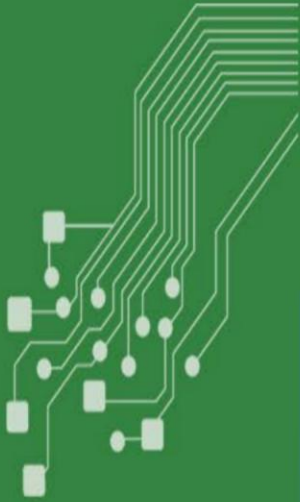


Volume 23
Nomor 1
Januari 2022

Digital Repository Universitas Jember
p-ISSN 1411-318X
e-ISSN 2548-6101

Jurnal Teknologi Lingkungan



PUSAT TEKNOLOGI LINGKUNGAN
ORGANISASI RISET PENGKAJIAN DAN PENERAPAN TEKNOLOGI
BADAN RISET DAN INOVASI NASIONAL



Dengan penuh rasa syukur kehadiran Tuhan Yang Maha Esa, Jurnal Teknologi Lingkungan (JTL) Volume 23 Nomor 1 Tahun 2022 kembali hadir dihadapan pembaca sekalian. JTL terakreditasi SINTA 2, terbit 2 (kali) dalam setahun, memuat hasil penelitian, pengembangan teknologi dan rekayasa dalam bidang lingkungan.

Pada edisi kali ini memuat 15 (lima belas) artikel ilmiah oleh penulis dari berbagai instansi, yaitu laju degradasi beberapa jenis plastik menggunakan ulat hongkong dan ulat jerman (UAD, Yogyakarta), *adaptation of coastal and small island communities on the assessment and application of clean water technology provision* (BRIN), *treatment of mixer truck wash water of a ready-mix concrete batching plant using a low cost modified sand filter* (Universitas Udayana, Bali), karakteristik bahan bakar minyak dari limbah plastik dan aplikasinya pada motor bensin empat langkah (BRIN), studi pendahuluan pemanfaatan *sludge* IPAL industri tekstil sebagai bahan baku briket (ITENAS Bandung), analisis potensi pencemaran air tanah bebas di lereng kaki koluval dan dataran aluvial daerah aliran sungai Pesing (Universitas Amikom, Yogyakarta), pemanfaatan *fly ash* sebagai bahan substitusi parsial semen pada beton memadat sendiri (Unram, Lombok), *analysis of potential GHG emissions from tofu industry and its mitigation in Indonesia* (BRIN), pemanfaatan limbah *spent bleaching earth* (SBE) untuk beton ringan sebagai material konstruksi yang ramah lingkungan (BRIN), pengaruh variasi pH pada penjerapan kation Fe^{3+} , Pb^{2+} menggunakan senyawa 5,11,17,23-tetra-(t-butyl)-25,26,27,28-tetra-Hidroksi-Kaliks[4]arena sebagai adsorben (Universitas Jember), pemantauan kualitas udara ambien di komplek Universitas Pertamina pada masa pandemi COVID-19 (Universitas Pertamina), perancangan sistem lisimeter untuk pengujian biodegradabilitas sampah bioplastik (BRIN), potensi reduksi gas rumah kaca di TPA Kawatuna melalui proyek pemulihan gas metana (IPB), *wetlands delineation with various land covers using SAR Sentinel-1A surface backscatter ratio* (BRIN), serta mikorizoremediasi: asosiasi fungi Mikoriza Arbuskula dalam meningkatkan kemampuan penyerapan logam pada tanaman hiperakumulator di lahan pertambangan (UPH, Tangerang).

Semua artikel tersebut telah melewati proses telaah sesuai standar tata kelola jurnal terakreditasi nasional dan setiap proses terekam di dalam *Open Journal System* JTL. Kami terus menghimbau para peneliti, perekayasa, praktisi dan akademisi di bidang teknologi lingkungan untuk menjadikan JTL sebagai wadah dalam rangka membangun jaringan komunikasi dan penyebarluasan informasi ilmiah.

Penghargaan dan terima kasih yang setinggi-tingginya kami sampaikan kepada para penulis, mitra bebestari, editor dan berbagai pihak atas kontribusinya sehingga JTL Vol. 23 No. 1 Tahun 2022 ini dapat diterbitkan. Semoga terbitan ini dapat menjadi bahan rujukan dan memberikan kontribusi pengetahuan yang bermanfaat.

