



## Penjerapan Kation $Fe^{3+}$ , $Pb^{2+}$ Menggunakan TBKA dan TBMTKA sebagai Bahan Penjerap: Kajian Variasi pH, Kapasitas Adsorpsi, dan Waktu Kontak

### Adsorption of $Fe^{3+}$ , $Pb^{2+}$ Cations Using TBKA and TBMTKA as Adsorbents: Study of pH Variations, Adsorption Capacity, and Contact Time

BUSRONI<sup>1\*</sup>, CHAIRIL ANWAR<sup>2</sup>, SRI JUARI SANTOSA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember

<sup>2</sup>Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada

\*busroni.fmipa@unej.ac.id

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 17 April 2022

Accepted 23 December 2022

Published 31 January 2023

##### Keywords:

TBKA

TBMTKA

Adsorption Capacity

pH Variation

#### ABSTRACT

Adsorption capacity is the most important physicochemical process that occurs at solid-liquid and solid-gas interfaces. Adsorption has become the method of choice for removing, recovering, and recycling toxic heavy metals from wastewater. Efforts to reduce the presence of heavy metals in the affected environment caused and contaminated by heavy metals in waters. The aim of this study was to measure the adsorption capacity of  $Pb^{2+}$  ions and  $Fe^{3+}$  ions by applying 5,11,17,23-tetra-(t-butyl)-25,26,27,28-tetra-Hidroksi-Kaliks[4]arena (TBKA) and 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25-monohidroksi-26,27,28tribenzoiloksi kaliks[4]arena (TBMTKA) adsorbents with varying pH. Characterization of TBMTKA using FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. TBKA and TBMTKA are used as adsorbents for  $Pb^{2+}$  ions and  $Fe^{3+}$  ions. The results showed that variations in pH affected the adsorption capacity by TBMTKA of  $Pb^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions. The adsorption capacity of TBMTKA on  $Pb^{2+}$  ions with a large variation in pH was 6.32; 2.16; 4.14; 10.52; and 2.88 mg/g, while the adsorption capacity by TBKA for  $Fe^{3+}$  ions was 8.4; 13.32; 11.6; 14.18; and 6.66 mg/g.

#### INFORMASI ARTIKEL

##### Histori artikel:

Diterima 17 April 2022

Disetujui 23 Desember 2022

Diterbitkan 31 Januari 2023

##### Kata kunci:

TBKA

TBMTKA

Kapasitas Adsorpsi

Variasi pH

#### ABSTRAK

Kapasitas adsorpsi merupakan proses fisika-kimia terpenting yang terjadi pada zat padat-cair dan antarmuka padat-gas. Adsorpsi telah menjadi pilihan metode untuk menghilangkan, memulihkan, dan mendaur ulang racun logam berat dari air limbah. Upaya untuk mengurangi keberadaan logam berat di lingkungan terdampak yang ditimbulkan dan terkontaminasi logam berat di perairan. Penelitian bertujuan menentukan kapasitas adsorpsi ion  $Pb^{2+}$  dan ion  $Fe^{3+}$  dan mengaplikasikan bahan adsorben 5,11,17,23-tetra-(t-butyl)-25,26,27,28-tetra-Hidroksi-Kaliks[4]arena (TBKA) dan 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25-monohidroksi-26,27,28tribenzoiloksi kaliks[4]arena (TBMTKA) dengan berbagai variasi pH. Karakterisasi TBKA dan TBMTKA dengan spektroskopi FTIR dan <sup>1</sup>H-NMR. masing masing sebagai bahan penjerap terhadap ion  $Pb^{2+}$  dan ion  $Fe^{3+}$ . Hasil penelitian diperoleh bahwa variasi pH berpengaruh pada kapasitas adsorpsi ion  $Pb^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$ . Kapasitas adsorpsi oleh TBMTKA terhadap ion  $Pb^{2+}$  dengan variasi pH besarnya adalah 6,32; 2,16; 4,14; 10,52; dan 2,88 mg/g, sedangkan kapasitas adsorpsi oleh TBKA terhadap ion  $Fe^{3+}$  adalah 8,4; 13,32; 11,6; 14,18; dan 6,66 mg/g.

1. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Logam berat adalah jenis polutan banyak ditemukan pada lingkungan industri. Eksistensi logam berat di lingkungan limbah industri sangat berbahaya untuk kehidupan makhluk hidup karena bersifat toksik dan tidak dapat terurai sehingga perlu cara untuk mengurangi keberadaan logam berat sesuai standar kualitas lingkungan. Dengan kemajuan industri yang masih menjadi topik perbincangan dan belum ada solusinya. Polusi bahan beracun menjadikan penurunan tingkat kesehatan karena adanya ion  $Pb^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  yang banyak ditemukan di perairan Indonesia (Arifin *et al.*, 2012; Riza *et al.*, 2016; Atkins, 1999). Timbal adalah bahan yang digunakan pada industri cat, bahan bakar, baterai, dan bahan peluru. Racun oleh ion  $Pb^{2+}$  sangat mempengaruhi kesehatan pada anak-anak disebabkan cat banyak ditemukan pada rumah tinggal.

