

Skripsi

**EKSTRAKSI LOGAM Cu(II) MENGGUNAKAN PENGEMBAN ION
P-TERT-BUTILKALIKS[6]ARENA SERTA STUDI KOMPLEKSASINYA
MENGGUNAKAN METODE SPEKTROKOPI UV-VIS DAN FTIR**

ANDI NURMI

H031171019



DEPARTEMEN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS HASANUDDIN

MAKASSAR

2021

**EKSTRAKSI LOGAM Cu(II) MENGGUNAKAN PENGEMBAN ION
P-TERT-BUTILKALIKS[6]ARENA SERTA STUDI KOMPLEKSASINYA
MENGGUNAKAN METODE SPEKTROKOPI UV-VIS DAN FTIR**

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

ANDI NURMI

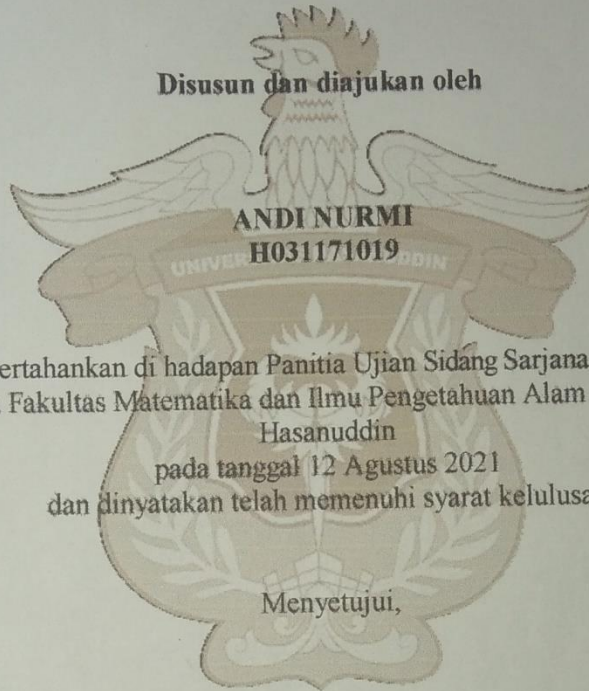
H031171019

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

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**EKSTRAKSI LOGAM $Cu(II)$ MENGGUNAKAN PENGEMBAN ION
P-TERT-BUTILKALIKS[6]ARENA SERTA STUDI KOMPLEKSASINYA
MENGGUNAKAN METODE SPEKTROKOPI UV-VIS DAN FTIR**

Disusun dan diajukan oleh



Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian Sidang Sarjana Program Studi
Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas
Hasanuddin
pada tanggal 12 Agustus 2021
dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

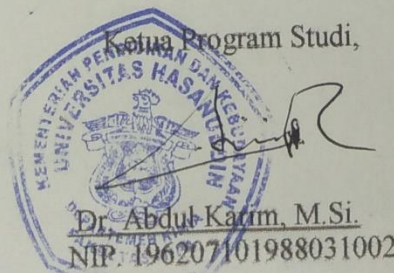
Pembimbing Utama,

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

Pembimbing Pertama

Dr. Firdaus Zenta, M.S
NIP. 19701103 199903 1 001

Ketua Program Studi,



Dr. Abdul Karim, M.Si
NIP. 196207101988031002

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Andi Nurmi
NIM : H031171019
Program Studi : Kimia
Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa Skripsi dengan judul Ekstraksi Cu(II) Menggunakan Pengemban 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 pergunakan dengan cara melanggar hak cipta pihak lain, maka saya bersedia menerima sanksi.

Makassar, 16 Agustus 2021

Yang Menyatakan


Andi Nurmi

PRAKATA

Alhamdulillah Rabbil 'alamin, Segala puji hanya milik Allah *Subhanahu Wa Ta'ala* yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan hasil penelitian ini dengan judul “**Ekstraksi Logam Cu(II) Menggunakan Pengemban Ion *P-Tert-Butilkaliks*[6] Arena Serta Studi Kompleksasinya Menggunakan Metode Spektroskopi Uv-Vis dan FTIR**”. Hasil penelitian ini merupakan salah satu persyaratan untuk memperoleh gelar sarjana Kimia S1, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin, Makassar.

Asshalatu wassalam 'ala Rasulillah, shalawat serta salam senantiasa tercurah kepada Rasulullah *Shallallahu Alaihi Wasallam*, sosok manusia yang paling sempurna akhlaknya yang telah mengajarkan dan mendakwahkan ilmu di muka bumi ini dan menebar kasih sayang serta kabar gembira kepada seluruh umat manusia. Shalawat serta salam juga tercurah kepada keluarga beliau, para sahabat/sahabiyyah, tabi'in, tabi'ut tabi'in dan orang-orang yang senantiasa istiqamah di jalan Allah *Subhanahu Wa Ta'ala*.

Penulis dengan tulus dan rasa hormat menyampaikan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada orangtua tercinta, Ayahanda **Andi Nurdin** dan Ibunda **Abidah** serta segenap keluarga besar yang telah memberikan motivasi, dukungan, selalu bersabar membimbing penulis dengan doa dan kasih sayang yang senantiasa mengiringi perjalanan penulis dalam menuntut ilmu. Semoga Allah *Subhanahu Wa Ta'ala* senantiasa menganugerahkan rahmat, kemuliaan dan karunia kepada mereka, di dunia maupun di akhirat kelak.

