

**ANALISIS RENIK ION Pb^{2+} DAN Cd^{2+} MENGGUNAKAN C-SINAMAL
KALIKS[4]RESORSINARENA (CSKR) YANG DISINTESIS DARI
MINYAK KAYU MANIS (*Cinnamomum burmanii*)**

SKRIPSI

*Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains (S.Si)
pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Padang*



Oleh

NURLAILI

NIM. 14036014/2014

**PROGRAM STUDI KIMIA
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI PADANG
2018**

PERSETUJUAN SKRIPSI

ANALISIS RENIK ION Pb^{2+} DAN Cd^{2+} MENGGUNAKAN C-SINAMAL KALIKS[4]RESORSINARENA (CSKR) YANG DISINTESIS DARI MINYAK KAYU MANIS (*Cinnamomum burmanii*)

Nama : Nurlaili
Nim : 14036014
Program Studi : Kimia
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

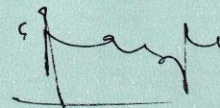
Padang, Juli 2018

Pembimbing I



Dra. Sri Benti Etika, M.Si
NIP.19620913 198803 2 002

Pembimbing II



Edi Nasra, S.Si., M.Si
NIP.19810622 200312 1 001

HALAMAN PENGESAHAN LULUS UJIAN SKRIPSI

Dinyatakan lulus setelah dipertahankan didepan Tim Penguji Skripsi
Program Studi Kimia Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Padang

Judul : Analisis Replik Ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} menggunakan C-Sinamal
Kaliks[4]Resorsinarena (CSKR) yang disintesis dari Minyak
Kayu Manis (*Cinnamomum burmanii*)
Nama : Nurlaili
NIM : 14036014
Program Studi : Kimia
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Padang, Juli 2018

Tim Penguji

Nama

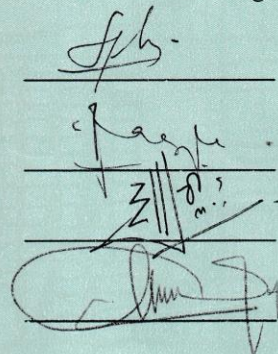
Tanda Tangan

1. Ketua : Dra. Sri Benti Etika, M.Si

2. Sekretaris : Edi Nasra, S.Si., M.Si

3. Anggota : Effendi, S.Pd, M.Sc

4. Anggota : Ananda Putra, S.Si., M.Si., Ph.D



SURAT PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Nurlaili
TM/NIM : 14036014/2014
Tempat/Tanggal Lahir : Kampung Tanjung/ 11 Desember 1996
Program Studi : Kimia
Jurusan : Kimia
Fakultas : MIPA
Alamat : Kudu Ganting, Kec.V Koto Timur, Kab. Padang
Pariaman
No.HP/Telepon : 082387376367
Judul Skripsi : Analisis Renik Ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} menggunakan
C-SinamalKaliks[4]Resorsinarena (CSKR) yang
disintesis dari Minyak Kayu Manis (*Cinnamomum
burmanii*)

Dengan ini saya menyatakan bahwa :

1. Karya tulis/skripsi ini adalah hasil dan belum pernah diajukan untuk memperoleh gelar akademi (sarjana) baik di UNP maupun perguruan tinggi lainnya.
2. Karya tulis/skripsi ini murni gagasan, rumusan dan penelitian saya sendiri tanpa bantuan pihak lain kecuali arahan tim pembimbing.
3. Pada karya tulis/skripsi ini tidak terdapat karya atau pendapat yang telah ditulis atau dipublikasikan orang lain kecuali tertulis dengan jelas dicantumkan pada daftar pustaka.
4. Karya tulis/skripsi ini sah apabila telah ditandatanagi Asli oleh tim pembimbing dan tim penguji

Pernyataan ini saya buat dengan sungguh-sungguh dan apabila dikemudian hari terdapat penyimpangan dan ketidakbenaran di dalam pernyataan ini, maka saya bersedia menerima **Sanksi Akademik** berupa pencabutan gelar akademik yang telah diperoleh karena karya tulis/skripsi ini, serta sanksi lainnya sesuai dengan norma yang berlaku di perguruan tinggi..

Padang, Juli 2018
Yang membuat pernyataan


Nurlaili

ABSTRAK

Nurlaili (14036014) : Analisis Renik Ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} menggunakan C-SinamalKaliks[4]Resorsinarena (CSKR) yang disintesis dari Minyak Kayu Manis (*Cinnamomum burmanii*)

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mensintesis CSKR dari minyak Kayu Manis (*Cinnamomum burmanii*) dan analisis renik ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} menggunakan CSKR dengan metoda ekstraksi fasa padat. CSKR disintesis melalui reaksi substitusi elektrofilik sinamaldehid yang diisolasi dari minyak kayu manis dengan resorsinol dalam suasana asam pada suhu $77^{\circ}C$ dengan waktu reaksi 2 jam. CSKR yang dihasilkan sebanyak 5,225 gram berbentuk padatan yang berwarna kemerahan dengan titik leleh $358^{\circ}C$. Karakterisasi sinamaldehid dan CSKR dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer FTIR, dan UV-VIS. Analisa data spektrum UV-VIS dan FTIR sinamadehid isolasi memperlihatkan hasil yang sama dengan sinamaldehid murni. Hasil karakterisasi CSKR dengan UV-VIS memberikan serapan pada 440 nm dengan absorbansi 4,365 A yang menandakan adanya ikatan rangkap terkonjugasi pada senyawa CSKR, sedangkan dengan FTIR memberikan penyerapan pada bilangan gelombang $3323,94\text{ cm}^{-1}$ menandakan adanya gugus $-OH$, $1610,94\text{ cm}^{-1}$ ($C=C-$), $1500,86\text{ cm}^{-1}$ (cincin aromatis), dan $695,52\text{ cm}^{-1} - 839,60\text{ cm}^{-1}$ ($-CH_2$). CSKR yang dihasilkan digunakan untuk analisis renik ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} dengan kondisi optimum serapan ion logam $Pb(II)$ oleh CSKR terjadi pada pH 4 dengan waktu kontak 60 menit, dan konsentrasi 40 ppm dengan kapasitas serapan 0.4195 mg/g sedangkan untuk ion logam $Cd(II)$ mencapai kondisi optimum pada pH 3 dengan waktu kontak 120 menit dan konsentrasi 80 ppm dengan kapasitas serapan 0.5050 mg/g . Selanjutnya dilakukan validasi metoda analisis yang meliputi uji presisi, akurasi, LOD dan LOQ. Nilai koefisien variansi percobaan (% RSD) untuk logam Pb dan Cd masing-masing adalah 1,328 % dan 1,446 % sedangkan nilai akurasi (*recovery*) untuk kedua logam berada dikisaran 81,31-86,22 %. Nilai LOD untuk logam Pb $10,33\text{ mg/L}$ dan Cd $1,51\text{ mg/L}$. Nilai LOQ $34,42\text{ mg/L}$ untuk logam Pb dan 5 mg/L untuk logam Cd. Hasil perhitungan tersebut menjelaskan bahwa semua parameter metoda telah memenuhi persyaratan validasi yang baik.

Kata kunci : CSKR, sinamaldehid, minyak kayu manis, $Pb(II)$, $Cd(II)$,

KATA PENGANTAR

Puji Syukur kehadiran Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi yang berjudul **“Analisis Renik Ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} menggunakan C-SinamalKaliks[4]Resorsinarena (CSKR) yang disintesis dari Minyak Kayu Manis (*Cinnamomum burmanii*)”**.

Skripsi ini diajukan untuk melengkapi syarat tugas akhir dua dalam rangka memperoleh gelar Sarjana Sains (S.Si) pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang. Penulisan skripsi ini tidak terlepas dari bantuan, petunjuk, arahan, dan masukan yang berharga dari berbagai pihak. Untuk itu pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Ibu Dra. Sri Benti Etika M.Si sebagai Pembimbing I
2. Bapak Edi Nasra M.Si sebagai Pembimbing II sekaligus Penasihat Akademik.
3. Bapak Dr. Mawardi, M.Si sebagai Ketua Jurusan Kimia.
4. Bapak Harry Sanjaya, M.Si sebagai Ketua Program Studi Kimia.
5. Bapak Effendi, S.Pd. M.Sc dan Bapak Ananda Putra, S.Si, M.Si , Ph. D selaku Dosen Penguji
6. Seluruh Staf Pengajar dan tenaga Administrasi di Jurusan Kimia FMIPA UNP.
7. Laboran Jurusan Kimia Universitas Negeri Padang.