Selama beberapa tahun terakhir, metode analisis untuk senyawa atau logam renik, menjadi suatu tantangan serius seperti kespesifikan, selektifitas serta keakuratan yang sangat diutamakan. Shamsipur (2004), melaporkan bahwa salah satu dari pencemaran atau polusi kimia adalah logam berat. Beberapa peneliti mengakui masalah-masalah lingkungan disebabkan oleh keracunan logam berat. Adapun jenis kation logam berat yang banyak membawa masalah adalah merkuri, kadmium, timbal, tembaga, kromium, dan actinida. Sebagai konsekuensinya kehadiran kation logam berat perlu dipisahkan atau dieliminasi keberadaannya sebelum kation logam berat dimasukkan atau masuk ke dalam rantai makanan. Salah satu cara untuk mengurangi jenis kation logam tertentu melalui proses penjerapan. Hasil kajian diperoleh bahwa penjerapan menggunakan polimer kaliks[6]amide diperoleh hasil bahwa kapasitas adsorpsi tertinggi adalah kation  $Ag^+$  terhadap kation  $Cu^{2+}$  (Yang, 2003). Hasil kajian oleh Yang (2003) kapasitas adsorpsi memakai polimer kaliks[6]amide terhadap kation  $Ag$ ,  $Hg$ ,  $Cu$ ,  $K$ , dan  $Na$  besarnya nilai kapasitas adsorpsi adalah  $38,5 \times 10^{-5}$ ,  $31,7 \times 10^{-5}$ ,  $10,6 \times 10^{-5}$ ,  $4,9 \times 10^{-5}$ , dan  $3,2 \times 10^{-5}$  mmol/mg dan juga dilakukan ekstraksi beberapa kation logam ( $Hg$ ,  $Ag$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cs$ ,  $K$ ,  $Na$ ,  $Li$ ) memakai Biskaliksarene. Yang (2010), melaporkan hasil kajian bahan adsorben baru yaitu Netty Polimer Thiakaliks[4]arena diaplikasikan untuk adsorpsi terhadap ion logam  $Cd$ ,  $Zn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cu$ ,  $Hg$ ,  $Ag$ ;  $K$ , dan  $Na$ . Beberapa penelitian dengan menggunakan adsorben berbasis turunan tert-butilkaliks[4]arena oleh Kusumaningsih, (2011) melaporkan bahwa kajian kapasitas adsorpsi ion  $Cd$  menggunakan adsorben poli-tetra-p-propeniltetrahidrosikaliks[4]arena, dapat mengadsorpsi kation  $Cd$  dengan baik. Berbagai metode telah dikembangkan untuk mengurangi kandungan logam berat di perairan seperti metode pengendapan, ekstraksi pelarut (Ludwig dan Gauglitz, 1999), pertukaran ion (Sivaiah dkk., 2004), dan adsorpsi (Goswani dan Ghosh, 2005). Metode adsorpsi merupakan metode alternatif yang relatif sederhana prosesnya, pada konsentrasi rendah, dapat didaur ulang dan biayanya relatif murah. Utomo (2012) melaporkan bahwa kapasitas adsorpsi ion  $Pb^{2+}$  dan ion  $Cd^{2+}$  menggunakan tetrakis-thiometil-C-4-methoksi fenilikaliks[4]resorsinarena kapasitas adsorpsi ion  $Pb^{2+}$  lebih tinggi daripada ion  $Cd^{2+}$  dipengaruhi sifat asam larutan. Penelitian oleh Dwi

Siswanta (2016) bahwa penjerapan terhadap ion  $Pb^{2+}$  oleh 3 jenis bahan jerap yaitu kaliks[4]resorsinarena, kitosan, dan bahan *hybrid* hasil kajian kapasitas adsorpsi untuk ion  $Pb^{2+}$  diperoleh daya jerap kaliks(4)resorsinarena lebih tinggi dari kitosan > kitosan > *hybrid*. Faktor suhu terhadap penjerapan oleh jenis-jenis penjerap adalah fisisorbsi maka bertambahnya suhu dapat menurunkan kapasitas adsorpsi. Sebaliknya, pada kemisorbsi meningkatnya suhu akan menaikkan kapasitas adsorpsi. Menurut kajian oleh hasil penelitian Pearson (1963) faktor yang berpengaruh adalah interaksi analit dan penjerap. Salah satu cara yang digunakan untuk menganalisis kapasitas adsorpsi interaksi antara analit dengan penjerap adalah adanya konsep hubungan asam-basa keras-lunak *Hard-Soft Acid Base* menurut Pearson (1963). Pengelompokan asam-basa menurut konsep HSAB Pearson (1963) disajikan pada Tabel 1. dan Tabel 2 berikut:

Tabel 1. Asam -Basa menurut Pearson (1963)

ASAM		BASA
Keras		
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Sc^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $In^{3+}$ , $La^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $As^{3+}$ , $Ir^{3+}$ , $Si^{4+}$ , $Ti^{4+}$ , $Zr^{4+}$ , $Th^{4+}$ , $Pu^{4+}$ , $VO^{2+}$ , $UO_2^{2+}$ , $(CH_3)_2Sn^{2+}$ , $BeMe_2$ , $BF_3$ , $BCl_3$ , $B(OR)_3$ , $Al(CH_3)_3$ , $Ga(CH_3)_3$ , $RPO^{2+}$ , $ROPO^{2+}$ , $RSO^{2+}$ , $ROSO^{2+}$ , $SO_3$ , $I_7^+$ , $I_5$ , $Cl_7^+$ , $R_3C^+$ , $RCO^+$ , $CO_2$ , $NC^+$	$H_2O$ , $OH^-$ , $F^-$ , $CH_3CO_2^-$ , $PO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $ClO_4^-$ , $NO_3^-$ , $ROH$ , $RO^-$ , $R_2O$ , $NH_3$ , $RNH_2$ , $N_2H_4$	
Menengah		
$Fe^{2+}$ , $CO^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $B(CH_3)_3$ , $SO_2$ , $No^+$	$C_6H_5NH_2$ , $C_5H_5N$ , $N_3^-$ , $Cl^-$ , $NO_2^-$ , $SO_3^{2-}$	
Lunak		
$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Tl^+$ , $Hg^+$ , $Cs^+$ , $Pd^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $CH_3Hg^+$ , $Tl^+$ , $Tl(CH_3)_3$ , $BH_3$ , $RS^+$ , $Rse^+$ , $Rte^+$ , $I^+$ , $Br^+$ , $HO^+$ , $RO^+$ , $I_2$ , $Br_2$ , $ICN$ , $O$ , $Cl$ , $Br$ , $I$	$R_2S$ , $RSH$ , $RS^-$ , $I^-$ , $SCN^-$ , $S_2O_3^{2-}$ , $Br^-$ , $R_3P$ , $R_3As$ , $(RO)_3P$ , $CN^-$ , $RNC$ , $CO$ , $C_2H_4$ , $C_6H_6$ , $H^-$ , $R^-$	