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

1. Ketua dan Sekretaris Jurusan Kimia Bapak **Dr. Abdul Karim, M.Si** dan Ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** dan seluruh dosen jurusan kimia, serta staf dan pegawai atas bimbingan dan bantuan dalam proses perkuliahan maupun dalam penyelesaian laporan hasil penelitian ini.
2. Dosen penguji, Ibu **Dr. Senwati Dali, M.Si** dan Bapak **Dr.Syarifuddin Liong, M.Si**, terimakasih atas saran dan masukannya.
3. Seluruh dosen dan staf Departemen Kimia yang telah memberikan banyak ilmu dan senantiasa membantu penulis dalam hal perkuliahan.
4. Seluruh analisis laboratorium yang senantiasa membantu penulis selama proses penelitian mulai dari awal hingga selesai.
5. Teman panel tercinta **Megawati** yang senantiasa meluangkan waktunya untuk berdiskusi, memberikan semangat dan motivasi kepada penulis mulai dari awal proses penelitian ini dimulai hingga selesai.
6. Dosen pembimbing KKN gelombang 104 yaitu Ibu **Syahidah, S.Hut. M.Si. Ph.D** yang senantiasa mendoakan, memberikan dukungan dan semangat serta kasih sayang kepada penulis.
7. Sahabat tercinta **Hasmita, Andi Irmayanti, Jusriana, Susilawati, Hardiana, Adharia** dan **Sriwahyuni** yang selalu menemani perjuangan,

memberikan semangat, dukungan dan kasih sayang kepada penulis mulai dari madrasah aliyah hingga saat ini.

8. Sahabat strong women **Farda, Ana, Safira, dan Tenri** yang telah menemani diskusi seputar ilmu kimia, bersama belajar agama dan masa-masa indah selama kuliah yang diberikan kepada penulis.
9. Ucapan Terimakasih kepada Mudarrisah **Kak Marya Ulfa** dan kepada Murabbiyah **Kak Fauziah Ramdhani** yang senantiasa mengajarkan Al-Qur'an, ilmu agama, dan senantiasa memberi nasehat kepada penulis
10. Sahabat kos **Hasriani, Alestia Ningsih** dan **Kak Novi** yang telah menemani perjuangan selama kuliah, memberikan semangat, dan senantiasa membantu di masa-masa sulit.
11. Terimakasih kepada **Eka Pratiwi** dan **Annisa Lutfiyah** yang telah membantu penelitian penulis dengan memberikan bahan kimia Natrium Sulfat.
12. Teman-teman **Laboratorium Anorganik 2017** yang selalu siap membantu dan memberikan dukungan kepada penulis dalam penelitian.
13. Teman-teman seperjuangan **Kimia 2017** dan **Alifatik 2017** atas segala kebersamaan dan selalu memberi dukungan kepada penulis.
14. Terimakasih kepada pengurus **UKM LDK MPM Unhas periode 2020/2021** Unhas yang telah membagikan ilmu dan pengalamannya, menjadi wadah belajar agama serta mengembangkan potensi penulis.
15. Teman-teman **KKN Gel. 104 Kecamatan Kahu, Kabupaten Bone**, terimakasih atas kenangan KKN-nya selama sebulan di masa pandemi.

16. Terimakasih kepada semua pihak yang tidak sempat tertulis namanya yang telah memberikan dukungan maupun bantuan kepada penulis.

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

Makassar, Agustus 2021

Penulis

ABSTRAK

Penelitian ekstraksi Cu(II) menggunakan pengemban ion *p-t*-butilkaliks[6]arena serta studi kompleksasinya menggunakan metode spektroskopi UV-Vis dan FTIR telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh pH dalam proses ekstraksi, waktu pengadukan dan perbandingan konsentrasi ion Cu(II) dengan *p-t*-butilkaliks[6]arena serta mengetahui jumlah persentase ion Cu²⁺ yang terekstrak. Analisis dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom, spektrofotometer UV-Vis dan FTIR. Hasil penelitian diperoleh pH optimum ekstraksi ion logam Cu(II) adalah pH 4 dan waktu kontak optimum adalah 40 menit. Perbandingan konsentrasi optimum untuk membentuk kompleks antara ion logam Cu(II) dengan *p-t*-butilkaliks[6]arena adalah 1 : 1. Interaksi antara ion logam Cu(II) dengan pengemban ion *p-t*-butilkaliks[6]arena ditunjukkan dengan adanya pergeseran bilangan gelombang pada gugus fungsi O-H.