8. Kedua orang tua yang telah memberikan semangat dan dorongan kepada penulis secara moril maupun materil dalam menyelesaikan skripsi ini.
9. Semua pihak lain dan teman-teman kimia tahun 2014 yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian.

Akhirnya, untuk kesempurnaan skripsi ini, maka dengan kerendahan hati penulis mengharapkan masukan dan saran yang membangun dari semua pihak. Atas masukan dan saran yang diberikan penulis ucapkan terima kasih.

Padang, Juni 2018

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
ABSTRAK.....	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI.....	xiii
DAFTAR GAMBAR.....	xv
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
DAFTAR SINGKATAN	xvii
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang Masalah.....	1
1.2 Identifikasi Masalah	5
1.3 Batasan Masalah.....	5
1.4 Rumusan Masalah	6
1.5 Tujuan Penelitian.....	6
1.6 Manfaat Penelitian.....	7
BAB 11 TINJAUAN PUSTAKA.....	8
2.1 Kayu Manis	8
2.2 Sinamaldehid	10
2.3 Kaliks[4]resorsinarena	11
2.4 Ekstraksi Fasa Padat.....	13
2.5 Logam Timbal	15
2.6 Logam Kadmium.....	18
2.7 FTIR (Fourier Transform InfraRed).....	19
2.8 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA).....	21
2.9 Spektrofotometri UV-Vis	22
BAB 111 METODOLOGI PENELITIAN	26
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	26
3.2 Variabel Penelitian	26
3.3 Alat dan Bahan.....	26
3.3.1 Alat.....	26
3.3.2 Bahan.....	27
3.4 Prosedur Penelitian.....	27

3.4.1 Isolasi sinamaldehyd dari minyak kayu manis.....	27
3.4.2 Karakterisasi sinamaldehyd	27
3.4.3 Pengujian Titik Didih pada Sinamaldehyd	27
3.4.4 Sintesis CSKR.....	28
3.4.5 Karakterisasi CSKR	28
3.4.6 Pengujian titik leleh pada CSKR.....	28
3.4.7 Pengaruh pH larutan Pb (II) dan Cd (II) terhadap CSKR	28
3.4.8 Pengaruh waktu kontak optimum.....	29
3.4.9 Penentuan kapasitas retensi Pb (II) dan Cd (II) terhadap CSKR	29
3.4.10 Kinerja Analitik	29
3.4.10.1 Pembuatan kurva kalibrasi	29
3.4.10.2 Penentuan batas deteksi (LOD) dan batas kuantisasi (LOQ).....	30
3.4.10.3 Uji Keterulangan (Presisi)	30
3.4.10.4 Uji Akurasi dengan Persen Perolehan Kembali (% <i>Recovery</i>)	31
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	32
4.1 Isolasi Sinamaldehyda dari Minyak Kayu Manis	32
4.2 Karakterisasi Sinamaldehyd hasil Isolasi.....	33
4.3 Sintesis CSKR.....	35
4.4 Karakterisasi CSKR	36
4.5 Pengaruh pH.....	38
4.6 Pengaruh Waktu Kontak	40
4.7 Pengaruh Konsentrasi.....	42
4.8 Kinerja Analitik	43
4.8.1 Kurva kalibrasi logam Timbal dan Kadmium.....	43
4.8.2 Penentuan batas deteksi (LOD) dan batas kuantisasi (LOQ).....	45
4.8.3 Uji Keterulangan (Presisi)	45
4.8.4 Uji Akurasi	46
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	47
5.1 Kesimpulan.....	47
5.2 Saran.....	48
KEPUSTAKAAN	49
LAMPIRAN	53

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Kulit Kayu Manis	8
2.2 Reaksi isolasi sinamaldehyd	11
2.3 Reaksi sintesis C-sinamal kaliks[4]resorsinarena	13
2.4 Skema Peralatan FTIR	19
2.5 Komponen dari spektrofotometer serapan atom	22
2.6 Skema alat spektrofotometer UV-Vis (<i>single beam</i>)	24
2.7 Skema spektrofotometer UV-Vis (<i>Double-beam</i>).....	25
4.1 Reaksi Isolasi Sinamaldehyd	32
4.2 Spektrum Infra Merah Sinamaldehyd	34
4.3 Spektrum UV-VIS Sinamaldehyda	35
4.4 Reaksi sintesis C-sinamal kaliks[4]resorsinarena	36
4.5 Spektrum Infra Merah CSKR.....	37
4.6 Spektrum UV-VIS CSKR	38
4.7 Grafik pengaruh pH larutan Pb^{2+} dan Cd^{2+} terhadap CSKR.....	39
4.8 Grafik pengaruh waktu kontak larutan Pb^{2+} dan Cd^{2+} terhadap CSKR.....	40
4.9 Grafik pengaruh konsentrasi larutan Pb^{2+} dan Cd^{2+} terhadap CSKR	42
4.10 Kurva kalibrasi logam timbal.....	44
4.11 Kurva kalibrasi logam kadmium	44

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Skema kerja	53
2. Perhitungan Pembuatan Larutan	58
3. Rendemen Sinamaldehyd hasil isolasi	61
4. Data Hasil pengukuran Pb^{2+} dan Cd^{2+}	62
5. Pembuatan kurva kalibrasi dan linearitas	65
6. Penentuan Nilai LOD Dan LOQ	66
7. Penentuan uji keterulangan (presisi)	68
8. Penentuan uji kecermatan (akurasi)	70
9. Dokumentasi Hasil Penelitian	71

DAFTAR SINGKATAN

1. CSKR	: C-Sinamalkaliks[4]resorsinarena
2. FTIR	: <i>Fourier Transform InfraRed</i>
3. AAS	: <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>
4. CMKR	: C-metil kaliks[4]resorsinarena
5. CMFKR	: C-4-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena
6. CHFKR	: C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena
7. LOD	: <i>Limit of Detection</i>
8. LOQ	: <i>Limit of Quantitation</i>
9. SD	: Standar deviasi
10. RSD	: <i>Relative Standard Deviation</i>

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Salah satu permasalahan yang dialami oleh negara berkembang adalah pencemaran. Cemaran dapat berasal dari alam maupun dari perbuatan manusia, yang dapat menyebabkan terganggunya ekosistem di lingkungan. Salah satu jenis cemaran yang harus mendapat perhatian adalah logam-logam berat. Logam berat adalah benda padat atau cair yang memiliki massa jenis lebih dari 5 gram/mL (Alfond dkk, 2006). Logam berat tidak dapat diurai atau dimusnahkan dan merupakan kelompok Bahan Beracun dan Berbahaya (B3). Logam-logam tersebut dalam lingkungan perairan (hidrosfer) umumnya berada dalam bentuk ion. Ion-ion tersebut dapat berupa ion-ion bebas, pasangan ion organik, ion kompleks dan bentuk ion lainnya (Palar, 2004). Ion logam berat ada yang bersifat esensial dan non esensial. Beberapa ion logam berat bersifat esensial dan dibutuhkan oleh tubuh karena digunakan pada metabolisme, seperti ion – ion seng (Zn), tembaga (Cu), besi (Fe), kobalt (Co) dan sebagainya. Sedangkan ion logam berat non esensial bersifat toksik terhadap makhluk hidup. Ion Logam berat yang bersifat toksik diantaranya adalah timbal (Pb) dan kadmium (Cd).