Tabel 2. Basa lunak dan basa keras (Pearson, 1963)

Sifat Kimia	Basa Keras	Asam Keras	Basa Lunak	Asam Lunak
	Basa Lewis	Basa lewis	Asam Lewis	Basa lewis
Elektronegatifitas	3,0 – 4,0	3,0 – 4,0	2,5 – 3,0	rendah
Polaritas	rendah	rendah	tinggi	tinggi
Oksidasi	sukar	sukar	mudah	mudah
Peran sebagai atom	Donor	Aseptor	Donor	Aseptor
Muatan Ion	Positif besar	Positif besar	Positif besar	Positif besar

1.2 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini untuk mengkaji faktor pH, waktu kontak, dan kapasitas adsorpsi (TBKA dan TBMTKA) sebagai bahan penjerap ion  $Pb^{2+}$  dan ion  $Fe^{3+}$  metode rendam.

## 2. METODE

### 2.1 Alat dan Bahan

Bahan penjerap TBMTKA dibuat mengacu metode Kim, (1997), bahan kimia yang dipakai Merck tanpa perlakuan khusus. Peralatan yang digunakan meliputi FTIR Shimadzu-PRESTIGE 21 SPEKTROMETER, alat titik leleh, <sup>1</sup>H-NMR (AGILENT Varian 400 MHz), dan AAS (Buck Scientific).

### 2.2 Prosedur Kerja

#### Sintesis 5,11,17,23-tetra(t-butil)-25-monohidoksi-,26,27,28-tribenzoiloksi-kaliks[4]arena

Ditimbang TBKA (1,5 g) dalam kloroform sebanyak 30 mL, piridin, ditambahkan sedikit demi sedikit benzoil klorida (0,95 mL) dalam kloroform 30 mL. Kemudian diaduk pada suhu 3 jam. Pelarut diuapkan dan dicuci dengan akuades. Hasil direkris dengan methanol-kloroform, dikeringkan, dan diidentifikasi titik leleh, FTIR, dan <sup>1</sup>H-NMR. Kemudian dimurnikan dengan kloroform akan diperoleh padatan kuning dengan titik leleh 94,3%; mp 306-310°C. FTIR 3232 cm<sup>-1</sup> (-OH), 3054 cm<sup>-1</sup> (C<sub>sp2</sub>-H), 1605 cm<sup>-1</sup> (C=C aromatis), 1750 cm<sup>-1</sup> (ester C=O), 2870 cm<sup>-1</sup> dan 2955 cm<sup>-1</sup> (C<sub>sp3</sub>-H), 1458 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub>-) dan 1204 cm<sup>-1</sup> (C-O eter), dan dianalisis <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO): benzylation pada serapan δ 7.0-8.2 ppm (m, 15H, PhC=O) dan δ 10.3370 ppm (s, 1H, Ar-OH). dublet pada δ 4.37-δ 4.35 dan 3.51-3.48 ppm (H.axial -CH<sub>2</sub>-methylene) pada δ 1.25 ppm C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/(t-butyl). Aromatis H equatorial (-CH<sub>2</sub>- methylene) pada δ 7.0-8.2 ppm (δ 7.04 ppm (m, 4H, ph), δ 7.17 ppm (s, 8H, Ar-H), δ 7.33 ppm (t, t, 2H, ph), δ 7.47 ppm (t, 4H, ph), δ 7.60 ppm (t, 2H, ph), δ 8.10 ppm (d, 3H, ph).

### 2.3 Preparasi larutan kation logam

#### Preparasi larutan konsentrasi ion Pb<sup>2+</sup>

Ditimbang kristal Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O sebanyak 0,195 g dan 300 mL larutan 1% HNO<sub>3</sub> dan dilarutkan dalam labu alas bulat 1.000 mL dengan aquabides sampai tanda batas.

#### Preparasi larutan konsentrasi ion Fe<sup>3+</sup>

Ditimbang kristal kristal FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O sebanyak 0,3 g dan dilarutkan dalam labu alas bulat 1.000 mL dan dilarutkan dalam labu alas bulat 1.000 mL dengan aquabides sampai tanda batas.

### 2.4 Pengaruh Keasaman pH larutan

#### Preparasi keasaman terhadap jerapan ion Pb<sup>2+</sup> dengan TBKA

Sejumlah bahan 10 × 10<sup>-3</sup> g TBKA ditambahkan ke dalam 10 mL larutan ion Pb<sup>2+</sup> 5 ppm. Variasi pH dilakukan pada nilai pH 2, 3, 4, 5, dan 6. Penentuan pH larutan dilakukan dengan menambahkan HNO<sub>3</sub> dan NaOH masing-masing 3%. Campuran tersebut kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama 3 jam.

#### Preparasi keasaman terhadap jerapan ion Fe<sup>3+</sup> dengan TBMTKA

Sebanyak bahan 10 × 10<sup>-3</sup> g TBMTKA ditambahkan ke dalam 10 mL larutan ion Fe<sup>3+</sup> 5 ppm. Variasi pH dilakukan pada nilai pH 1,5; 3; 4; 5, dan 6. Pengaturan pH larutan dilakukan dengan menambahkan HNO<sub>3</sub> dan NaOH masing-masing 3%. Campuran tersebut kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama 3 jam.

### 2.5 Variasi Waktu Kontak

#### Variasi waktu kontak ion Fe<sup>3+</sup> menggunakan adsorben TBKA dan TBMTKA

Ditimbang 5 mg TBKA ditambahkan ke dalam 5 botol larutan Fe<sup>3+</sup> 8 ppm (10 mL) dengan pH 5. Kelima suspensi diaduk dengan interval waktu 10, 20, 30, 90, 180, dan 240 menit, kemudian masing-masing disaring. Filtrat yang diperoleh dianalisis konsentrasi ion Fe<sup>3+</sup> menggunakan SSA. Prosedur yang sama dilakukan untuk sistem adsorpsi Fe<sup>3+</sup> pada TBMTKA.