Kami menyadari bahwa dalam pengelolaan sebuah jurnal ilmiah dibutuhkan integritas dan komitmen yang tinggi, oleh karena itu kami sangat terbuka untuk menerima sumbang saran dan pemikiran bagi perbaikan dan kemajuan JTL kedepan.

Serpong, Januari 2022

Redaksi

Jurnal Teknologi Lingkungan mengucapkan terima kasih dan penghargaan kepada para mitra bebestari yang telah berpartisipasi sebagai penelaah dalam JTL Volume 23, Nomor 1, Januari 2022

Prof. Dr. Ir. Suhendar I. Sachoemar, M.Si.
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Prof. Dr. Titin Handayani, M.Si.
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Prof. Dr. Edwin Aldrian, B.Eng, M.Sc
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Dr. Hanies Ambarsari, B.Sc., M.Appl.Sc.
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Dr. Ir. Agus Sudaryanto, M.Sc.
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Ir. Nusa Idaman Said, M. Eng.
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Dr. Wahyu Purwanta, MT
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Dr. Sri Wahyono, S.Si., M.Si.
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Dr. Arif Dwi Santoso, S.Pi., M.Eng.
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Dr. Albertus Sulaiman, S.Si., M.Si.
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Ir. Heru Sri Naryanto, M. Sc.
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Dr. Agustan, S.T., M.Sc
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Ir. Adi Mulyanto, M.Sc.
Badan Riset dan Inovasi Nasional

Serpong, Januari 2022

Redaksi

DAFTAR ISI

- i Kata Pengantar
- ii Ucapan Terima Kasih
- iii Daftar Isi

001-008	Ichsan Luqmana Indra Putra, Nila Ma'Rufah	Laju Degradasi Beberapa Jenis Plastik Menggunakan Ulat Hongkong (<i>Tenebrio molitor</i> L.) dan Ulat Jerman (<i>Zophobas atratus</i> F.)
009-017	Reba Anindyajati Pratama, Muhammad Hanif	<i>Adaptation of Coastal and Small Island Communities on the Assessment and Application of Clean Water Technology Provision</i>
018-026	Yenni Ciawi, I Putu Gustave Suryantara Pariartha, Ayub Benny Kristianto	<i>Treatment of Mixer Truck Wash Water of a Ready-mix Concrete Batching Plant Using a Low Cost Modified Sand Filter</i>
027-034	Amiral Aziz, Irfan Susanto	Karakteristik Bahan Bakar Minyak dari Limbah Plastik dan Aplikasinya pada Motor Bensin Empat Langkah
035-043	Dini Rahmaulina, Etih Hartati, Dyah Marganingrum	Studi Pendahuluan Pemanfaatan <i>Sludge</i> IPAL Industri Tekstil Sebagai Bahan Baku Briket
044-054	Sadewa Purba Sejati, Aditya Saputra	Analisis Potensi Pencemaran Air Tanah Bebas di Lereng Kaki Koluvial dan Dataran Aluvial Daerah Aliran Sungai Pesing Menggunakan Integrasi Metode GOD dan SIG Berbasis Web
055-061	Ngudiyono, Ni Nyoman Kencanawati, Rizky Prakarsa	Pemanfaatan <i>Fly Ash</i> sebagai Bahan Substitusi Parsial Semen pada Beton Memadat Sendiri
062-070	Ary Mauliva Hada Putri, Joko Waluyo	<i>Analysis of Potential GHG Emissions from Tofu Industry and Its Mitigation in Indonesia</i>
071-076	Agus Mudo Prasetyo, Agung Sumarno	Pemanfaatan Limbah <i>Spent Bleaching Earth</i> (SBE) untuk Beton Ringan sebagai Material Konstruksi yang Ramah Lingkungan
076-083	Busroni, Chairil Anwar, Dwi Siswanta	Pengaruh Variasi pH pada Penjerapan Kation Fe ³⁺ , Pb ²⁺ Menggunakan Senyawa 5,11,17,23-tetra-(t-butil)-25,26,27,28-tetra-Hidroksi-Kaliks[4]arena sebagai Adsorben: Kajian Kapasitas Adsorpsi
084-091	Nurulbaiti Listyendah Zahra, Fikri Abdurrahman Haidar, Yasmin Hanum, Delafany Ramadhanti, Rizki Ramadhan, Ari Rahman, Fatimah Dinan Qonitan, Betanti Ridhosari	Pemantauan Kualitas Udara Ambien di Komplek Universitas Pertamina pada Masa Pandemi COVID-19
092-099	Ayudia Mutiara Fani, Sarkiwan, Feddy Suryanto, Setiyono, Heru Dwi Wahjono, Firman L. Sahwan, Sri Wahyono, Nida Sopiah	Perancangan Sistem Lisimeter untuk Pengujian Biodegradabilitas Sampah Bioplastik
100-109	Nurul Annisa R. Noch, Pini Wijayanti	Potensi Reduksi Gas Rumah Kaca di TPA Kawatuna melalui Proyek Pemulihan Gas Metana
110-117	Budi Heru Santosa, Fiolenta Marpaung	<i>Wetlands Delineation with Various Land Covers Using SAR Sentinel-1A Surface Backscatter Ratio</i>
118-125	Fernando Christofer, Sioratna Puspita Sari, Katrina Sapulette, Melisa Anggayni, Elisabeth Hutagalung, Wahyu Irawati	Mikorizoremediasi: Asosiasi Fungi Mikoriza Arbuskula dalam Meningkatkan Kemampuan Penyerapan Logam pada Tanaman Hiperakumulator di Lahan Pertambangan
	Indeks Kata Kunci	
	Indeks Penulis	