Kata kunci: ekstraksi, logam Cu(II) dengan *p-t*-butilkaliks[6]arena, logam berat

ABSTRACT

A study of Cu(II) extraction using p-t-butylcalix[6]arene as the carrier and its complexation study using UV-Vis and FTIR spectroscopy methods have been carried out. This study aims to determine the effect of pH in the extraction process, stirring time and the ratio of the concentration of Cu(II) ions to p-t-butylcalix[6]arene and to determine the percentage of Cu²⁺ ions extracted. Analysis was carried out using atomic absorption spectrophotometer, UV-Vis spectrophotometer and FTIR. The results showed that the optimum pH for Cu(II) metal ion extraction was pH 4 and the optimum contact time was 40 minutes. The ratio of the optimum concentration to form a complex between Cu(II) metal ion and pt-butylcalix[6]arene is 1: 1. The interaction between Cu(II) metal ion and pt-butylcalyx[6]arene ion carrier is indicated by a shift in wave number on the OH functional group.

Key words: extraction, Cu(II) metal with p-t-butylcalix[6]arene, heavy metal

DAFTAR ISI

| | |
|---|------|
| PRAKATA..... | v |
| ABSTRAK..... | ix |
| ABSTRACT..... | x |
| DAFTAR ISI | xi |
| DAFTAR GAMBAR | xiii |
| DAFTAR LAMPIRAN | xiv |
| DAFTAR ARTI SIMBOL DAN SINGKATAN | xv |
| BAB I PENDAHULUAN..... | 1 |
| 1.1 Latar Belakang | 1 |
| 1.2 Rumusan Masalah..... | 3 |
| 1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian..... | 4 |
| 1.3.1 Maksud Penelitian..... | 4 |
| 1.3.2 Tujuan Penelitian | 4 |
| 1.4 Manfaat Percobaan..... | 4 |
| BAB II TINJAUAN PUSTAKA | 5 |
| 2.1 Logam Berat | 5 |
| 2.2 Logam Tembaga (Cu)..... | 6 |
| 2.3 Kaliks[n]arena | 8 |
| 2.4 Ekstraksi Cair-cair | 12 |
| 2.5 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)..... | 14 |
| 2.6 Spektrofotometri UV-Vis | 14 |
| 2.7 Spektrofotometri Infra Merah (FTIR) | 15 |

| | |
|---|----|
| 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 Larutan Pengemban Ion | 17 |
| 3.4.2 Pembuatan Larutan Tembaga | 18 |
| 3.4.3 Ekstraksi dengan Variasi pH | 18 |
| 3.4.4 Ekstraksi dengan Variasi Waktu | 18 |
| 3.4.5 Ekstraksi dengan Variasi Konsetrasi | 19 |
| 3.4.6. Karakterisasi FT-IR | 19 |
| BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN | 20 |
| 4.1 Ekstraksi Cu ²⁺ dengan variasi pH menggunakan pengemban ion <i>p-t</i> -butilkaliks[6]arena..... | 21 |
| 4.2 Ekstraksi Cu ²⁺ dengan variasi waktu menggunakan pengemban ion <i>p-t</i> -butilkaliks[6]arena..... | 22 |
| 4.3 Perbandingan konsentrasi logam Cu(II) dengan pengemban ion <i>p-t</i> -butilkaliks[6]arena..... | 24 |
| 4.4 Karakterisasi FT-IR | 27 |
| BAB V KESIMPULAN DAN SARAN | 30 |
| 5.1 Kesimpulan..... | 30 |
| 5.2 Saran | 30 |
| DAFTAR PUSTAKA | 31 |
| LAMPIRAN..... | 35 |

DAFTAR GAMBAR

| Gambar | halaman |
|---|----------------|
| 1. Struktur umum kaliks[n]arena | 9 |
| 2. Kelompok senyawa <i>p-t</i> -butilkaliks[n]arena | 10 |
| 3. Stuktur senyawa kaliks[6]arena | 11 |
| 4. Senyawa <i>p-t</i> -butilkaliks[6]arena | 12 |
| 5. Ekstraksi dengan variasi pH..... | 21 |
| 6. Ekstraksi dengan variasi waktu..... | 23 |
| 7. Spektrum UV | 25 |
| 8. Perbandingan konsentrasi logam Cu(II) dengan <i>p-t</i> -butilkaliks[6]arena | 26 |
| 9. Spektrum FTIR | 28 |

DAFTAR LAMPIRAN

| Lampiran | halaman |
|---|----------------|
| 1. Diagram Alir | 35 |
| 2. Bagan Kerja | 36 |
| 3. Perhitungan | 40 |
| 4. Data Spektrofotometri Serapan Atom | 45 |
| 5. Data Spektrofotometri UV-Vis | 46 |
| 6. Data FT-IR | 56 |
| 7. Dokumentasi Penelitian | 58 |

DAFTAR ARTI SIMBOL DAN SINGKATAN

| Singkatan | Arti |
|------------------|----------------------|
| Å | : angstrom |
| pH | : potensial hidrogen |
| M | : molar |
| <i>P</i> | : para |
| mg/L | : miligram/Liter |
| °C | : Derajat celcius |
| Ppm | : part per million |
| Rpm | : rotasi per menit |

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Teknik pemisahan ion logam pada limbah cair industri semakin dibutuhkan untuk mengatasi pencemaran lingkungan. Pada umumnya, pengolahan limbah cair industri melibatkan pengendapan logam sebagai hidroksida, garam basa, atau sulfida (Said,2010), namun proses ini kurang efektif bagi limbah dengan konsentrasi ion logam yang rendah. Oleh karena itu, dibutuhkan suatu metoda pemisahan ion logam yang selektif dan efisien, terutama pada limbah cair yang memiliki konsentrasi ion logam yang tergolong rendah (Maming, 2008).