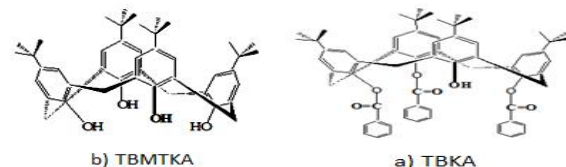
#### Variasi waktu kontak ion Pb<sup>2+</sup> menggunakan adsorben TBKA dan TBMTKA

Ditimbang 5 mg TBKA ditambahkan ke dalam 5 botol larutan Pb<sup>2+</sup> 8 ppm (10 mL) dengan pH 5. Kelima suspensi diaduk dengan interval waktu 10, 20, 30, 90, 180, dan 240 menit, dan masing-masing disaring. Filtrat yang diperoleh dianalisis konsentrasi ion Pb<sup>2+</sup> menggunakan SSA. Prosedur yang sama dilakukan untuk sistem adsorpsi Pb<sup>2+</sup> pada TBMTKA.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 3.1 Sintesis TBKA

Pada penelitian ini dilakukan sintesis TBKA (Busroni *et al.*, 2017). Senyawa hasil sintesis yang diperoleh berupa kristal putih mengkilat (rendemen 46,07%), titik leleh antara 340 - 343 °C. Gambar 2 menunjukkan struktur TBKA dan TBMTKA. Berdasarkan hasil penelitian TBKA (Busroni, 2017), produk dikarakterisasi dengan FT-IR, 3.232 cm<sup>-1</sup> (C-H) alifatik, 2.870 dan 2.955 cm<sup>-1</sup> C-H jenuh, 1.458 cm<sup>-1</sup> gugus metilen -CH<sub>2</sub>, 1.204 cm<sup>-1</sup> CO eter seperti pada Gambar 2



Gambar 2. Struktur (a)TBKA dan (b)TBMTKA

### 3.2 Kajian Kinetika Adsorpsi

#### Pengaruh Keasaman pH

Pada percobaan ini, adsorpsi ion Pb<sup>2+</sup> dan Fe<sup>3+</sup> optimum pada TBKA dan TBMTKA diperoleh masing-masing pada pH 5 dengan kapasitas adsorpsi sebesar 10,521 mg/g (Tabel 3) dan 14,181 mg/g (Tabel 4). Adapun pada TBMTKA, adsorpsi ion Pb<sup>2+</sup> dan Fe<sup>3+</sup> optimum diperoleh masing-masing pada pH 4 dan 5 dengan kapasitas adsorpsi 9,881 mg/g (Tabel 5 dan Gambar 3) dan 11,201 mg/g (Tabel 6).

Tabel 3. Variasi pH larutan terhadap jerapan ion Pb<sup>2+</sup> terhadap TBKA

pH	Co (mg/L)	Ca (mg/L)	C <sub>teradsorp</sub> (mg/L)	C <sub>teradrop</sub> (mmol/g)x10 <sup>-2</sup>	% adsorb	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)
2	7,680	4,520	3,160	1,520	41,141	6,321
3	6,941	5,863	1,081	0,522	15,563	2,163
4	7,680	5,610	2,072	0,991	26,950	4,142
5	7,683	2,422	5,262	2,543	68,493	10,521*
6	7,360	5,960	1,403	0,673	19,021	2,882

Tabel 4. Variasi pH larutan terhadap jerapan ion Fe<sup>3+</sup> dengan TBKA

pH	Co (g/L)	Co (mg/L)	Ca (mg/L)	C <sub>teradsorp</sub> (mg/L)	C <sub>teradsorp</sub> (mmol/g)x10 <sup>-2</sup>	% adsorp	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)
1,5	7,730	7,731	3,532	4,201	7,533	54,332	8,401
3	9,332	9,331	2,672	6,661	11,922	71,382	13,322
4	8,202	8,202	2,402	5,801	10,381	70,731	11,601
5	8,202	8,203	1,111	7,092	12,691	86,461	14,181*
6	7,532	7,533	4,202	3,333	5,962	44,221	6,661

Tabel 5. Variasi pH larutan terhadap jerapan ion Pb<sup>2+</sup> dengan TBMTKA

pH	Co (mg/L)	Ca (mg/L)	C <sub>teradsorp</sub> (mg/L)	C <sub>teradsorp</sub> (mmol/g)x10 <sup>-2</sup>	% adsorpsi	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)
2	7,681	4,211	3,471	1,671	45,181	6,941
3	6,941	5,892	1,051	0,512	15,123	2,102
4	7,682	2,743	4,941	2,380	64,322	9,881*
5	7,681	5,582	2,100	1,011	27,341	4,202
6	7,360	5,891	1,471	0,711	19,970	2,941

Tabel 6. Variasi pH larutan terhadap jerapan ion Fe<sup>3+</sup> dengan TBMTKA

pH	Co (mg/L)	Ca (mg/L)	C <sub>teradsorp</sub> (mg/L)	C <sub>teradsorp</sub> (mmol/g)x10 <sup>-2</sup>	% adsorpsi	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)
1,5	7,732	5,061	2,721	4,872	34,961	5,441
3	9,332	4,862	4,473	8,011	47,912	8,942
4	8,202	5,062	3,140	5,623	38,290	6,282
5	8,201	2,602	5,601	10,021	68,002	11,201*
6	7,530	4,401	3,132	5,601	41,562	6,261