Logam Timbal dapat berasal dari sisa pembuatan baterai, cat, dan pewarna industri. Timbal dapat memberikan bahaya kesehatan yang serius. Keberadaan ion logam timbal akan menyebabkan keracunan karena adanya pengaruh terhadap sistem syaraf, sistem ginjal, sistem reproduksi, sistem endokrin dan jantung apabila kadarnya dalam tubuh diatas batas ambang 0,1 ppm. Kadar maksimum Pb

dalam perairan yang dianjurkan menurut WHO adalah kurang dari 0,01 ppm (Ensafi & Shiraz, 2008).

Logam kadmium berasal dari beberapa sumber yaitu sumber alami, pertambangan dan industri. Gunung berapi merupakan sumber logam kadmium terbesar secara alami, sedangkan pada pertambangan, logam kadmium tidak ditambang secara tersendiri, tetapi merupakan bahan ikutan dari pengolahan tambang dan produksi timbal (Pb), Seng (Zn), Kuprum (Cu), batu bara dan minyak. Melalui interaksi dengan rantai makanan akhirnya logam kadmium yang telah mencemari lingkungan perairan akan sampai pada manusia (Hajar dkk, 2016). Bahaya dari kadmium apabila terakumulasi dalam tubuh manusia dapat menyebabkan gangguan fungsi ginjal, sistem respirasi atau sistem sirkulasi darah dan jantung serta (Palar, 2004).

Permasalahan pencemaran logam berat ini terhadap lingkungan, khususnya lingkungan perairan perlu dipantau untuk mengantisipasi timbulnya hal-hal yang tidak diinginkan. Analisa logam umumnya dilakukan dengan metoda Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). Namun, metoda ini kurang akurat untuk mendeteksi suatu logam yang mempunyai nilai ambang batas yang sangat kecil (*trace metal*) dalam sampel. Oleh karena itu perlu dilakukan prakonsentrasi terlebih dahulu untuk menurunkan batas deteksi logam tersebut bahkan pada level sangat rendah. Salah satu metoda prakonsentrasi untuk penentuan ion logam renik adalah metoda ekstraksi fasa padat (*Solid Phase Extraction*). Metoda ekstraksi fasa padat merupakan salah satu metoda pemekatan melalui proses sorpsi (adsorpsi-desorpsi) yang masih dikembangkan saat ini. Metoda ini dapat digunakan untuk pemekatan sampel berkadar rendah menjadi tinggi, artinya mempertinggi kepekaan analisis

dalam pengukuran dengan Spektrofotometer Serapan Atom. Keunggulan dari metoda ini diantaranya biayanya kecil dan bahan adsorben yang digunakan biasanya dapat digunakan ulang (*reusable*). Pada metoda ini, adsorben yang digunakan umumnya adalah bahan yang memiliki sisi aktif pada permukaan serta mempunyai luas permukaan sentuh besar (Sulastri, 2010).

Senyawa makromolekul kaliksarena berpotensi besar untuk dikembangkan sebagai adsorben. Kaliksarena (*calixarena*) merupakan suatu senyawa oligomer siklis yang tersusun atas satuan-satuan aromatis yang dihubungkan oleh suatu jembatan *methylene*. Salah satu jenis kaliksarena adalah kaliks[4]resorsinarena. Kaliks[4]resorsinarena mempunyai geometri yang unik berbentuk seperti keranjang dan berongga dengan gugus aktif di dalamnya yang memungkinkan senyawa ini digunakan sebagai molekul inang (*host*) bagi molekul lain (*guest*), baik berupa anion, kation, maupun senyawa netral (Sardjono dkk, 2012). Kaliks[4]resorsinarena adalah makromolekul sintetik yang merupakan tetramer residu resorsinol dalam suatu deret siklis dan dihubungkan oleh jembatan *methylene*. Makromolekul ini dapat disintesis melalui kondensasi berkatalis asam dari resorsinol dan berbagai jenis aldehida, baik aldehida alifatik maupun aromatik. Struktur kaliks[4]resorsinarena akan berbeda untuk setiap aldehid. Beberapa aldehid alifatik yang telah digunakan untuk sintesis kaliks[4]resorsinarena diantaranya adalah asetaldehid (Qi dkk, 2009), heksanal (Kazakova dkk, 2007), anisaldehyd (Utomo dkk, 2011), heptanal (Handayani dkk, 2014) dan sinamaldehyd (Sardjono dkk, 2008)

Sinamaldehyd adalah turunan sinamat yang merupakan komponen utama minyak kayu manis (Guenther, 1990). Sinamaldehyd memiliki gugus aldehid

sehingga bila direaksikan dengan resorsinol berpotensi untuk menghasilkan C-sinamalkaliks[4]resorsinarena (CSKR) yaitu suatu kaliksarena turunan kaliks[4]resorsinarena.

Senyawa kaliks[4]resorsinarena telah digunakan untuk berbagai hal, di antaranya sebagai aditif pada elektroforesis kapiler, membran cair, ekstraksi pelarut, sensor kimia, dan fasa diam kolom *high performance liquid chromatography* (HPLC). Akan tetapi, penggunaan kaliks[4]resorsinarena sebagai ekstraktor fasa padat dari kation logam berat masih sangat terbatas (Sardjono dkk, 2008).

Laporan hasil penelitian tentang penggunaan senyawa kaliksarena diantaranya ialah penggunaan senyawa p-t-oktilkaliks[4]arena tetrakarboksilat dan p-t-oktilkaliks[4]arena tetramida yang memiliki kemampuan cukup baik untuk mengekstraksi berbagai kation logam berat khususnya terhadap logam Pb^{2+} dan Ag^+ (Ohto dkk, 1987). Senyawa kaliksarena yang lain baik turunan kaliksarena maupun kaliksresorsinarena juga pernah diujikan untuk adsorpsi Pb(II) dan Cr(III). Salah satu contoh senyawanya adalah C-metil kaliks[4]resorsinarena yang telah diaplikasikan sebagai adsorben Pb(II) dan Cr(III), namun kapasitas adsorpsinya masih di bawah 5 mg/g (Jumina dkk, 2011). Selain itu penggunaan senyawa kaliks[4]resorsinarena sebagai adsorben telah dilakukan oleh Sardjono (2007), untuk mengadsorpsi beberapa logam berat diantaranya Pb(II), Cr(III), Hg(II), Ag(I) dan Cd(II). Senyawa yang digunakan adalah C-metil kaliks[4]resorsinarena (CMKR), C-4-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena (CMFKR), dan C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena (CHFKR) yang memiliki

sifat tidak larut dalam air, namun dapat terdistribusi dalam air dengan baik sehingga dapat membentuk kompleks efektif dengan ion-ion logam berat.

Luasnya aplikasi dari senyawa kaliksarena tersebut terutama yang berkaitan dengan ion logam berat, peneliti menjadi tertarik untuk melakukan sintesis salah satu kaliksarena tersebut yaitu C-sinamal kaliks[4]-resorsinarena (CSKR) dari minyak kayu manis untuk analisis renik ion logam berat Pb^{2+} dan Cd^{2+} dengan metoda ekstraksi fasa padat.

1.2 Identifikasi Masalah

Berdasarkan latar belakang diatas, maka dapat diidentifikasi masalah sebagai berikut :

1. Ion timbal (II) dan ion kadmium (II) yang mencemari suatu perairan berdampak negatif bagi kesehatan manusia sehingga perlu diatasi.
2. Penggunaan C-sinamal kaliks[4]-resorsinarena (CSKR) hasil sintesis sebagai adsorben dalam metode prakonsentrasi ekstraksi fasa padat ion logam berat masih sangat terbatas.
3. Keberadaan pasangan elektron bebas pada gugus hidroksil, elektron π pada residu aromatis dan ikatan rangkap pada CSKR diperkirakan akan mempunyai afinitas khusus terhadap ion logam berat.

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini antara lain :

1. Sintesis C-sinamal kaliks[4]resorsinarena (CSKR) menggunakan bahan dasar resorsinol dan sinamaldehyd yang di isolasi dari minyak kayu manis yang tidak memenuhi standar untuk di ekspor.
2. Ion logam yang akan dianalisis adalah ion larutan logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} .

