan dalam pembentukan kompleks dengan jenis kation atau anion serta selektif terhadap gugus fungsi. Penerapan kaliksaren sudah cukup luas yaitu diantaranya sebagai bahan katalis, surfaktan, material sensor, elektronik moses, sensor ion selektif, industri potografi, toner, *stabilizer film*, adsorben logam berat, fasa diam kromatografi, industri kosmetik, membran, dan sebagai agen ekstraksi.

Kaliks[6]arena merupakan salah satu senyawa kaliks[n]arena dengan diameter rongga molekul sebesar 2,0-2,9 Å. Pada senyawa kaliks[6]arena, sisi aktif yang berperan penting pada adsorpsi, ekstraksi, dan kompleksasi yaitu pada –OH. Gugus-gugus –OH tersebut terletak berjajar membentuk struktur lingkaran dan eksistensi rongga molekul yang menyerupai bentuk seperti vas bunga atau mangkok sangat cocok digunakan sebagai ionofor atau *ion carrier* (Prabawati, 2012).

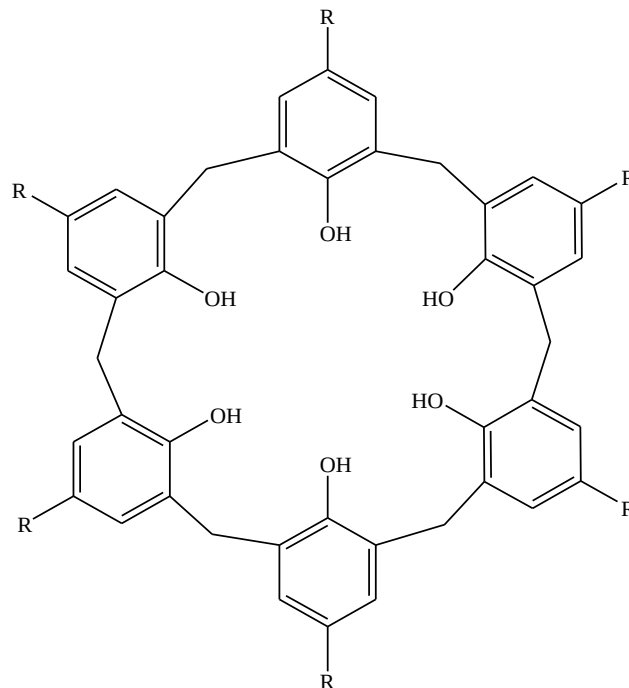
Kaliks[n]arena berfungsi sebagai adsorben logam berat, kaliksarena yang digunakan tidak boleh larut dalam air. Walaupun tuntutan ini sejalan dengan sifat kaliksarena yang umumnya tidak larut dalam air, tetapi berbagai hasil penelitian menunjukkan bahwa kaliksarena yang dapat membentuk kompleks efektif dengan ion logam (Hamilton, 1995).

Kaliks[n]arena dan turunannya dapat membentuk kompleks dengan berbagai jenis ion logam. Molekul *p-t*-butilkaliks[n]arena membentuk kompleks 1:1 dengan ion logam alkali dan alkali tanah (Bohmer, 1995; Ikeda dan Shinkai, 1997; Gutsche, 1998 dalam Maming, 2008). Turunan kaliks[n]arena yang telah dilaporkan beberapa peneliti dengan modifikasi pada gugus bawah cincin diantaranya: OCH₃, OCH₂CH₃, OCH₂OH, OCH₂CH₂OH, OCH₂CH₂OCH₃, OCH₂NH₂, OCH₂CH₂NH₂, OCH₂N(CH₃)₂, OCH₂COCH₃, OCH₂COCH₂CH₃, OCH₂CO₂H, OCH₂CO₂CH₂CH₃, OCH₂CON(CH₃)₂, OCSN(CH₃)₂, SH SCON(CH₃)₂, P(O)(OCH₂CH₃)₂, Ar, *p*-NO₂-Ar, *p*-CH₃-Ar, dan *p-t*-butil-Ar (Gutsche, 1998 dalam Maming 2008).