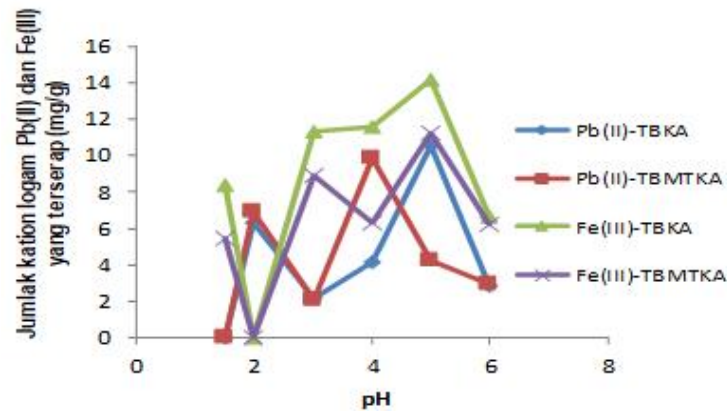
\*kapasitas adsorpsi pada pH optimum

Tabel 3, Tabel 4, Tabel 5, dan Tabel 6 menjelaskan ternyata faktor pH terjadi kapasitas adsorpsi TBKA dan TBMTKA berbeda. Gugus -OH pada TBKA merupakan asam lemah terjadi deprotonasi sebesar 4,11 (Araki dkk., 1990). Sehingga, pada pH < pK<sub>a</sub>, semua gugus -OH pada TBKA dapat terprotonasi menghasilkan muatan positif dan proses adsorpsi ion logam akan menurun. Sebaliknya, jika pH > pK<sub>a</sub>, satu atau lebih gugus -OH dapat mengalami deprotonasi menghasilkan muatan negatif sehingga meningkatkan interaksi dengan ion logam.

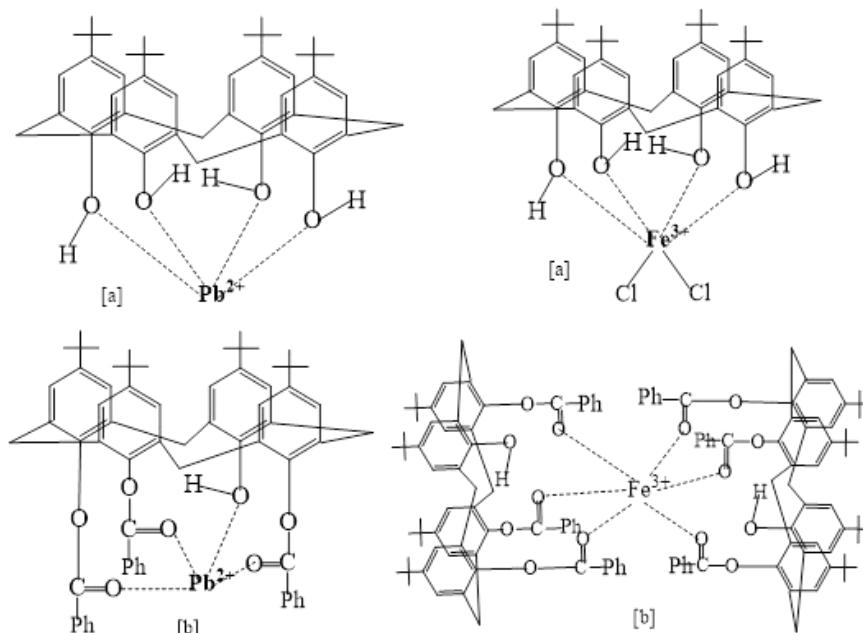
**Kapasitas Adsorpsi**

Besarnya nilai kapasitas adsorpsi dipengaruhi oleh perubahan pH terhadap kapasitas adsorpsi ion Pb<sup>2+</sup> dan Fe<sup>3+</sup> dengan TBKA dan TBMTKA, disajikan pada Tabel 3, Tabel 4, Tabel 5, dan Tabel 6 pengaruh pH terhadap adsorpsi ion Pb<sup>2+</sup> dan Fe<sup>3+</sup> secara terpisah pada TBKA dan TBMTKA dilakukan dengan variasi pH awal dari larutan ion logam

antara pH 1,5-6 untuk ion Pb dan antara 2-6 untuk ion Fe<sup>3+</sup> dengan menambahkan HNO<sub>3</sub> 1% atau NaOH 1%. Konsentrasi ion Pb<sup>2+</sup> dan Fe<sup>3+</sup> dianalisis menggunakan SSA. Nilai kapasitas adsorpsi disajikan pada Tabel 3, Tabel 4, Tabel 5, dan Tabel 6 secara keseluruhan nilai kapasitas adsorpsi disajikan pada Gambar 3. Pada pH rendah, larutan memiliki ion H<sup>+</sup> dalam jumlah yang tinggi sehingga proses protonasi pada gugus -OH (TBKA atau TBMTKA) serta gugus C=O (TBMTKA) sebagai gugus aktif untuk berinteraksi dengan ion logam. Spesies TBKA dan TBMTKA terprotonasi ini memiliki kerapatan elektron yang rendah sehingga menurunkan kapasitas adsorpsi baik TBKA atau TBMTKA dalam menyerap ion logam. Muatan positif pada gugus -OH dan C=O terprotonasi pada TBKA dan TBMTKA bahkan mengakibatkan efek tolakan dengan ion logam sehingga harga kapasitas adsorpsinya menjadi menurun.



Gambar 3. Variasi pH pada kapasitas adsorpsi ion  $Pb^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  terhadap (a) TBKA dan (b) TBMTKA



Gambar 4. Model kompleksasi ion  $Pb^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  terhadap (a) TBKA dan (b) TBMTKA

Perbedaan kapasitas adsorpsi ion  $Pb^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  pada kedua adsorban dapat dijelaskan menggunakan konsep asam-basa keras-lunak (HSAB) di mana asam keras (kation dengan ukuran yang kecil dan muatan yang besar) cenderung memiliki interaksi yang lebih kuat dengan basa keras (anion dengan ukuran ion yang kecil dan muatan yang besar), dan sebaliknya. Dalam hal ini, ion  $Fe^{3+}$  sebagai asam keras memiliki interaksi yang kuat dengan basa keras (gugus -OH dan C=O) yang ada pada gugus aktif pada TBKA dan TBMTKA dibandingkan dengan ion  $Pb^{2+}$  yang relatif lebih lunak. Selain itu, gugus -OH pada TBKA juga merupakan basa keras dibandingkan dengan karbonil sehingga memiliki kapasitas adsorpsi yang baik. Interaksi antara gugus aktif pada TBKA dan TBMTKA, ion  $Pb^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  dapat dilihat pada Gambar 4.

#### Pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi ion $Pb^{2+}$ dan $Fe^{3+}$ pada TBKA dan TBMTKA

Kajian tentang faktor waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi ion  $Pb^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  untuk TBKA dan TBMTKA dilakukan dengan parameter waktu yang diperlukan untuk tercapainya titik kesetimbangan. Untuk melakukan ini, waktu kontak antara larutan ion logam dan adsorban

divariasikan dengan kisaran 0-240 menit (0, 10, 20, 30, 90, 180, dan 240 menit) pada pH optimum hingga diketahui waktu kesetimbangannya (adsorban menjadi jenuh). Merujuk hasil penelitian waktu kontak untuk jerapan ion  $Pb^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  masing-masing pada 90 menit pada TBKA dengan jumlah ion logam yang teradsorpsi sebesar  $12,69 \times 10^{-2}$  and  $34,77 \times 10^{-2}$  mmol  $g^{-1}$ . Adapun pada TBMTKA, waktu optimum untuk jerapan ion  $Pb^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  masing-masing adalah 30 menit dengan jumlah ion logam yang teradsorpsi sebesar  $13,55 \times 10^{-2}$  and  $34,38 \times 10^{-2}$  mmol/g. Hasil intepretasi dapat disimpulkan bahwa pada menit-menit awal ( $t=10-30$  menit) terjadi kenaikan jumlah ion yang teradsorpsi. Hal ini terjadi karena gugus aktif (gugus OH) pada TBKA sebagian besar belum berinteraksi ion logam hingga pada waktu optimum ( $t=30$  menit) di mana gugus aktif pada permukaan TBKA telah jenuh dan perubahan jumlah ion logam yang teradsorpsi tidak lagi signifikan. Hal yang sama juga terjadi pada ion  $Pb^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  pada TBMTKA dengan waktu kontak 90 menit. Adapun pada TBMTKA, waktu optimum untuk jerapan ion  $Pb^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  masing-masing adalah 30 menit dengan jumlah ion logam yang teradsorpsi sebesar  $13,55 \times 10^{-2}$  and  $34,38 \times 10^{-2}$  mmol/g pada Gambar 5 dan Tabel 7-10 berikut:

Tabel 7. Variasi waktu kontak terhadap jerapan ion Pb<sup>2+</sup> terhadap TBKA

Waktu (menit)	Co (mg/L)	Ca (mg/L)	C <sub>terjerap</sub> (mg/L)	C <sub>terjerap</sub> (mmol/g)×10 <sup>-2</sup>	% adsorpsi
10	30,46	7,66	22,80	11,00	74,85
20		5,90	24,56	11,85	80,63
30		5,20	25,26	12,19	82,92
90		4,15	26,31	12,69	86,37
180		4,49	25,97	12,54	85,26
240		4,49	25,97	12,54	85,26

Waktu kontak optimum = 90 menit, Co larutan awal dan homogen (Cuma satu nilai konsentrasi Co)

Tabel 8: Variasi waktu kontak terhadap jerapan ion Pb<sup>2+</sup> terhadap TBMTKA

Waktu (menit)	Co (mg/L)	Ca (mg/L)	C <sub>terjerap</sub> (mg/L)	C <sub>terjerap</sub> (mmol/g)×10 <sup>-2</sup>	% adsorpsi
10	30,46	6,95	23,51	11,35	77,18
20		5,90	24,56	11,85	80,63
30		2,39	28,07	13,55	92,15
90		3,44	27,02	13,04	88,71
180		3,09	27,37	13,09	89,85
240		3,09	27,37	13,09	89,85

Waktu kontak optimum = 30 menit, Co larutan awal dan homogen (Cuma satu nilai konsentrasi Co)

Tabel 9. Variasi waktu kontak terhadap jerapan ion Fe<sup>3+</sup> terhadap TBMTKA

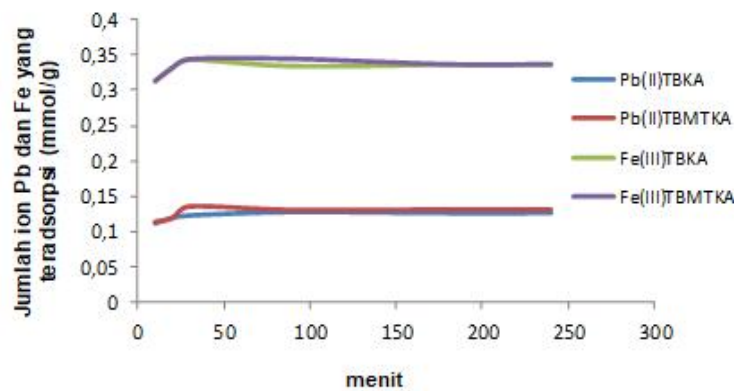
Waktu (menit)	Co (mg/L)	Ca (mg/L)	C <sub>terjerap</sub> (mg/L)	C <sub>terjerap</sub> (mmol/g)×10 <sup>-2</sup>	% adsorpsi
10	22,44	5,00	17,44	31,23	77,72
20		3,93	18,51	33,14	82,49
30		3,24	19,20	34,38	85,56
90		3,44	18,67	33,42	83,24
180		3,66	18,78	33,63	83,69
240		3,66	18,78	33,63	83,69

Waktu kontak optimum = 30 menit, Co larutan awal dan homogen (Cuma satu nilai konsentrasi Co)

Tabel 10. Variasi waktu kontak terhadap jerapan ion Fe<sup>3+</sup> terhadap TBKA