3. CSKR hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan instrument FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), spektrofotometer UV-Vis dan titik leleh.
4. Menguji parameter yang mempengaruhi analisis dan prakonsentrasi ion logam berat Pb dan Cd seperti pH (2,0, 3,0, 4,0, dan 5.0), waktu kontak (5, 15, 45, 60, 120, 150, 180 menit) dan konsentrasi ion logam (10, 20, 40, 60, 80, 100 mgL^{-1}) dan analisisnya menggunakan spektrofotometer serapan atom.
5. Menguji kinerja analitik analisis ion larutan logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} meliputi : Uji batas deteksi (LOD) dan batas kuantisasi (LOQ), presisi, dan uji akurasi dengan persen perolehan kembali (% Recovery).

1.4 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian diatas, maka dibuat rumusan masalah sebagai berikut:

1. Bagaimana mensintesis CSKR dengan bahan dasar resorsinol dan sinamaldehyd yang di isolasi dari minyak kayu manis?
2. Bagaimana pengaruh pH, waktu kontak dan konsentrasi larutan Pb^{2+} dan Cd^{2+} terhadap serapan CSKR?
3. Berapa kapasitas serapan maksimum dari CSKR terhadap ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} ?
4. Berapa nilai batas deteksi (LOD) dan batas kuantisasi (LOQ), presisi, dan perolehan kembali (% Recovery) analisis ion larutan logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} ?

1.5 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan penelitian ini antara lain:

1. Mensintesis CSKR dari resorsinol dan sinamaldehyd yang di isolasi dari minyak kayu manis.

2. Mengetahui pengaruh pH, waktu kontak dan konsentrasi optimum larutan Pb^{2+} dan Cd^{2+} terhadap kapasitas serapan CSKR.
3. Mengetahui kapasitas serapan maksimum dari CSKR terhadap ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} .
4. Mengetahui nilai batas deteksi (LOD) dan batas kuantisasi (LOQ), presisi, dan perolehan kembali (% Recovery) analisis ion larutan logam Pb^{2+} dan Cd^{2+}

1.6 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan informasi mengenai penerapan C-sinamalkaliks[4]resorsinarena sebagai adsorben pada metoda ekstraksi fasa padat sebagai suatu metoda alternatif untuk mengurangi keberadaan kation logam di perairan dan untuk prakonsentrasi Pb^{2+} dan Cd^{2+} sehingga memudahkan dalam pengukuran.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kayu Manis

Kayu manis merupakan produk rempah-rempah yang paling banyak dijumpai di Indonesia. Kayu manis dibudidayakan untuk diambil kulit kayunya. Ada empat jenis kulit kayu manis dalam dunia perdagangan ekspor maupun lokal, yaitu : *Cinnamomum zeylanicum*, *cinnamomum cassia*, *cinnamomum cillialawan*, *cinnamomum burmanii*. *Cinnamomum burmanii* ini berasal dari Indonesia (Rismunandar, 2001). Bentuk kulit kayu manis seperti terdapat pada gambar 2.1 .



Gambar 2.1 Kulit Kayu Manis (Rismunandar, 2001)

Sistematika kayu manis menurut Rismunandar (2001), sebagai berikut:

Kingdom : Plantae
Divisi : Gymnospermae
Subdivisi : Spermatophyta
Kelas : Dicotyledonae
Sub kelas : Dialypetalae
Ordo : Polioleales
Famili : Lauraceae
Genus : Cinnamomum

Spesies : *Cinnamomum burmanni*

Pada umumnya tanaman kayu manis ini dapat tumbuh baik pada daerah dengan ketinggian 500 sampai 1.200 meter di atas permukaan laut. Tinggi pohon mencapai 1 m sampai 12 m, daun lonjong atau bulat telur, warna hijau, pucuk berwarna merah muda. Kulit berwarna kelabu; dijual dalam bentuk kering, setelah dibersihkan kulit bagian luar, dijemur dan digolongkan menurut panjang asal kulit dari dahan atau ranting (Haris,1990).

Kayu manis (*Cinnamomum burmanii*) selain banyak dijumpai di Sumatera Barat, dijumpai juga di daerah lain di Indonesia seperti Jawa, Flores, Timor, Bali, dan Sulawesi. Selain terdapat di hutan sebagai tanaman liar, tanaman ini pun banyak ditanam di kebun dan tegalan, baik sebagai tanaman perkebunan maupun tanaman pagar. Sementara itu, di Indonesia, tanaman kayu manis yang berasal dari Srilanka (*Cinnamomum zeylanicum*) didatangkan ke Pulau Jawa tahun 1825, kemudian menyebar ke India Selatan, Madagaskar, hingga Brazil. Walaupun demikian, hasil kulit kayu manis dari Srilanka masih tetap terkenal karena kualitasnya melebihi hasil dari negara lain (Rismunandar, 2001).

Kayu manis mengandung minyak atsiri yang mempunyai daya bunuh terhadap mikroorganisme (*antiseptis*), membangkitkan selera atau menguatkan lambung juga memiliki efek untuk mengeluarkan angin. Selain itu minyaknya dapat digunakan dalam industri sebagai obat kumur dan pasta, penyegar bau sabun, deterjen, lotion parfum dan *cream*. Dalam pengolahan bahan makanan dan minuman minyak kayu manis di gunakan sebagai pewangi atau peningkat cita

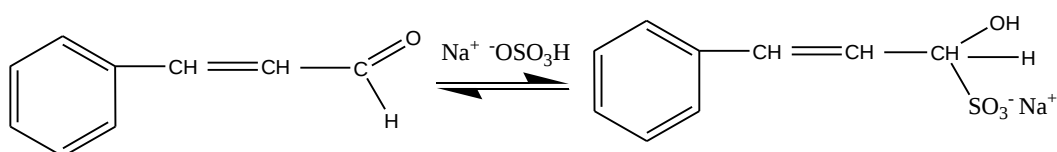
rasa, diantaranya untuk minuman keras, minuman ringan (*softdrink*), agar-agar, kue, kembang gula, bumbu gulai dan sup (Haris, 1990).

Minyak atsiri kayu manis merupakan produk samping dari kayu manis. Minyak atsiri disebut juga minyak mudah menguap, minyak eteris, atau minyak essensial karena pada suhu biasa (suhu kamar) mudah menguap di udara terbuka. Minyak atsiri dapat diperoleh dari kulit ranting dan daun. Nama minyak kayu manis ini didasarkan pada jenis kayu manis dan bahan asal, yaitu *Cinnamon bark oil* adalah minyak yang diperoleh dari kulit. Sementara *Cassia oil* adalah minyak yang diperoleh dari daun, ranting dan bubuk kulit kayu manis. Minyak atsiri kayu manis yang berasal dari kulit (*Cinnamon bark oil*) komponen terbesarnya ialah *cinamaldehyd* 60-70% ditambah dengan eugenol, beberapa jenis aldehida, benzyl benzoate, phelandrene tannin, kalsium oksalat, dammar, zat penyamak dan lain-lainnya. (Hariana, 2007).

2.2 Sinamaldehyd

Indonesia merupakan salah satu penghasil minyak atsiri terkemuka di dunia. Saat ini Indonesia telah mengeksport beberapa minyak atsiri antara lain: minyak cengkeh, minyak adas, minyak sereh, minyak pala, minyak kayu manis, minyak akar wangi. Pada umumnya minyak atsiri diekspor dalam bentuk minyak mentah sehingga harganya relatif murah dan kurang memberikan devisa yang besar bagi negara. Usaha untuk meningkatkan nilai tambah minyak atsiri yaitu dengan mengisolasi komponen-komponen penyusunnya dan kalau memungkinkan diubah menjadi turunannya yang lebih berguna. Salah satu golongan zat aktifnya adalah senyawa turunan sinamat (Finnen, 1987). Sinamaldehyd adalah turunan

sinamat yang merupakan komponen utama minyak kayu manis (Guenther,1990). Struktur kimia sinamaldehyd terdiri dari inti benzena yang tersubstitusi oleh sistem karbonil terkonjugasi. Sinamaldehyd dapat diisolasi dari kayu manis dengan menggunakan pelarut natrium bisulfit. Sinamaldehyd dapat dipisahkan dari minyak kayu manis dengan cara penambahan natrium bisulfit, menurut reaksi seperti gambar 2.2.