Pengaruh Variasi pH pada Penjerapan Kation Fe^{3+} , Pb^{2+} Menggunakan Senyawa 5,11,17,23-tetra-(t-butyl)-25,26,27,28-tetra-Hidroksi-Kaliks[4]arena sebagai Adsorben: Kajian Kapasitas Adsorpsi

Effect of pH Variations on Adsorption of Fe^{3+} , Pb^{2+} Cations Using 5,11,17,23-tetra-(t-butyl)-25,26,27,28-tetra-Hydroxy-Calix[4]arene Compounds as Adsorbents: Adsorption Capacity Study

BUSRONI^{1*}, CHAIRIL ANWAR², DWI SISWANTA²

¹Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember, Jl. Kalimantan 37, Jember 681752

²Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Jl. Sekip Utara, Yogyakarta 55281

*busroni.fmipa@unej.ac.id

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 August 2021

Accepted 24 January 2021

Published 31 January 2021

Keywords:

TBKA

Batch system

pH variations

Adsorption capacity

ABSTRACT

Efforts to reduce the concentration of heavy metal cations in the environment have become a matter of concern due to their potential impact and widespread pollution in the waters. This study aims to examine the adsorption capacity of Pb(II) and Fe(III) cations using 5,11,17,23-tetra-(t-butyl)-25,26,27,28-tetra-hydroxycalix[4]arene compounds (TBKA) with various pH variations. The synthesis product of TBKA was characterized using FTIR and ¹H-NMR spectroscopy. TBKA has functioned as an adsorbent or pollutant adsorbent for Pb(II) and Fe(III) cation with an immersion system. The results showed that variations in pH affect the adsorption capacity of the adsorbent TBKA on Pb(II) and Fe(III) cations. The adsorption capacity of the adsorbent of TBKA on Pb(II) cations at pH 2; 3; 4; 5; and 6 was 6.32; 2.16; 4.14; 10.52; and 2.88 mg/g, respectively, while the adsorption capacity of TBKA on Fe(III) cations at pH 1.5; 3; 4; 5 and 6 was 8.4; 13.32; 11.6; 14.18; and 6.66 mg/g, respectively.

INFORMASI ARTIKEL

Histori artikel:

Diterima 9 Agustus 2021

Disetujui 24 Januari 2021

Diterbitkan 31 Januari 2021

Kata kunci:

TBKA

Rendam

Variasi pH

Kapasitas adsorpsi

ABSTRAK

Upaya untuk mengurangi konsentrasi kation logam berat di lingkungan telah menjadi perhatian sehubungan dengan dampak yang dapat ditimbulkan dan masih adanya pencemaran logam berat di perairan. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji kapasitas adsorpsi kation Pb(II) dan Fe(III) menggunakan senyawa 5,11,17,23-tetra-(t-butyl)-25,26,27,28-tetra-hidroksikaliks[4]arena (TBKA) dengan berbagai variasi pH. Karakterisasi hasil sintesis TBKA dilakukan dengan menggunakan spektroskopi FTIR dan ¹H-NMR. TBKA difungsikan sebagai adsorben atau penyerap polutan kation Pb(II) dan Fe(III) dengan sistem perendaman. Hasil penelitian menunjukkan bahwa variasi pH berpengaruh terhadap kapasitas adsorpsi daya jerap antara adsorben TBKA terhadap kation Pb(II) dan kation Fe(III). Kapasitas adsorpsi daya jerap antara adsorben TBKA terhadap kation Pb(II) pada pH 2; 3; 4; 5; dan 6 secara berturut turut adalah 6,32; 2,16; 4,14; 10,52; dan 2,88 mg/g, sedangkan kapasitas adsorpsi terhadap daya jerap antara TBKA terhadap kation Fe(III) pada pH 1,5; 3; 4; 5 dan 6 secara berturut turut adalah 8,4; 13,32; 11,6; 14,18; dan 6,66 mg/g.

1. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pencemaran air merupakan konsekuensi dari berkembangnya berbagai industri dan pertambangan, serta masih menjadi salah satu masalah besar yang masih belum terpecahkan sepenuhnya. Pencemaran air dinilai menjadi penyebab memburuknya kesehatan masyarakat di antaranya oleh polutan logam berat seperti timbal (Pb) dan besi (Fe) yang banyak mencemari beberapa wilayah di dunia termasuk Indonesia (Arifin *et al.*, 2012; Riza *et al.*, 2016; Atkins, 1999). Timbal banyak digunakan pada pabrik cat, bahan bakar, industri baterai serta amunisi peluru. Racun oleh timbal sangat berpengaruh pada anak-anak, disebabkan cat banyak digunakan pada rumah tinggal. Jika logam ini berada dalam daerah sampai level enam dapat menyebabkan gangguan membaca (Roundhill, 2004).

Konsentrasi Pb dalam perairan tidak tergantung pada musim, tetapi pada kedalamannya. Ion timbal yang terdapat dalam air dapat masuk ke dalam tubuh ikan dan hewan air lainnya. Umumnya kadar alami Pb dalam air adalah 0,03 µg/mL di air laut dan 0,3 µg/mL di air sungai. Dalam tubuh manusia kation logam Pb bereaksi dengan gugus SH dalam protein, enzim, darah, sehingga reaksi kimia dapat terganggu. Selain itu, Pb dapat mengganti kedudukan kalsium dalam tulang. Pada hewan dan manusia timbal dapat masuk ke dalam tubuh melalui makanan dan minuman yang dikonsumsi serta melalui pernapasan dan penetrasi pada kulit. Di dalam tubuh manusia timbal dapat menghambat aktivitas enzim yang terlibat dalam pembentukan hemoglobin yang dapat menyebabkan penyakit anemia. Timbal memiliki berbagai bilangan oksidasi dua, tetapi di lingkungan perairan timbal biasa ditemukan adalah Pb dengan bilangan oksidasi +2 seperti P(II) dan di lingkungan perairan biasa juga ditemukan dalam bentuk Pb(OH)⁺, Pb(OH)₂ (s), Pb(OH)₄²⁻, Pb(OH)₃⁻¹ (Rosas, 2010).

Keasaman pH larutan sangat memegang peranan terhadap kondisi jumlah ion logam bivalen, termasuk kation Pb(II) yang dapat diadsorpsi (Rosas, 2010). Besi atau Ferrum (Fe) adalah logam berwarna putih keperakan, liat, dan dapat dibentuk. Logam ini di alam didapat sebagai *hematite*. Di dalam air minum zat besi menimbulkan warna kuning, rasa, pengendapan pada dinding pipa, pertumbuhan bakteri besi, dan kekeruhan. Besi dibutuhkan tubuh dalam pembentukan hemoglobin. Mineral besi sebagai promosi karsinogenesis kulit dapat dibagi menjadi tiga tahapan: inisiasi, promosi, dan perkembangan. Promosi karsinogenesis kulit tikus dapat dibagi lagi menjadi dua secara operasional dan mekanistik langkah unik yaitu promosi tumor stadium I dan stadium II (Bhasin *et al.*, 2002). Mineral besi jumlahnya paling melimpah dalam tubuh dan elemen penting dalam sebagian besar sistem biologis. Tetapi zat besi beracun bagi sel secara berlebihan jumlahnya. Keracunan besi akut sering terjadi dan berpotensi mematikan pada binatang seperti anjing, kucing dan banyak hewan lainnya. Besi juga merupakan penyebab utama keracunan yang tidak disengaja kematian pada anak di bawah umur enam tahun (Albretsen, 2006). Banyaknya zat besi di dalam tubuh dikendalikan pada fase absorpsi. Tubuh manusia tidak dapat mengekskresikan zat besi. Karenanya manusia yang sering mendapatkan transfusi darah warna kulitnya menjadi hitam karena akumulasi adanya zat besi.