Waktu (menit)	Co (mg/L)	Ca (mg/L)	C <sub>terjerap</sub> (mg/L)	C <sub>terjerap</sub> (mmol/g)×10 <sup>-2</sup>	% adsorpsi
10	22,44	5,69	16,71	29,92	74,46
20		5,02	17,42	31,19	77,63
30		3,91	18,08	32,37	80,57
90		3,02	19,42	34,77	86,54
180		3,47	18,98	33,98	84,58
240		3,24	19,20	34,38	85,71

Waktu kontak optimum = 90 menit, Co larutan awal dan homogen (Cuma satu nilai konsentrasi Co)



Gambar 5 . Variasi waktu kontak pada jerapan ion Pb<sup>2+</sup> dan Fe<sup>3+</sup> pada terhadap (a) TBKA, dan (b) TBMTKA

Dari Gambar 5, dapat diamati bahwa pada menit awal (t=10-30 menit) terjadi kenaikan jumlah ion yang teradsorpsi. Hal ini terjadi karena gugus OH pada permukaan TBKA sebagian besar belum berinteraksi ion logam hingga pada waktu optimum (t=30 menit) di mana gugus aktif pada

permukaan TBKA telah jenuh dan perubahan ion logam yang terjerap tidak lagi signifikan. Hal yang sama juga terjadi pada adsorpsi ion Pb<sup>2+</sup> dan Fe<sup>3+</sup> pada TBMTKA dengan waktu optimum 90 menit (Gambar 5). Perbedaan kapasitas adsorpsi ion Pb<sup>2+</sup> dan Fe<sup>3+</sup> pada kedua bahan

penjerap dapat dijelaskan menggunakan konsep asam-basa keras-lunak (HSAB) di mana asam keras (kation dengan ukuran yang kecil dan muatan yang besar) cenderung memiliki interaksi yang lebih kuat dengan basa keras (anion dengan ukuran ion yang lebih kecil dan muatan yang lebih besar). Dalam hal ini, ion  $\text{Fe}^{3+}$  sebagai asam keras memiliki interaksi yang lebih kuat dengan basa keras (gugus hidroksil dan ester) yang ada pada gugus aktif pada TBKA dan TBMTKA dibandingkan dengan ion  $\text{Pb}^{2+}$  yang relatif lebih lunak. Selain itu, gugus hidroksil pada TBKA juga merupakan basa keras dibandingkan dengan ester (gugus karboksilat) sehingga memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih baik sehingga proses interaksi antara gugus aktif dengan ion logam pada TBKA lebih rendah kapasitas adsorpsinya dibandingkan dengan TBMTKA

#### 4. KESIMPULAN

Kajian kapasitas adsorpsi terhadap ion  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{3+}$  terhadap TBKA dan TBMTKA yang digunakan sebagai bahan penjerap telah dilakukan. Proses jerapan dengan variasi pH dapat mempengaruhi kapasitas adsorpsi ion  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{3+}$ . Kapasitas adsorpsi ion  $\text{Pb}^{2+}$  dengan TBKA pada pH 2; 3; 4; 5; dan 6 berturut-turut adalah 6,32; 2,16; 4,14; 10,52; dan 2,88 mg/g dan kapasitas adsorpsi ion  $\text{Fe}^{3+}$  dengan TBKA pada pH 1,5; 3; 4; 5 dan 6 berturut-turut adalah 8,4; 13,32; 11,6; 14,18; dan 6,66 mg/g, untuk kapasitas adsorpsi ion  $\text{Pb}^{2+}$  dengan TBMTKA pada pH 2; 3; 4; 5; dan 6 berturut-turut adalah 6,94; 2,10; 9,88; 4,20; dan 2,94 mg/g dan kapasitas adsorpsi ion  $\text{Fe}^{3+}$  dengan TBMTKA pada pH 1,5; 3; 4; 5 dan 6 berturut-turut adalah 5,44; 8,94; 6,28; 11,20; dan 6,26 mg/g.

#### PERSANTUNAN

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya atas bantuan keuangan yang diberikan oleh Proyek Sumber Daya Iptek dan DIKTI (Nomor Kontrak: T/125/D2.3/KK.04.03/2019).