Gambar 2.2 Reaksi isolasi sinamaldehyd (Ngadiwiyana dkk, 2004)

Senyawa hasil adisi bisulfit merupakan garam yang mudah dipisahkan dari sistem campuran. Reaksi adisi ini bersifat dapat balik sehingga untuk mendapatkan aldehyd kembali dapat dilakukan dengan penambahan asam. Sinamaldehyd yang dihasilkan diisolasi dengan ekstraksi pelarut menggunakan pelarut eter, kemudian dicuci dengan akuades sampai netral. Selanjutnya dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrous. Pelarut eter dihilangkan menggunakan *rotary evaporator* (Ngadiwiyana dkk, 2004).

2.3. Kaliks[4]resorsinarena

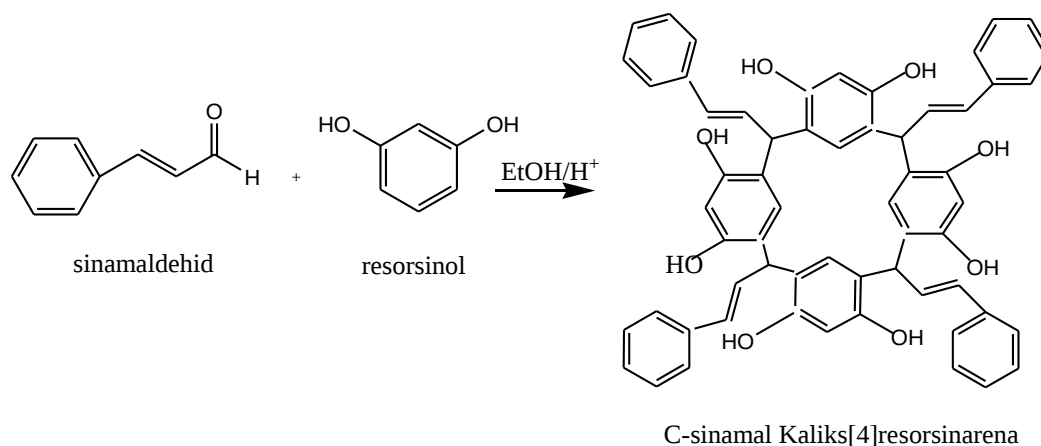
Kaliksarena adalah senyawa oligomer siklis yang tersusun dari satuan-satuan cincin aromatis yang dihubungkan oleh suatu jembatan metilena dan mempunyai geometri berongga (Anwar dkk, 2016). Senyawa ini memiliki geometri molekul yang unik, yaitu berongga pada bagian pusatnya dan dapat berbentuk seperti mangkuk atau keranjang sehingga dapat digunakan dalam

sistem host-guest (inang-tamu) melalui pembentukan kompleks, baik dengan ion maupun molekul (Sarjono dkk, 2012).

Struktur kaliksarena berbentuk rongga silindris dan tajam, dimana sisi rongga yang lebar pada bagian atas dan sisi rongga yang sempit pada bagian bawah. Kaliksarena dapat diderivatisasi dalam hal ukuran rongga dan gugus fungsi untuk menghasilkan senyawa yang secara analitis selektif membentuk kompleks (Hamilton, 2003). Struktur kaliksarena yang banyak diderivatisasi adalah kaliks[4]arena, kaliks[6]arena, dan kaliks[8]arena. Dengan ukuran rongga berturut-turut adalah 0,8 Å, 2,0 – 2,9 Å , dan 4,5 Å (Gutsche, 1989).

Berbagai penelitian menggambarkan fungsi kaliks[4]resorsinarena sebagai molekul host (inang) bagi berbagai guest (tamu), baik berupa kation, anion, atau molekul. Kelompok kaliks[4]resorsinarena telah digunakan untuk berbagai hal, di antaranya sebagai aditif pada elektroforesis kapiler, membran cair, ekstraksi pelarut, sensor kimia, dan fasa diam kolom *high performance liquid chromatography* (HPLC). Akan tetapi, penggunaan kaliks[4]resorsinarena sebagai ekstraktor fasa padat dari kation logam berat masih sangat terbatas (Sarjono dkk., 2012).

Reaksi sinamaldehid dan resorsinol dapat menghasilkan C-sinamal kaliks[4]resorsinarena (CSKR) seperti gambar 2.3. CSKR mempunyai duabelas residu benzena, delapan gugus hidroksil, dan empat gugus alkenil. Keberadaan pasangan elektron bebas pada gugus hidroksil, elektron π pada residu aromatis dan ikatan rangkap diperkirakan akan mempunyai afinitas khusus terhadap kation logam berat (Sarjono dkk., 2008).



Gambar 2.3 Reaksi sintesis C-sinamal kaliks[4]resorsinarena
(Sarjono dkk. 2008)

2.4. Ekstraksi Fasa Padat

Ekstraksi fasa padat (*solid phase extraction*) merupakan salah satu teknik pemekatan melalui proses sorpsi (adsorpsi-desorpsi) yang sampai saat ini masih dikembangkan. Teknik prakonsentrasi ini dapat digunakan untuk meningkatkan konsentrasi ion logam berat dalam sampel sistem perairan sehingga berada pada kisaran yang dapat terdeteksi dengan metode analisis yang lazim. Teknik ini mempunyai keunggulan jika dibandingkan dengan teknik lain, terutama karena biayanya kecil dan bahan adsorben yang digunakan biasanya dapat digunakan ulang/*reusable* (Sulastri, 2010).

Ekstraksi fasa padat didasarkan pada pemisahan antara fasa cair (sampel) dengan fasa padat (sistem pendukung) dimana terjadi gaya intramolekul antara fasa yang mempengaruhi retensi dengan fasa yang mempengaruhi elusi. Saat ini, sorben ekstraksi fasa padat telah tersedia secara luas sesuai dengan kebutuhan analisis (Muchtaridi dkk, 2015). Pada teknik ini, adsorben yang digunakan pada

umumnya adalah bahan yang memiliki sisi aktif pada permukaan serta mempunyai luas permukaan sentuh besar (Sulastri, 2010).

Berdasarkan sorben yang digunakan, teknik SPE dapat digolongkan sebagai berikut (Ashraf, 2013):

a. Fasa Normal (Normal-Phase SPE)

Pada tipe fasa normal, umumnya fasa diam tersusun dari gugus fungsional polar dari senyawa silika yang terikat dengan karbon berantai pendek. Fasa diam akan menyerap molekul polar yang dapat dikumpulkan dengan pelarut yang lebih polar.

b. Fasa Balik (Reserved- Phase SPE)

Fasa diam pada fasa balik diturunkan dari senyawa hidrokarbon berantai panjang. Senyawa yang kurang polar dipertahankan karena adanya interaksi hidrofobik. Analit dapat dielusi menggunakan pelarut dengan polaritas rendah.

c. Pertukaran Ion (Ion-Exchange SPE)

Teknik ini mampu memisahkan analit berdasarkan interaksi elektrostatik dalam fasa diam. Untuk mengelusi analit, fasa diam dicuci dengan larutan penyangga yang menetralkan muatan analit atau fasa diam. Pada saat muatan dinetralkan, interaksi elektrostatik akan berhenti sehingga analit dapat dielusi.

Solid phase extraction (SPE) merupakan salah satu metode preparasi yang dapat digunakan untuk pemekatan konsentrasi analit dalam suatu sampel (Rohyami, 2013). Pemekatan konsentrasi analit terjadi melalui proses adsorpsi-desorpsi. Secara umum mekanisme dalam ekstraksi fasa padat didasarkan pada

gaya van der Waals (interaksi non-polar), ikatan hidrogen, gaya dipol-dipol (interaksi polar) dan interaksi kation-anion (interaksi ionik) (Zwir, 2006).