Salah satu metode pemisahan yang selektif, efisien, dan sederhana adalah ekstraksi cair-cair (Latupeirissa, 2011). Prinsip pemisahan metode ini adalah pemisahan komponen kimia di antara dua fase pelarut yang tidak saling bercampur (Sari, 2017). Proses ekstraksi cair-cair melalui beberapa tahap yaitu pembentukan kompleks tak bermuatan, distribusi dari kompleks yang tereksitasi dan interaksinya yang mungkin dalam fase organik (Prihadi, 2014). Untuk menghasilkan koefisien distribusi yang besar dikondisikan pada pH dan waktu kontak optimum. Faktor yang sangat menentukan efektivitas dalam metode ini adalah kesesuaian sifat pengembang ion dengan ion logam. Beberapa senyawa yang dapat digunakan sebagai pengembang ion adalah kelompok senyawa makrosiklik seperti *crown eter* atau senyawa-senyawa eter mahkota, *cavitands*,

cryptands, *polyzamacrocycle*, *carcerands* (Lehn, 1997) dan kaliks[n]arena (Maming dkk., 2007).

Kaliks[n]arena merupakan suatu senyawa makrosiklik yang dibentuk oleh beberapa unit fenolik dengan jembatan metilen yang digunakan sebagai penghubung, sehingga terbentuk rongga hidrofobik yang dapat berikatan dengan molekul lain untuk membentuk suatu kompleks (Mukhlash, 2014). Kaliks[n]arena berfungsi sebagai ion *carrier* pada proses ekstraksi. Senyawa ini banyak digunakan karena memiliki beberapa kelebihan yang berhubungan dengan sifat struktur molekul dan tergantung pada banyak faktor seperti derajat kondensasi (n), konformasi molekul, serta sifat gugus fungsi atas dan bawah cincin (Maming, 2008). Efektivitas ekstraksi antara pengembang ion dengan ion logam adalah kesesuaian sifat antara kaliks[n]arena dengan ion logam. Selain kesesuaian sifat, kaliksarena juga memiliki rongga tertentu yang bervariasi seperti -OH, -OCH₃, -SH, CH₃, dan NH₂ sehingga menambah efektivitas dari ekstraksi pembentukan senyawa kompleks menggunakan kaliksarena (Sardjono dkk, 2007). kaliks[n]arena memiliki geometri unik dan berongga, sehingga senyawa ini dapat berperan sebagai *guest-host* bagi molekul dan ion (Prabawati, 2012).

Senyawa *p-tert*-butilkaliks[6]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 yang berperan penting pada proses ekstraksi dan kompleksasi karena adanya gugus OH sebagai donor elektron sehingga dapat membentuk kompleks stabil dengan ion logam Cu(II) (Jolly, 1991). Beberapa penelitian kaliks[n]arena yang sudah dilaporkan sebagai ion *carrier* menggunakan

metode 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). Ekstraksi logam Pb(II) oleh kaliks[6]arena lebih efektif pada pH rendah yang dibuktikan dengan NMR dan Spektrofotometri 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 dilakukan studi kompleksasi logam Cu(II) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[6]arena menggunakan metode ekstraksi serta spektrofotometri UV-Vis dan FTIR

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. berapa pH dan waktu optimum ekstraksi kompleksasi ion Cu(II) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[6]arena ?
2. berapa perbandingan konsentrasi optimum dalam ekstraksi kompleksasi ion Cu(II) dengan pengemban ion *p-tert*-butilkaliks[6]arena ?
3. gugus fungsi apa yang berinteraksi pada kompleks ion logam Cu(II) dengan pengemban ion *p-tert*-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 Cu(II) menggunakan pengemban ion *p-tert-butilkaliks[6]arena* dengan metode spektroskopi UV-Vis dan FTIR.

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. menentukan pH dan waktu optimum ekstraksi kompleksasi ion Cu(II) dengan pengemban ion *p-tert-butilkaliks[6]arena* menggunakan metode spektrofotometri serapan atom.
2. menentukan perbandingan konsentrasi optimum pada ekstraksi kompleksasi antara ion Cu(II) dengan pengemban ion *p-tert-butilkaliks[6]arena* menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis.
3. menentukan gugus fungsi yang berinteraksi pada kompleks ion Cu(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 penjerap logam berat untuk menangani pencemaran logam berat dilingkungan. Selain itu penelitian ini dapat dijadikan sebagai acuan untuk penelitian yang berkaitan dengan studi kompleksasi *p-tert-butilkaliks[6]arena* dengan ion logam.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Berat

Logam berat adalah suatu logam dengan berat jenis lebih besar dari 5 g/cm^3 . Logam berat merupakan zat pencemar yang berbahaya karena memiliki sifat tidak dapat terdegradasi dan cenderung terakumulasi dalam air, sedimen dasar perairan dan tubuh organisme (Supriyantini, 2015). Berdasarkan efek toksik, logam berat dapat dibagi menjadi dua jenis yaitu logam berat esensial dan logam berat non esensial. Logam berat esensial merupakan logam dalam jumlah tertentu yang sangat dibutuhkan oleh organisme, contohnya Cu, Fe, Zn, Co, dan Mn. Namun dalam jumlah berlebihan, logam tersebut dapat menimbulkan efek toksik. Logam berat non esensial merupakan logam yang keberadaannya dalam tubuh manusia belum diketahui manfaatnya, bahkan bersifat toksik seperti Hg, Cr, Cd, Pb, dan lain sebagainya (Syaifullah, dkk, 2018).