Sekalipun zat besi diperlukan oleh tubuh, tetapi dalam dosis besar dapat menyebabkan kerusakan pada dinding usus. Kematian sering kali disebabkan oleh rusaknya dinding usus ini (Salgado *et al.*, 2013).

Kajian adsorpsi kation logam Fe(III) pada sistem *aqueous* telah dilakukan menggunakan zeolit, di mana penentuan adsorpsi kation logam Fe³⁺ dilakukan pada daerah pH antara 1 sampai dengan 6 (Salgado *et al.*, 2013). Dua logam berat yang paling umum dijumpai sebagai kontaminan adalah timbal (Pb) dalam bentuk Pb(II) dan terkonsentrasi akibat berbagai kegiatan manusia. Timbal secara umum dapat mengganggu berbagai aktivitas fisiologi dan metabolisme sel pada tumbuhan, hewan, dan manusia dengan mempercepat pembentukan spesi (zat yang memiliki oksigen reaktif dan dengan menghambat kerja logam bivalen dan monovalen lain di dalam tubuh (Flora *et al.*, 2012). Sintesa senyawa 5-alil-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]arena telah dilaporkan sebelumnya melalui pembentukan senyawa 25-aliloksi-26, 28-dihidrosikaliks[4]arena dan diaplikasikan untuk adsorpsi Pb(II), Cd(II), dan Cr(III) pada sistem berair (Handayani *et al.*, 2012). Salah satu kelompok senyawa yang telah menjadi fokus utama dalam pengembangan adsorben adalah senyawa-senyawa turunan kaliks[4]arena dan beberapa turunan kaliks[4]arena telah digunakan sebagai adsorben logam berat telah menunjukkan adsorpsi yang cukup baik seperti *p*-(amino)butoksi-kaliks[4]arena (Firdaus, 2007), kaliks[4]azakrown (Akkus *et al.*, 2009), dan oktaetoksikaliks[4]arena (Ngurah *et al.*, 2014) pada berbagai logam berat.

Modifikasi senyawa kaliks[4]arena tidak hanya terbatas pada penambahan gugus fungsi, tetapi juga preparasinya menjadi polimer (Prabawati *et al.*, 2011; Prabawati *et al.*, 2012), komposit (Solangi *et al.*, 2009), material *hybrid* (Tabakci *et al.*, 2007). Senyawa *p*-(amino)butoksikaliks[4]arena telah dapat disintesis dengan mereaksikan *p*-(tert-butil)kaliks[4]arena melalui tiga tahapan yaitu reaksi eterifikasi, reaksi ipso, dan reaksi reduksi dan diaplikasikan sebagai ekstrak kation logam Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ (Firdaus, 2007).

Metode adsorpsi telah terbukti efektif untuk mengurangi konsentrasi logam di perairan seperti yang telah dilaporkan oleh beberapa penelitian (Utomo, 2012), di antaranya dengan menggunakan berbagai adsorben polimer propilkaliks[4]arena dan telah dapat digunakan untuk mengadsorpsi kation logam Pb(II) (Utomo, 2007). Lebih lanjut, adsorben poli-tetra-*p*-propeniltetrahidrosikaliks[4]arene dapat mengadsorpsi kation Cd dengan baik (Kusumaningsih *et al.*, 2011). Sementara itu, adsorben tetrakis-thiometil-*c*-4-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena mempunyai kemampuan daya jerap terhadap Pb(II) dan Cd(II) dengan kapasitas penyerapan Pb(II) ditemukan lebih tinggi daripada Cd(II) dan proses adsorpsi sangat dipengaruhi oleh keasaman larutan yang digunakan (Utomo, 2007). Pada penelitian ini, proses adsorpsi Pb dan Cd, masing-masing serapan optimum terjadi pada pH=5 (Kusumaningsih *et al.*, 2012; Deligöz & Erdem, 2000). Penelitian lain terhadap penyerapan kation Pb(II) menggunakan tiga jenis adsorben yaitu kaliks[4]resorsinarena (1), kitosan (2) dan hibrid (3) memperoleh kapasitas adsorpsi yang berbeda terhadap kation Pb(II) di mana kaliks(4)resorsinarena (1) > kitosan (2) > hibrid (3) (Siswanta *et al.*, 2016).