Satuan penting yang dipakai untuk karakterisasi fasa padat adalah kapasitas dan selektivitas. Kapasitas dinyatakan sebagai massa isolat yang tertahan setiap gram fasa padat sebagai adsorben. Selektivitas adalah kemampuan sorben untuk memisahkan antara isolat dengan komponen lain yang disebut matriks. Aplikasi ekstraksi fasa padat sangat luas, antara lain untuk preparasi sampel dalam rangka analisis senyawa obat baru, analisis metabolit dalam berbagai *body liquid* seperti darah, serum dan urine, dan untuk memisahkan ion logam . Proses ekstraksi fasa padat ion logam dilakukan dengan mengadsorpsi ion logam melalui sistem alir dan kemudian dielusi dengan eluen tertentu (Van Home, 1985).

2.5 Logam Timbal

Timbal atau dalam kesehariannya lebih dikenal dengan nama timah hitam, dalam bahasa ilmiahnya dinamakan *Plumbum*, logam ini disimbolkan dengan Pb. Logam ini termasuk ke dalam kelompok logam-logam golongan IV-A pada tabel periodik unsur kimia. Mempunyai nomor atom 82 dengan bobot atau berat atom 207,2. Timbal bersifat lembek dengan titik leleh 327⁰C (Palar, 2004). Timbal merupakan logam mengkilat/berkilau ketika baru dipotong, tetapi segera menjadi buram ketika terjadi kontak dengan udara terbuka. Hal ini karena terjadi pembentukan lapisan timbal-oksida atau timbal karbonat yang melapisi secara kuat, sehingga dapat mencegah terjadinya reaksi lebih lanjut. Karena sifat ini,

timbal sering dipakai, misalnya sebagai bingkai-bingkai kaca berwarna yang dibentuk sebagai lukisan pada suatu jendela kaca (Sugiyarto, 2010).

Logam timbal atau Pb mempunyai sifat-sifat yang khusus seperti:

1. Merupakan logam yang lunak, sehingga dapat dipotong dengan menggunakan pisau atau dengan tangan dan dapat dibentuk dengan mudah.
2. Merupakan logam yang tahan terhadap peristiwa korosi atau karat, sehingga logam timbal sering digunakan sebagai bahan *coating*.
3. Mempunyai titik lebur rendah, hanya 327,5°C
4. Kerapatan yang lebih besar dibandingkan dengan logam-logam biasa, kecuali emas dan merkuri.
5. Merupakan penghantar listrik yang tidak baik (Palar, 2004).

Timbal adalah logam lunak kebiruan atau kelabu keperakan yang lazim terdapat dalam kandungan sulfit yang tercampur mineral-mineral lain, terutama seng dan tembaga. Timbal merupakan logam yang amat beracun yang pada dasarnya tidak dapat dimusnahkan serta tidak terurai menjadi zat lain dan bila berakumulasi dalam tanah relatif lama. Oleh karena itu, apabila timbal yang terlepas ke lingkungan akan menjadi ancaman bagi makhluk hidup (Sunu, 2001).

Timbal adalah sebuah unsur yang biasanya ditemukan di dalam batu - batuan, tanah, tumbuhan dan hewan. Timbal 95% bersifat anorganik dan pada umumnya dalam bentuk garam anorganik yang umumnya kurang larut dalam air. Selebihnya berbentuk timbal organik. Timbal organik ditemukan dalam bentuk senyawa *Tetra Ethyl Lead* (TEL) dan *Tetra Methyl Lead* (TML). Jenis senyawa ini hampir tidak larut dalam air, namun dapat dengan mudah larut dalam pelarut

organik misalnya dalam lipid. Waktu keberadaan timbal dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti arus angin dan curah hujan.

Timbal banyak dimanfaatkan oleh manusia seperti sebagai bahan pembuat baterai, produk logam (logam lembaran, solder, dan pipa), perlengkapan medis (penangkal radiasi dan alat bedah), cat, keramik, peralatan kegiatan ilmiah/praktek (papan sirkuit/CB untuk komputer) untuk campuran minyak bahan-bahan untuk meningkatkan nilai oktan. Konsentrasi timbal di lingkungan tergantung pada tingkat aktivitas manusia, misalnya di daerah industri, di jalan raya, dan tempat pembuangan sampah. Karena timbal banyak ditemukan di berbagai lingkungan maka timbal dapat memasuki tubuh melalui udara, air minum, makanan yang dimakan dan tanah pertanian. Daya racun timbal yang akut pada perairan alami menyebabkan kerusakan hebat pada ginjal, sistem reproduksi, hati dan otak, serta sistem syaraf sentral, dan bisa menyebabkan kematian (Achmad, 2004).

Bentuk kimia senyawa Pb yang masuk ke dalam tubuh melalui makanan akan mengendap pada jaringan tubuh, dan sisanya akan terbuang bersama bahan sisa metabolisme. Sekali masuk ke dalam tubuh timbal didistribusikan terutama ke 3 (tiga) komponen yaitu darah, jaringan lunak (ginjal, sum-sum tulang, liver, otak), jaringan dengan mineral (tulang dan gigi). Tubuh menimbun timbal selama seumur hidup dan secara normal mengeluarkannya secara lambat. Efek yang ditimbulkan adalah gangguan syaraf, sel darah, gangguan metabolisme vitamin D dan kalsium sebagai unsur pembentuk tulang, gangguan ginjal secara kronis, dapat menembus plasenta sehingga menghambat pertumbuhan (Palar, 2004).

Timbal (Pb) mempunyai arti penting dalam dunia kesehatan bukan karena penggunaan terapinya, melainkan lebih disebabkan karena sifat toksisitasnya. Absorpsi timbal di dalam tubuh sangat lambat, sehingga terjadi akumulasi dan menjadi dasar keracunan yang progresif. Senyawa timbal dapat memberikan efek racun terhadap banyak fungsi organ yang terdapat didalam tubuh. Efek racun yang dihasilkan dapat menyebabkan kerusakan sistem syaraf, saluran pencernaan, dan ginjal (Prodjosantoso, 2011).

2.6 Logam Kadmium

Menurut Palar (2004), Cd merupakan logam berat yang termasuk dalam unsur transisi (golongan II B) dan memiliki titik lebur 321 °C. Kadmium adalah logam lunak berwarna putih keperakan menyerupai aluminium, sebagai elektrode positif yang baik dan kuat serta sebagian besar bervalensi 2. Logam ini memiliki nomor atom 48, bobot atom 112 g/mol, titik didih 765 °C, densitas 8,65 g/cm³, dan energi ionisasi 207 kkal. Logam ini mempunyai sifat tahan panas serta tahan terhadap korosi.

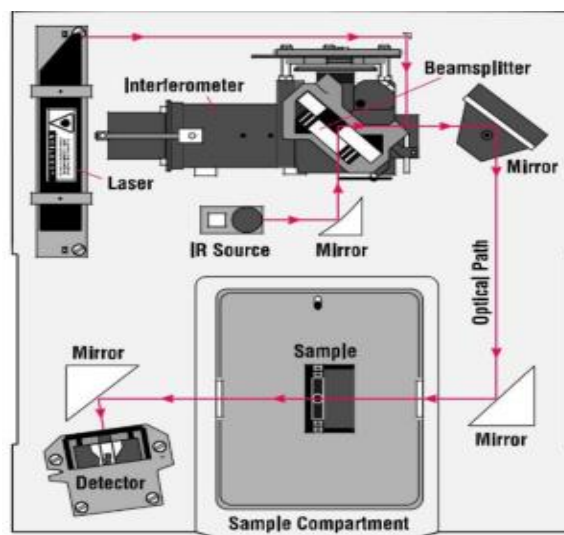
Eksplorasi Cd merupakan produksi sampingan dari peristiwa peleburan dan pemurnian bijih-bijih Zn. Seng (Zn) merupakan sumber utama dari logam Cd, sehingga produksi Cd sangat dipengaruhi Zn. Logam Cd belum diketahui perannya bagi manusia dan makhluk hidup lainnya. Kadmium bersifat kumulatif dan sangat toksik bagi manusia karena dapat mengakibatkan gangguan fungsi ginjal serta merusak lingkungan perairan (Effendi, 2003).