Selektivitas pada kaliks[n]arena sederhana atau termodifikasi terhadap suatu ion logam sangat berhubungan dengan struktur molekul tergantung pada

beberapa faktor seperti : derajat konbedensasi(n), konformasi molekul, sifat gugus fungsi atas dan bawah cincin (Bohmer, 1995). Hasil yang telah dilakukan oleh Bohmer (1995) efektivitas kaliks[n]arena terhadap ion logam dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. kaliks[n]arena dengan gugus ester dan keton lebih cenderung membentuk kompleks dengan ion alkali dibandingkan dengan alkali tanah,
2. selektivitas terhadap ion logam tergantung pada ukuran cincin dan konformasi molekul kaliks[n]arena,
3. kaliks[n]arena dengan gugus tetraester dalam bentuk konformasi *cone* selektif terhadap Na^+ , sedangkan konformasi lainnya selektif terhadap K^+ ,
4. kaliks[n]arena dengan gugus pentaester (*cone*) menyukai kation berukuran besar seperti K^+ , Rb^+ dan Cs^+ .



Gambar 3. Struktur senyawa kaliks[6]arena

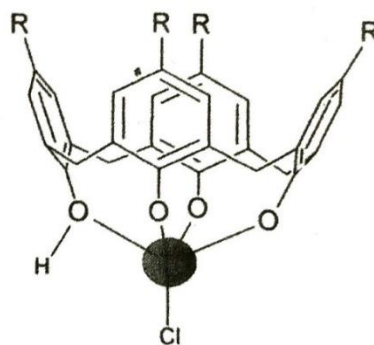
Kaliks[6]arena berpotensi sebagai *ion carrier* (pengemban ion) karena molekulnya menyerupai keranjang dengan ukuran rongga yang bervariasi dan

mudah diderivatisasi, misalnya gugus karboksil, sulfonil, eter, amida, dan amino. Derivatisasi ini bertujuan untuk meningkatkan selektivitas terhadap ion logam tertentu sebagai *ion carrier* (pengemban ion) (Gutsche, 1998).

Beberapa penelitian mengenai penggunaan senyawa *p-t*-butilkaliks[6]arena dan turunannya telah dilakukan sebagai *ion carrier* dalam proses ekstraksi dan ion transport seperti pada ekstraksi Cu(II) dari larutan alkali ammonia oleh Yoshida (1989), ekstraksi logam Pb(II) menggunakan *p-t*-butilkaliks[6]arena oleh Budiana (2005), 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).

Kaliks[n]arena dan turunannya dapat membentuk kompleks dengan berbagai jenis ion logam. Kompleksasi *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetraester dengan Na^+ menggunakan metode ^1H dan ^{23}Na NMR dalam campuran dengan perbandingan 50:50 asetonitril-terdeuteurasi dan klororform-terdeuteurasi oleh Israeli and Detellier (1997). Stokiometri kompleks antara ion logam dan ligan yang teramati yaitu 1:1 dan 2:1 namun kompleks 2:1 lebih cepat berubah daripada kompleks 1:1 pada skala waktu NMR. Ion Na^+ dalam kompleks terjebak dalam ruang dan berkoordinasi dengan oksigen karbonil dan oksigen eter. Kaliks[6]arena juga dapat membentuk kompleks dengan perbandingan stokiometri 1:2 dengan ion logam Na^+ seperti yang dilaporkan oleh Ikeda dan Shinkai (1997). Kaliksarena juga sangat baik membentuk kompleks dengan golongan alkali dengan perbandingan stokiometri ligan dan logam adalah 1:1 seperti yang dilaporkan oleh Cindro (2017).

Beberapa struktur kompleks kaliks[n]arena dengan ion logam alkali dan transisi baik konformasi *cone*, *partial cone* maupun *alternate* telah diidentifikasi oleh beberapa peneliti dengan metode sinar-X dan $^1\text{H-NMR}$, antara lain kompleks titanium klorida dengan *p-t*-butilkaliks[4]arena melalui pembentukan ikatan dengan gugus dibawah cincin dengan struktur seperti Gambar 2.3 (Notestein dkk., 2007).



Gambar 4. Struktur kompleks *p-t*-butilkaliks[4]arena dengan titanium (Ti), R adalah *t*-butil

Kompleks kaliks[n]arena dengan ion logam lain, seperti logam transisi, lantanida, dan aktinida juga sudah banyak dilaporkan antara lain kompleks nikel-tiolato-kaliksarena, kompleks $[\text{Cr}\{p\text{-}t\text{-butilkaliks[4]}(\text{O}_2)(\text{OMe})_2\}(\text{Cl})(\text{thf})]$ 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). Interaksi antara ion logam Pb(II) dengan ligan kaliks[6]arena pada beberapa penelitian menunjukkan bahwa ion logam Pb(II) optimum berinteraksi membentuk kompleks dengan ligan pada suasana asam seperti penelitian yang dilakukan oleh Adhikari dkk (2013) berhasil mengekstrak ion logam Pb(II) dengan ligan *p-t*-butilkaliks[6]arena heksakarboxil pada kisaran pH 4-5.