Dalam kajian mekanisme adsorpsi digunakan pendekatan model kinetika reaksi orde kesatu, pseudo orde kesatu dan pseudo orde kedua, seperti pada resorsinarena yang mengikuti reaksi pseudo orde kedua Ho dan McKay (Pearson, 1963). Beberapa adsorben telah menjelaskan tentang kapasitas adsorpsi untuk logam berat seperti kation logam Hg(II), Cr(III), Cd(II) menggunakan kitosan, kapasitas adsorpsi kation logam Pb(II), Cd(II) menggunakan zeolit dan Pb(II), Hg(II), Cr(III) menggunakan limbah (Pearson & Jon, 1966). Namun demikian, dibutuhkan metode khusus untuk menghilangkan ion Pb(II) dari air limbah karena konsentrasinya yang relatif kecil. Beberapa metode yang telah dikembangkan untuk mengurangi kandungan ion Pb(II) dalam air limbah adalah pengendapan kimia, penukar ion (*ion-exchange*), adsorpsi (menggunakan berbagai material organik, anorganik, dan biomassa), filtrasi membran (ultrafiltrasi, osmosis balik, nanofiltrasi, dan elektrodialisis), koagulasi/flokulasi, flotasi, elektrokoagulasi, bioremediasi, dan ekstraksi cairan superkritis (Chaturvedi & Dave, 2012). Sayangnya, sebagian besar metode (metode yang digunakan) ini relatif mahal, memiliki efisiensi rendah, atau sulit diaplikasikan untuk logam berat berkonsentrasi rendah sehingga masih memerlukan pengembangan dan modifikasi metodenya.

1.2 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari kemampuan senyawa 5,11,17,23-tetra-(t-butyl)-25,26,27,28-tetra-hidroksikaliks[4]arena (TBKA) sebagai adsorben untuk mengurangi tingkat pencemaran kation logam Pb(II), Fe(III) dengan metode rendam dan mengkaji kapasitas adsorpsi kation logam Pb(II), Fe(III) menggunakan senyawa TBKA dengan variasi pH.

2. METODE

2.1 Bahan dan Alat

Bahan senyawa 5,11,17,23-tetra-(t-Butil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arene (TBKA) merupakan hasil sintesis dari penelitian terdahulu (Gutsche & Iqbal, 2005), sedangkan bahan kimia yang digunakan dari E-Merck tanpa perlakuan khusus. Untuk peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi FTIR Shimadzu-PRESTIGE 21 SPEKTROMETER dengan KBr, Elektrotermal, H-NMR merek AGILENT Varian 400 MHz, dan AAS Buck Scientific.

2.2 Langkah Kerja

2.2.1 Sintesis senyawa 5,11,17,23-tetra-(t-butyl)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (TBKA)

Identifikasi struktur dilakukan dengan menggunakan Spektroskopi FTIR SHIMADZU PRESTIGE 21 dan NMR AGILENT Varian ¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃. Pembuatan senyawa TBKA rekristalisasi (Busroni *et al.*, 2017) menggunakan campuran kloroform dan metanol, rendemen 46,07%, padatan putih, titik leleh 342–345 °C, FTIR (KBr/cm⁻¹), V_{OH} 3.232,70 cm⁻¹, V_{C=C} 3.055,24 cm⁻¹ dan 1.604,77 cm⁻¹, V_{CH₂} 1.458,18 cm⁻¹, V_{CH₃} 1.365,6 cm⁻¹. Spektro ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃). δ 4,3848: δ 4,3805 dan δ 3,4124; δ 3,4816 (d, 8H, ArCH₂Ar, J=13 Hz dan J=14 Hz), δ 7,1757 (s,7H,ArH), δ 7,0483

(s,1H,ArH), δ 10,3367(s,4H,OH), δ 1,2523(s,36H,C(CH₃)₃), δ 1,5555(s, 2H, proton H₂O).