Logam Cd bergabung bersama Pb dan Hg sebagai tiga besar logam berat yang memiliki tingkat bahaya tertinggi pada kesehatan manusia. Konsentrasi

maksimum Cd yang dapat ditoleransi oleh organisme laut sebesar 43 ppb. Kadmium dalam air laut berbentuk senyawa klorida (CdCl_2), sedangkan dalam air tawar berbentuk karbonat (Achmad, 2004).

2.7 FTIR (Fourier Transform InfraRed)

Spektroskopi inframerah adalah teknik yang didasarkan pada vibrasi atom suatu molekul (Stuart, 2004). Dalam spektroskopi inframerah, radiasi Inframerah dilewatkan pada sampel. Beberapa radiasi inframerah diserap oleh sampel dan beberapa di antaranya dilewatkan (ditransmisikan). Skema peralatan FTIR dapat dilihat pada gambar 2.4.



Gambar 2.4 Skema Peralatan FTIR (Nicolet, 2001)

Spektrum yang dihasilkan mewakili penyerapan dan transmisi molekuler, yang menghasilkan sidik jari molekuler sampel. Seperti sidik jari, tidak ada dua struktur molekul khas yang menghasilkan spektrum inframerah yang sama. Hal ini membuat spektroskopi inframerah bermanfaat untuk beberapa jenis analisis. Spektroskopi inframerah umum digunakan untuk analisis gugus fungsi suatu sampel.

Proses instrumental yang umum pada FTIR diuraikan sebagai berikut.

1. Sumber : Energi inframerah dipancarkan dari sumber *black-body* yang bercahaya. Sinar ini melewati aperture yang mengontrol jumlah energi yang masuk pada sampel.
2. Interferometer : Sinar memasuki interferometer dimana "pengkodean spektral" terjadi. Sinyal interferogram yang dihasilkan kemudian keluar dari interferometer.
3. Sampel : Sinar memasuki kompartemen sampel dimana sinar ditransmisikan melalui permukaan sampel atau dipantulkan dari permukaan sampel, tergantung pada jenis analisis yang dilakukan. Di sinilah frekuensi energi tertentu yang merupakan karakteristik khas sampel diserap.
4. Detektor : Sinar akhirnya menuju ke detektor untuk pengukuran akhir. Detektor yang digunakan dirancang khusus untuk mengukur sinyal interferogram khusus.
5. Komputer : Sinyal yang diukur didigitalkan dan dikirim ke komputer tempat transformasi Fourier berlangsung. Spektrum inframerah akhir kemudian dipresentasikan kepada pengguna untuk interpretasi dan manipulasi lebih lanjut (Nicolet, 2001).

Penggunaan spektroskopi inframerah memberikan informasi tentang gugus fungsi yang terdapat pada senyawa uji. Beberapa vibrasi gugus fungsi pada spektrum inframerah ditampilkan pada tabel 2.1 berikut.

Tabel 2.1 Daftar beberapa frekuensi vibrasi gugus fungsi pada spektrum inframerah (Sastrohamidjojo, 1992).

Gugus fungsi	Daerah Serapan (cm^{-1})
OH (lebar)	3650-320
COOH	1700-1725
C=C (lemah)	1820-1640
C=C Aromatik	1520-1600
C-O (kuat)	1300-900
C-H Alifatik	3000-2840
Metil, Etil	1450-1375, 1465
C-C lemah	1200-800
C=O lemah	1870-1540
C-OH	1300-100
CH ₂	3020-3080, 675 – 870

2.8 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Spektrofotometri serapan atom merupakan metode analisis unsur secara kuantitatif yang pengukurannya berdasarkan penyerapan cahaya dengan panjang gelombang tertentu oleh atom logam dalam keadaan bebas (Skoog dkk, 1996). Pada spektrofotometri serapan atom, sampel diatomisasi, yaitu sampel diubah menjadi atom bebas yang berada dalam keadaan dasar. Sampel yang telah diatomisasi tersebut akan berubah menjadi fase gas. Sebuah sinar radiasi elektromagnetik kemudian dilewatkan melalui sampel yang telah diuapkan tersebut. Sebagian radiasi akan diserap oleh atom bebas yang ada dalam sampel tersebut (Levinson, 2001).

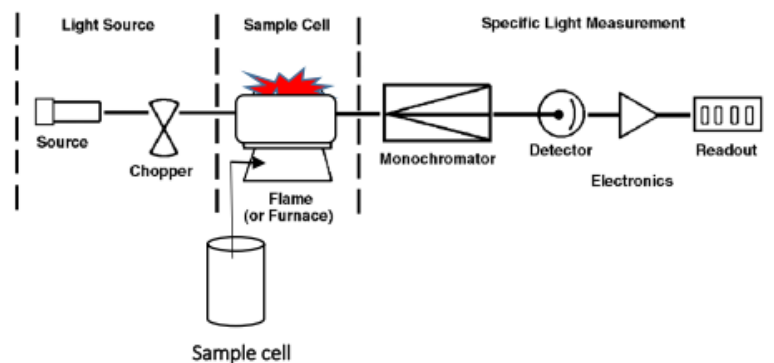
. Hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi diturunkan dari hukum lambert-beer. *Hukum Lambert* menyatakan bahwa bila suatu sumber sinar monokromatik melewati medium transparan, maka intensitas sinar yang diteruskan berkurang dengan bertambahnya ketebalan medium yang mengabsorpsi. Sedangkan *Hukum Beer* menyatakan bahwa intensitas sinar yang diteruskan

berkurang secara eksponensial dengan bertambahnya konsentrasi spesi yang menyerap sinar tersebut. Dari kedua hukum tersebut diperoleh persamaan berikut ini.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Dimana: A = absorbansi, ϵ = absortivitas molar, b = panjang medium, c = konsentrasi atom-atom yang menyerap sinar. Dari persamaan di atas, dapat disimpulkan bahwa absorbansi cahaya berbanding lurus dengan konsentrasi atom (Day, 1989).

Spektrofotometer serapan atom memiliki tiga komponen dasar yaitu sumber cahaya, sel sampel, dan sarana pengukuran cahaya tertentu (Beaty, 1993). Tiga komponen tersebut dapat dilihat pada gambar 2.5.



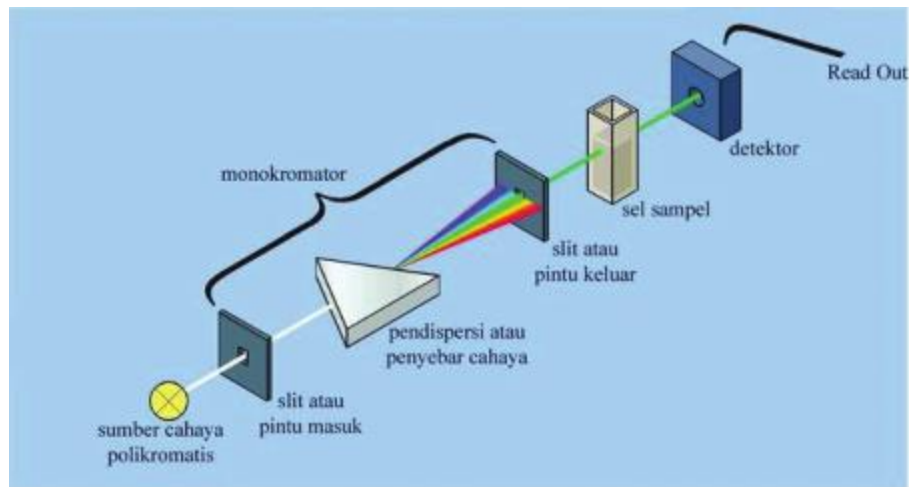
Gambar 2.5 Komponen dari spektrofotometer serapan atom (Beaty ,1993)

2.9 Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri Sinar Tampak (UV-Vis) adalah pengukuran energi cahaya oleh suatu sistem kimia pada panjang gelombang tertentu (Day, 1989). Sinar ultraviolet (UV) mempunyai panjang gelombang antara 200-400 nm, dan sinar tampak (visible) mempunyai panjang gelombang 400-750 nm. Pengukuran spektrofotometri menggunakan alat spektrofotometer yang melibatkan energi

elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis. Interaksi senyawa organik dengan sinar ultraviolet dan sinar tampak dapat digunakan untuk menentukan struktur molekul senyawa organik. Bagian dari molekul yang paling cepat bereaksi dengan sinar tersebut adalah elektron-elektron ikatan dan elektron-elektron nonikatan (elektron bebas). Sinar ultra lembayung dan sinar tampak merupakan energi yang apabila mengenai elektron-elektron tersebut, maka elektron akan tereksitasi dari keadaan dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi, eksitasi elektron-elektron ini, direkam dalam bentuk spektrum yang dinyatakan sebagai panjang gelombang dan absorbansi, sesuai dengan jenis elektron-elektron yang terdapat dalam molekul yang dianalisis. Makin mudah elektron-elektron bereksitasi makin besar panjang gelombang yang diabsorpsi, makin banyak elektron yang bereksitasi makin tinggi absorbansinya (Suhartati, 2017).