Logam berat adalah salah satu polutan beracun yang dapat menyebabkan kematian dan non kematian seperti gangguan pertumbuhan perilaku dan karakteristik morfologi sebagai organisme akuatik (Effendi, 2012). Logam berat dapat masuk ketubuh organisme perairan melalui insang, permukaan tubuh, saluran pencernaan, otot dan hati. Logam berat tersebut dapat terakumulasi dalam tubuh organisme perairan (Pratiwi, 2020).

Berbagai industri yang semakin berkembang seperti industri penambangan, produksi energi dan industri *electroplating* akan menghasilkan

limbah yang mengandung logam berat. Apabila limbah yang mengandung logam berat tersebut masuk dan terakumulasi ke dalam lingkungan maka akan mengakibatkan masalah yang harus diselesaikan karena mampu mengganggu seluruh siklus hidup manusia dan makhluk hidup lainnya di dalam suatu ekosistem (Gall dkk., 2015). Di samping itu, pencemaran akibat logam berat mengakibatkan berbagai resiko sekunder dan juga mengganggu keseimbangan ekologis. Salah satu jenis logam berat yang berpotensi mencemari lingkungan dan menyebabkan kematian dalam dosis yang tinggi adalah tembaga dalam bentuk ion Cu^{2+} . Tembaga dalam bentuk ion Cu^{2+} bersifat xenobiotik dikarenakan bersifat anorganik toksik dan non-biodegradable. Namun ion Cu^{2+} dalam dosis rendah menjadi salah satu mikroelemen yang sangat esensial bagi seluruh makhluk hidup khususnya dapat menjadi substrat yang cocok bagi berbagai mikroorganisme (Sembiring, dkk., 2018).

2.2 Logam Tembaga (Cu)

Tembaga (Cu) adalah logam merah muda, yang lunak dapat ditempa, dan liat. Tembaga merupakan salah satu unsur pada golongan 1 B periode 4 dalam tabel periodik unsur. Tembaga dengan nama kimia *cupprum* dilambangkan dengan Cu, mempunyai nomor atom 29 dengan konfigurasi elektron $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Cu merupakan logam berat yang mempunyai massa atom relatif 63,546 g/mol, titik didih sebesar 2567 °C, jari-jari atom 1,173 Å, dan jari-jari ion Cu^{2+} 0,96 Å (Palar, 2008). Unsur logam ini berbentuk kristal dengan warna kemerahan (Yudo, 2006).

Tembaga di alam dapat ditemukan dalam bentuk logam bebas, tetapi lebih umum ditemukan dalam senyawa atau sebagai senyawa padat dalam bentuk mineral. Dalam badan air, tembaga dapat ditemukan dalam bentuk senyawa ion seperti CuCO_3 dan CuOH . Pada batuan mineral atau lapisan tanah, tembaga dapat ditemukan dalam bentuk *chalcopyrite*, *bornite*, *covvelite*, *chalcocite*. Tembaga juga ditemukan dalam bentuk azuriit dan karbonat malasit (Pratiwi, 2020).

Secara kimia, senyawa-senyawa yang dibentuk oleh Cu memiliki bilangan valensi +1 dan +2. Cu yang memiliki valensi +1 sering disebut *cuppro* sedangkan yang bervalensi +2 sering dinamakan *cuppry*. Kedua jenis ion Cu tersebut dapat membentuk kompleks yang sangat stabil, misalnya $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6$. Logam Cu dan beberapa bentuk persenyawaannya seperti CuCO_3 , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, dan $\text{Cu}(\text{CN})_2$ tidak dapat larut dalam air sehingga harus dilarutkan dalam asam. Cu juga bereaksi dengan larutan yang mengandung sulfide atau hydrogen sulfide (Connel dan Miller, 1995).

Garam-garam tembaga divalen misalnya tembaga klorida, tembaga sulfat, dan tembaga nitrat bersifat sangat mudah larut dalam air, sedangkan tembaga karbonat, tembaga hidroksida, dan tembaga sulfida tidak mudah larut dalam air. Apabila masuk ke dalam perairan alami yang alkalis, ion tembaga akan mengalami presipitasi dan mengendap sebagai tembaga hidroksida dan tembaga karbonat (Effendi, 2003).