#### DAFTAR PUSTAKA

- Akkus, G.U., Memon, S., Sezgin, M., & Yilmaz, M. (2009). Synthesis of Calix(aza)crown and its Oligomeric Analogue for the Extraction of Selected Metal Cations and Dichromate Anions. *Clean*, 37(2), 109–114.
- Albretsen, J. (2006). The Toxicity of Iron, An Essential Element. *Veterinary Medicine*, 82–90.
- Araki, K., Iwamoto, K., Shinkai, S., & Matsuda, T. (1990). "pKa" of Calixarenes and Analogs in Nonaqueous Solvents. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63(12), 3480–3485.
- Arifin, Z., Puspitasari, R., & Miazaki, N. (2012). Heavy Metal Contaminations in Indonesian Coastal Marine Ecosystems: A Historical Perspective. *Coast. Mar. Sci.*, 5(1), 227–233.
- Atkins. P.W. (1999). *Kimia Fisika*, jilid II, Edisi Ke-empat. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Babel, S., & Kurniawan, T.A. (2003). Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review. *J. Hazard. Mater.*, B97, 219–243.
- Bhasin, G., Kauser, H., & Athar, M. (2002). Iron Augments Stage-I and Stage-II Tumor Promotion in Murine Skin. *Cancer Lett.*, 183, 113–122.
- Busroni, Siswanta, Santosa, S.J., & Jumina. (2017). Study of Pb(II) and Fe(III) Metal Cations Adsorption into p-tertbutylcalix[4]arene as adsorbent: Kinetic Adsorption. *Int. J. Adv. Res.*, 5(9), 574–580.
- Busroni. (2013). Synthesis and Characterization of mono(carboxy methoxy)-tert.butylcalix[4]arenes via In Direct Alkylation. *Proceeding. The 2<sup>nd</sup> Internasional Conference of The Indonesian Chemical Society 2013 (ICICS)*, Universitas Islam Indonesia, Yogyakarta.
- Chaturvedi, S., & Dave, P.N. (2012). Removal of Iron for Safe Drinking Water. *Desalination*, 303, 1–11.
- Deligöz H., and Erdem, E. (2000). Solvent Extractions of  $\text{Fe}^{3+}$  Cation by Diazo-Coupling Calix[4]arenes, *Turk. J. Chem.*, 24, 157–163.
- Firdaus. (2007). Sintesis Turunan Amina, Amida, Asam Aminoasetat, dan Ester Etil Aminoasetat Kaliks[4]arena dan Penggunaannya sebagai Ekstraktan Ion Logam Berat  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$ , Disertasi Doktor, Pascasarjana Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Flora, G., Gupta, D., & Tiwari, A. (2012). Toxicity of Lead: A Review with Recent Updates. *Interdiscip. Toxicol.*, 5(2), 47–58.
- Gutsche, C.D., & Iqbal, M. (2005). *Organic Syntheses, Inc. All Rights Reserved.*
- Gutsche, C.D., Lin, L-G. (1986). Calixarenes 12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes, *Tetrahedron*, 42(6), 1633–1640.
- Handayani, D.S., Jumina, J., Siswanta, D., & Mustofa. (2012). Adsorpsi Ion Logam Pb(II), Cd(II), dan Cr(III) oleh Poly-5-Allil-Kaliks[4]arena Tetraester. *J. Manusia dan Lingkungan*, 19(3), 218–225.
- Handayani, D.S., Jumina, J., Siswanta, D., Mustofa, M., Ohto, K., & Kawakita, H. (2011). Adsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(III) from Aqueous Solution by Poly-5-Allyl-Calix[4]arene Tetra Carboxylic Acid. *IJC*, 11(2), 191–195.
- Jumina, Ratnaningsih, E. S., Brajna, P., Ika H., Siswanta, D, Sri, J.S, Chairil A., Hardjono S., Keisuke O., & Tatsuya O. (2007). Adsorption Characteristics of Pb(II) and Cr(III) onto C-4-Methoxyphenylcalix[4]resorcinarene in Batch and Fixed Bed Column Systems, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 54, 1167–1178.
- Kusumaningsih, T., Jumina, Siswanta, D., Mustofa, Ohto, K., & Kawakita H. (2011). Synthesis, Characterization and Adsorption Test of poly-tetra-p-propenyltetrahydroxycalix[4]arene for Cadmium Ion. *186 Indo. J. Chem. (2)*, 186–190.
- Kusumaningsih, T., Jumna, Siswanta, D., Mustofa, Ohto, K., & Kawakita, H. (2012). Synthesis of Poly-Tetra-p-Allylcalix[4]arene tetra acetic acid Adsorbent for Cr(III) and Pb(II) Metal ions. *Internatiol Journal of*

- Technology, 2, 93–102.
- Ngurah, B.I.G.M., Jumina, J., Anwar, C., & Mustofa, M. (2014). Synthesis and Characterization of Octaethoxycalix[4]arene for Heavy Metal Cations Adsorbent. *Adv. Mater. Res.* 1043, 81–84.
- Pearson, R.G. & Jon S. (1966). Application of the Principle of Hard and Soft Acids and Bases to Organic Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, 89(8), 1827–1836.
- Pearson, R.G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533–3539.
- Prabawati, S.Y., Jumina, J., Santosa, S.J., & Mustofa, M. (2011). Synthesis of Polypropylcalix[6]arene from p-tert-Butylphenol as Adsorbent for Cr(III) Metal Ion. *Indo. J. Chem.* 11(1), 37–42.
- Prabawaty, S., Y., Jumina, Santosa, S. J., & Mustofa, Ohto, K. (2012). “ Study On The Adsorption Properties Of Novel calyx[6]arene Polymer For Heavy Metal Cations”, *Indo. J. Chem.* 12, (1), 28–34.
- Riza, F., Bambang, A.N., & Kismartini, K. (2016). Water Environment Pollution of Heavy metals Pb, Cd and Hg in Jepara Kartini Beach central Java, Indonesia. *Res. J. Marine Sci.*, 4(1), 1–4.
- Rosas, C. C. (2010). Synthesis and Application of Manganese Dioxide Coated Magnetite for Removal of Metal Ions from Aqueous solutions, Dissertation Doctor.
- Roundhill, D. M. (2004). Strategis for The Removal of Toxic Metal from Soils and Waters. *Journal of Chemical Education*, 81 (2), 275–282.
- Salgado, P., Melin, V., Contresas, D., Moreno, Y., & Mansilla, H.D. (2013). Fenton Reaction Driven by Iron Ligands. *J. Chil.Chem. Soc.* 58(54), Concepcion.
- Siswanta, D., Jumina, Anggraini, M., Mardjan, M.I.D., Mulyono., & Ohto, K. (2016). Adsorption Study of Pb(II) on Calx[4]resorcinarene-Chitosan Hybrid. *International Journal of Applied Chemistry*, 12(1), 11–22.
- Solangi, I.B., Memon, S., & Bhangar, M.I. (2009). Synthesis and Application of A Highly Efficient Tetraester Calix[4]arene Based Resin for The Removal of Pb<sup>2+</sup> from Aqueous Environment. *Anal. Chim. Acta.*, 638, 146–153.
- Tabakci, M., Erdemir, S., & Yilmaz, M. (2007). Preparation, Characterization of Cellulose-Grafted with Calix[4]arene Polymers for The Adsorption of Heavy Metals and Dichromate Anions. *J. Hazard. Mater.*, 148, 428–435.
- Utomo, S.B. (2012). Kinetics and Equilibrium Model Of Pb(II) and Cd(II) Adsorption Onto Tetrakis-Thiomethyl-C-4-Methoxyphenylkaliks[4]resorcinarene, *Indo J. Chem.*, 12(1), 49–56.