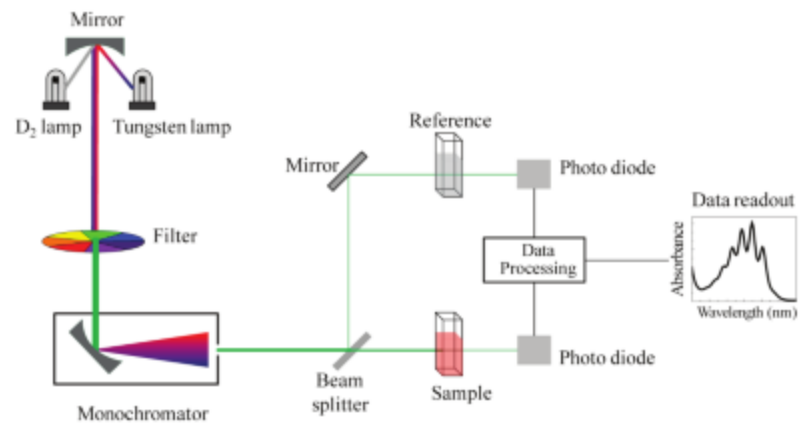
Pada umumnya terdapat dua tipe instrumen spektrofotometer, yaitu *single-beam* dan *double-beam*. *Single-beam* instrumen dapat digunakan untuk kuantitatif dengan mengukur absorbansi pada panjang gelombang tunggal. *Single-beam* instrumen mempunyai beberapa keuntungan yaitu sederhana, harganya murah, dan mengurangi biaya yang ada merupakan keuntungan yang nyata. Beberapa instrumen menghasilkan *single-beam* instrumen untuk pengukuran sinar ultra violet dan sinar tampak. Panjang gelombang paling rendah adalah 190 sampai 210 nm dan paling tinggi adalah 800 sampai 1000 nm (Skoog dkk, 1996). Adapun skema alat Spektrofotometer UV-Vis (*single beam*) dapat dilihat pada gambar 2.6.



Gambar 2.6 Skema alat spektrofotometer UV-Vis (*single beam*) (Skoog dkk, 1996)

Double-beam instrumen dibuat untuk digunakan pada panjang gelombang 190 sampai 750 nm. Double-beam instrumen dimana mempunyai dua sinar yang dibentuk oleh potongan cermin yang berbentuk V yang disebut pemecah sinar. Sinar pertama melewati larutan blanko dan sinar kedua secara serentak melewati sampel (Skoog dkk, 1996).

Sumber sinar polikromatis, untuk sinar UV adalah lampu deuterium, sedangkan sinar Visibel atau sinar tampak adalah lampu wolfram. Monokromator pada spektrometer UV-Vis digunakan lensa prisma dan filter optik. Sel sampel berupa kuvet yang terbuat dari kuarsa atau gelas dengan lebar yang bervariasi. Detektor berupa detektor foto atau detektor panas atau detektor dioda foto, berfungsi menangkap cahaya yang diteruskan dari sampel dan mengubahnya menjadi arus listrik. Skema spektrofotometer UV-Vis (*Double-beam*) dapat dilihat pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Skema spektrofotometer UV-Vis (*Double-beam*)
(Suhartati, 2017)

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

- 1) CSKR disintesis melalui reaksi substitusi elektrofilik sinamaldehid yang diisolasi dari minyak kayu manis dengan resorsinol dalam suasana asam pada suhu 77°C dengan waktu reaksi 2 jam. Sintesis CSKR yang dihasilkan sebanyak 5,225 gram berbentuk padatan yang berwarna kemerahan.
- 2) Kondisi optimum serapan ion logam Pb^{2+} oleh CSKR terjadi pada pH 4, waktu kontak 60 menit, dan konsentrasi 40 ppm dan untuk ion logam Cd^{2+} mencapai kondisi optimum pada pH 3 dengan waktu kontak 120 menit dan konsentrasi 80 ppm.
- 3) Kapasitas serapan maksimum ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} oleh CSKR masing-masing adalah 0.4195 mg/g dan 0.5050 mg/g.
- 4) Metode analisis ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} yang dilakukan telah memenuhi persyaratan dan validasi yang baik yaitu:
 - a. Nilai LOD untuk ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} masing-masing adalah 10.33 mg/L dan 1.51 mg/L ; nilai LOQ secara berturut-turut adalah 34.42 mg/L dan 5 mg/L.
 - b. Nilai RSD yang diperoleh untuk analisis ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} masing-masing sebesar 1,328 % dan 1,446 %.

- c. Nilai rata-rata perolehan kembali (*recovery*) untuk ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} masing-masing adalah 81.35 % dan 84.46%.

5.2 Saran

Dari penelitian yang telah dilakukan disarankan agar melakukan penelitian lebih lanjut menggunakan sampel nyata seperti limbah industri dan menganalisis kation logam berat Pb^{2+} dan Cd^{2+} di perairan menggunakan metode ini.

KEPUSTAKAAN

- Achmad, R. 2004. *Kimia Lingkungan, Edisi I*. Yogyakarta: Andi Offset
- Anwar, C., Jumina., Siswanta, D., Santosa, S. J., Dewi, R. K., and Mardjan, M. I. D. 2016. "Adsorption Study of Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Cr(III) onto Calix[4]resorcinarene Derivative". *Oriental Journal of Chemistry*, 32, 2881-2887.
- Alfond A. Maramis, A. Ign. Kristiyanto dan Soenarto Notosudarmo. 2006. Sebaran Logam Berat dan Hubungannya dengan faktor Fisiko Kimia di Sungai Kreo, Dekat Buangan Air Lindi TPA Jati Barang Kota Semarang, *Akta Kimindso Vol I*.
- Ashraf, G. M., & Sheikh, I. A. 2013. *Advances in protein chemistry*. Foster City, USA: OMICS Group
- Bashyal D, Homagai PL, Ghimire KN. 2010. Removal of Lead from Aqueous Medium Using Xanthate Modified Apple Juice Residue. *Journal of Nepal Chemical Society*. Vol 26:53-60
- Beaty dan Jack D. Kerber. 1993. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*. USA : Perkin-Elmer Corporation
- Day, R.A dan Underwood, A. L. 1989. *Analisis Kimia Kuantitas*. Jakarta : Erlangga.
- Effendi, Hefni. 2003. *Telaah kualitas air bagi pengelolaan sumber daya alam dan lingkungan perairan*. Kanisius.
- Emelda, L., Putri, S. M., & Ginting, S. B. (2013). Pemanfaatan Zeolit Alam Teraktivasi untuk Adsorpsi Logam Cr^{3+} . *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, Vol.2, No.4, 166-172.
- Ensafi, A.A., & Shiraz, A. Z. 2008. On-Line Separation and Preconcentration Of Lead (II) By Solid-Phase Extration Using Activated Carbon Loaded with Xylenol Orange and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of hazardous materials*, 150, 554-559
- Finnen, M.J. 1987. Skin Metabolism by Oxidation and Conjugation, *J. Pharmacol. Skin.*, 1, 130-131
- Guenther, E. 1990. *Minyak Atsiri*. Jilid II, Terjemahan S Ketaren. Jakarta : Universitas Indonesia.
- Gutsche, C.D. 1989. *Calixarene Revisited*, The Royal Society of Chemistry, V.K,