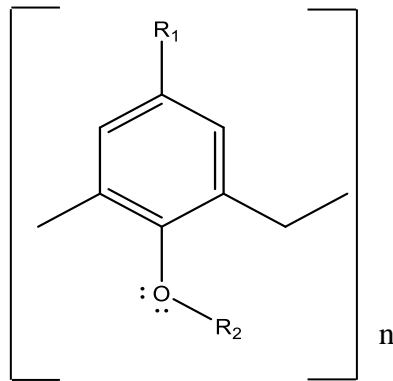
Tembaga (Cu) merupakan logam berat esensial yang dibutuhkan oleh tubuh dalam konsentrasi kecil untuk proses metabolisme. Tembaga (Cu) memiliki dampak baik bagi tubuh manusia. Konsumsi Cu baik bagi manusia adalah 2,5

mg/kg berat tubuh/hari bagi orang dewasa dan 0,05 mg/kg berat tubuh/hari untuk anak-anak dan bayi (Palar, 2012). Akan tetapi Cu dapat menyebabkan efek toksik apabila dikonsumsi secara berlebih. Konsumsi Cu dalam jumlah besar bisa menyebabkan gejala-gejala yang akut. Kekurangan Cu dapat mengakibatkan gangguan kesehatan antara lain anemia, gangguan gastrointestinal, dan kerusakan tulang (Rumhayanti, 2019).

Ion Cu(II) menurut deret Irving-williams memiliki stabilitas kompleks yang besar dibandingkan dengan logam transisi deret pertama yang lain dengan urutan : $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Tembaga memiliki sifat kelistrikan dan konduktivitas termal yang baik, tahan terhadap korosi dan mudah dibuat paduan logam (*alloy*) dengan logam lain. Berdasarkan sifat yang dimiliki tembaga telah banyak digunakan dalam kehidupan manusia, antara lain sebagai kawat penghantar listrik, katalis, insektisida, fungisida, dan dapat digunakan sebagai paduan logam, misalnya perunggu dan kuningan (Sukmawati, 2007).

2.3 Kaliks[n]arena

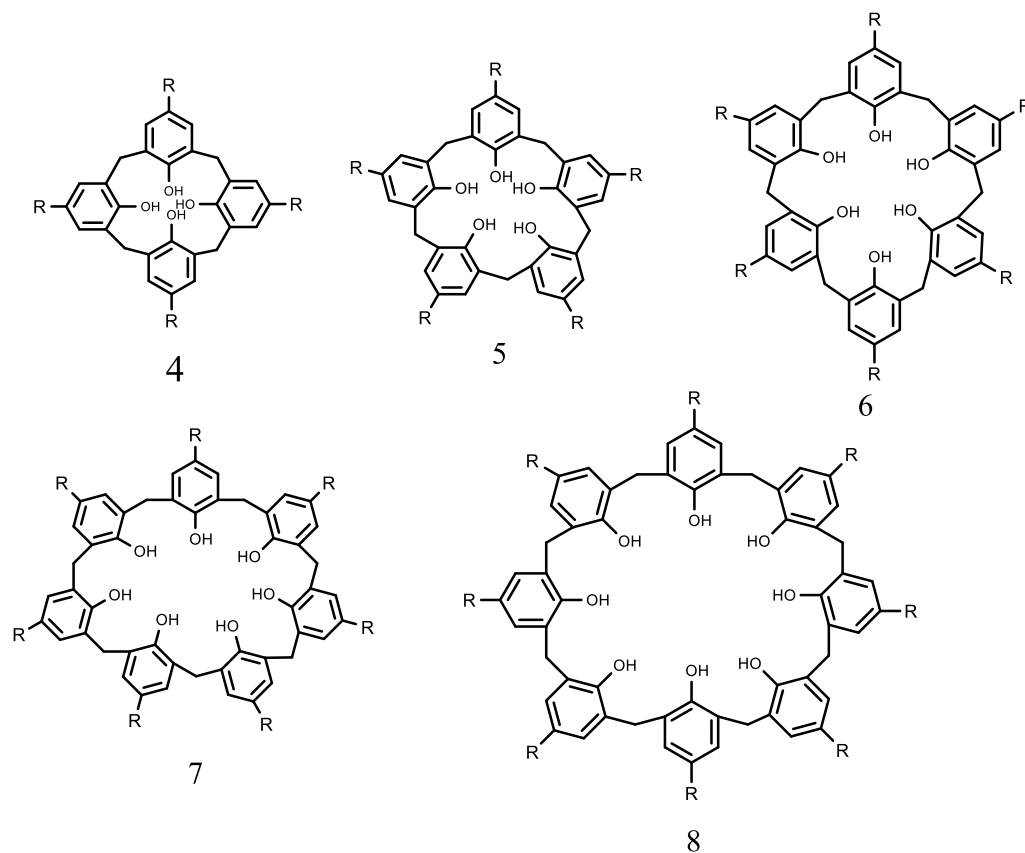
Kata kaliksarene berasal dari bahasa Yunani yaitu kaliks berarti pot atau mangkok dan arene menunjukkan jumlah cincin fenolik yang dihubungkan dengan jembatan metilen. Kaliks[n]arena adalah senyawa makrosiklik yang terdiri dari unit-unit fenolik yang dihubungkan oleh jembatan metilen, membentuk rongga hidrofobik yang mampu membentuk kompleks dengan molekul ataupun kation (Busroni, 2017). Struktur umum kaliks[n]arena seperti pada gambar 1.



Gambar 1. Struktur umum kaliks[n]arena (Dali dkk, 2012)

Menurut Tung *et al* (1997), kaliksarena dapat membentuk kompleks dengan jenis senyawa aromatik dalam larutan non polar. Secara umum, senyawa kaliksarena memiliki oligomer baik berupa tetramer, heksamer, maupun oktamer dapat diturunkan dari senyawa fenol, resorsinol atau pirogalol sebagai bahan dasar utama (Gutsche, 1998). Struktur geometri kaliksarena yang unik dan menyerupai keranjang ini berpotensi sebagai *host-guest* bagi molekul atau ion. Sifat senyawa ini dapat membentuk kompleks dengan ion atau molekul netral, sehingga berfungsi sebagai reseptor ion, dan molekul netral, di mana bentuk dan dimensi rongga menentukan kemampuannya menuju *guest*.

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). Menurut Bohmer (1995) Kaliks[n]arena atau turunannya dapat membentuk kompleks kompleks dengan berbagai jenis ion logam yaitu ion logam alkali dan alkali tanah.

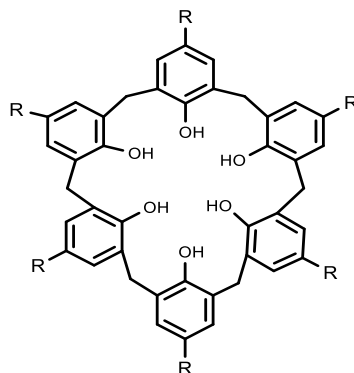


Gambar 2. Kelompok senyawa *p-t*-butilkaliks[n]arena (Gutsche, 1998)

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

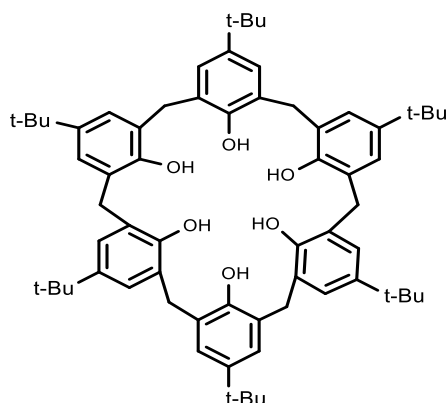
Kaliks[6]arena merupakan salah satu senyawa kaliks[n]arena yang berperan penting pada proses adsorpsi, ekstraksi, dan kompleksasi karena adanya sejumlah gugus $-OH$. Gugus-gugus $-OH$ tersebut terletak berjajar membentuk struktur lingkaran dan eksistensi rongga molekul yang menyerupai

bentuk seperti vas bunga atau mangkok sangat cocok digunakan sebagai ionofor. Senyawa kaliks[6]arena sebagai penjebak logam memiliki diameter rongga molekul sebesar 2,0-2,9 Å (Prabawati., 2012). Kaliks[6]arena berpotensi sebagai *ion carrier* (pengemban ion) karena memiliki ukuran rongga yang bervariasi dan molekulnya menyerupai keranjang serta mudah diderivatisasi, misalnya gugus karboksil, sulfonil, eter, amida dan amino. Dederivatisasi ini bertujuan untuk meningkatkan selektivitas terhadap ion logam tertentu sebagai *ion carrier* (Gutsche, 1998).



Gambar 3. Struktur senyawa kaliks[6]arena (Gutsche, 1998)

Salah satu induk dari kaliks[n]arena adalah Senyawa *p-tert-butil*kaliks[6]arena. Senyawa tersebut telah disintesis oleh Gutsche dkk. (1981) dari *p-t*-butilfenol. *p-tert-butil*kaliks[6]arena memiliki dua bagian struktur menarik. Pada bagian bawah cincin terdapat enam gugus hidroksil yang posisinya saling berdekatan sehingga dapat digunakan untuk mengikat atau mengemban kation, sedangkan pada bagian atas terdapat rongga hidrofobik yang berpotensi sebagai pengompleks molekul.



Gambar 4. senyawa *p-t*-butilkaliks[6]arena (Gutsche, 1998)

Pengemban ion *p-t*-butilkaliks[6]arena memiliki gugus fungsi hidroksil yang dapat berikatan dengan ion logam. Senyawa ini memungkinkan dapat membentuk kompleks oktahedral karena mempunyai enam pasangan elektron yang dapat berkoordinasi dengan ion logam. Pengemban ion *p-t*-butilkaliks[6]arena dapat berinteraksi dengan logam transisi seperti logam Cu(II) karena memiliki orbital d yang tidak terisi penuh elektron sehingga dapat berfungsi sebagai aseptor pasangan elektron.

2.4 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 (Firdaus, 2016). 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).

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 mengekstraksi 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 | - Digunakan untuk mengekstraksi senyawa nonpolar. Cairan mudah terbakar. |
| Karbon tetraklorida | 154 | 77 | 1,594 | - Digunakan untuk mengekstraksi senyawa non polar. Lapisan bawah dalam ekstraksi dengan air. |
| Benzena | 78 | 80 | 0,879 | - Digunakan untuk mengekstraksi senyawa aromatik. Lapisan atas dalam ekstraksi dengan air. Cairan mudah terbakar. |
| Toluena | 92 | 111 | 0,867 | - Digunakan untuk mengekstraksi senyawa aromatik. Lapisan atas dalam ekstraksi dengan air. Cairan mudah terbakar. |

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

Ekstraksi cair-cair dilakukan untuk mendapatkan suatu senyawa dari campuran berfasa cair dengan pelarut lain yang juga berfasa cair. Proses ekstraksi cair-cair melibatkan ekstraksi analit dari fasa air ke dalam pelarut organik yang

bersifat non polar atau agak polar seperti heksana, metilbenzene atau diklorometan. Analit-analit yang mudah terekstraksi dalam pelarut organik adalah molekul-molekul netral yang dapat berinteraksi dengan pelarut yang bersifat nonpolar atau agak polar (Leba, 2017).

2.5 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Spektroskopi atom bertujuan untuk mengidentifikasi dan menentukan secara kualitatif dan kuantitatif logam dalam larutan. Pengukuran dalam SSA berdasarkan radiasi yang diserap oleh atom yang tidak tereksitasi untuk kembali ke keadaan dasar. Atom-atom yang tidak tereksitasi merupakan energi berupa cahaya dari lampu yang sesuai dengan logam yang diukur, sehingga elektronnya akan mengalami transisi elektronik dan menghasilkan spektrum serapan.

Rangkaian alat spektroskopi serapan atom terdiri dari sumber cahaya, pengatomisasi, dan sistem pendeteksi cahaya (monokromator, detektor dan pencatat). Sumber cahaya yang digunakan untuk spektroskopi serapan atom umumnya adalah lampu *hollow cathode* berisi unsur yang sama dengan unsur yang akan digunakan untuk pembentukan atom dalam wujud gas. Monokromator bertujuan untuk memilih panjang gelombang emisi cahaya yang diinginkan. Detektor yang digunakan adalah suatu fotomultiplier karena sangat sensitif dan responnya terhadap cahaya seragam pada daerah panjang gelombang ultraviolet dan sinar tampak (Chauhan dkk, 2005).

2.6 Spektrofotometri UV-Vis

Prinsip Spektrofotometri UV-Vis adalah adanya transisi elektronik suatu molekul yang disebabkan oleh peristiwa absorpsi energi berupa radiasi elektromagnetik pada frekuensi yang sesuai oleh molekul (Rohman, 2007). Spektrofotometer UV-Vis adalah pengukuran serapan cahaya di daerah ultraviolet 200 - 350 nm dan sinar tampak 350 – 800 nm oleh suatu senyawa. Serapan cahaya UV atau cahaya tampak mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron-elektron dari orbital keadaan dasar yang berenergi rendah ke orbital keadaan tereksitasi berenergi lebih tinggi (Hermanto, 2009).

Komponen utama pada instrumen spektrofotometer UV-Vis, yaitu sumber sinar, monokromator, kuvet dan detektor. Cahaya putih dari sumber sinar akan dilewatkan melalui monokromator sehingga sinar mempunyai panjang gelombang tertentu. Radiasi yang keluar akan difokuskan pada detektor yang mengubah radiasi menjadi sinyal-sinyal listrik (Skoog dkk., 2007). Berkas cahaya putih berasal dari kombinasi semua panjang gelombang spektrum tampak. Perbedaan warna yang terlihat ditentukan oleh absorbansi panjang gelombang yang kemudian ditransmisikan (dipantulkan) oleh objek atau sampel larutan.

2.7 Spektrofotometri Infra Merah (FTIR)

FTIR merupakan salah satu teknik spektroskopi optik yang secara efektif dapat memberikan informasi tentang komposisi kimia bahan pada tingkat molekuler. FTIR digunakan untuk menentukan gugus fungsi kimia dari senyawa organik dan anorganik (Bunaciu dkk, 2015). Hampir semua senyawa menunjukkan karakteristik penyerapan atau emisi di daerah spektrum IR. FTIR

dapat digunakan untuk menganalisis senyawa baik secara kuantitatif maupun kualitatif (Simonescu, 2012).

Prinsip kerja FTIR. Inframerah dapat mengubah cahaya IR yang Polikromatik menghasilkan beberapa berkas cahaya membentuk sinyal interferogram. Gelombang tersebut dilewatkan pada sampel dan ditangkap oleh detektor yang terhubung ke komputer sehingga dihasilkan gambaran spektrum sampel yang di uji. Spektrum tersebut menunjukkan hubungan antara intensitas serapan sampel dan bilangan gelombang (Suseno dkk, 2008).

Setiap sampel yang di uji memiliki senyawa yang menyerap energi dari cahaya inframerah sehingga molekul tersebut akan tereksitasi ke tingkatan energi yang paling tinggi. Penyerapan energi tersebut mengakibatkan perubahan energi vibrasi yang terjadi pada molekul tersebut. Vibrasi molekul dapat digolongkan menjadi vibrasi regangan (*stretching*) dan vibrasi bengkokan (*bending*). Kelebihan dari penggunaan spektrofotometer FTIR adalah tidak menyebabkan kerusakan pada sampel yang dianalisis, dapat menganalisis senyawa organik ataupun anorganik pada dalam bentuk fisik padat dan cair, serta memiliki referensi standar untuk berbagai senyawa kimia yang telah diterbitkan diseluruh dunia sehingga dapat dijadikan rujukan dalam menganalisis spektrum (Uddin, 2012).