2.2.2 Preparasi larutan kation logam

a. Preparasi larutan kation Pb²⁺

Digunakan serbuk Pb(NO₃)₂·4H₂O yang dikeringkan terlebih dahulu pada suhu 110 °C selama 60 menit untuk membuat larutan Pb(II) 100 mg/L, kemudian dimasukkan dalam desikator hingga mencapai suhu kamar. Larutan induk Pb(II) 100 mg/L dibuat dengan cara melarutkan 0,195 g timbal nitrat {Pb(NO₃)₂·4H₂O} ke dalam 300 mL larutan 1% (v/v) HNO₃ pada labu 1.000 mL. Selanjutnya ditambahkan larutan 1% (v/v) HNO₃ sampai tanda batas pada ukuran labu 1.000 mL.

b. Preparasi larutan kation Fe(III)

Digunakan serbuk FeCl₃·6 H₂O untuk membuat larutan Fe(III) 100 mg/L, yaitu dengan cara melarutkan 0,30 g kristal serbuk FeCl₃·6H₂O ke dalam labu 1.000 mL. Selanjutnya ditambahkan kembali aquadimneral sampai tanda batas (1.000 mL).

2.2.3 Adsorpsi Pb(II) dan Fe(III) oleh adsorben TBKA

a. Preparasi keasaman terhadap adsorpsi kation logam Pb(II) dengan adsorben TBKA

Sedikit adsorben 5 mg TBKA ditambahkan ke dalam 10 mL larutan kation logam Pb(II) 5 ppm. Variasi pH dilakukan pada nilai pH 2, 3, 4, 5, dan 6. Penentuan pH larutan dilakukan dengan menambahkan asam nitrat 3% dan NaOH 3%. Campuran tersebut kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama 3 jam. Percobaan tanpa menggunakan adsorben (blanko) juga dilakukan dengan kondisi yang sama. Penyaringan dilakukan untuk memisahkan adsorben dari larutan. Larutan yang diperoleh ditentukan konsentrasinya dengan spektrometer serapan atom (SSA). Jumlah kation logam yang teradsorpsi dihitung dari perbedaan konsentrasi logam sebelum dan sesudah pengadukan. Nilai pH dengan jumlah kation logam Pb(II) teradsorpsi (mmol) per masa adsorben (mg) tertinggi menjadi nilai pH optimum dan digunakan untuk variasi selanjutnya.

b. Preparasi keasaman terhadap adsorpsi kation logam Fe(III) dengan adsorben TBKA

Sedikit adsorben 5 mg TBKA ditambahkan ke dalam 10 mL larutan kation logam Fe(III) 5 ppm. Variasi pH dilakukan pada nilai pH 1,5; 3; 4; 5, dan 6. Pengaturan pH larutan dilakukan dengan menambahkan asam nitrat 3% dan NaOH 3%. Campuran tersebut kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama 3 jam. Percobaan tanpa menggunakan adsorben (blanko) juga dilakukan dengan kondisi yang sama. Penyaringan dilakukan untuk memisahkan adsorben dari larutan. Larutan yang diperoleh ditentukan konsentrasinya dengan spektrometer serapan atom (SSA). Jumlah kation

logam yang teradsorpsi dihitung dari perbedaan konsentrasi logam sebelum dan sesudah pengadukan. Nilai pH dengan jumlah kation logam Fe(III) teradsorpsi (mmol) per masa adsorben (mg) tertinggi menjadi nilai pH optimum dan digunakan untuk variasi selanjutnya.

2.2.4 Pengaruh Keasaman pH larutan

- a. Larutan sampel kation Pb^{2+} dengan konsentrasi 5 ppm atau 5 mg/gram sebanyak 10 mL dengan masing-masing pH (2; 3; 4; 5; 6) dimasukkan ke dalam botol ukuran 15 mL yang telah diisi 10 mg adsorben TBKA. Selain itu, juga dimasukkan 10 mL larutan sampel pada masing-masing pH ke dalam botol ukuran 15 mL yang tidak diisi adsorben TBKA yang digunakan sebagai larutan blanko. Semua larutan diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik selama tiga jam. Kemudian larutan disaring menggunakan kertas saring dan filtrat dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan atom (SSA).
- b. Larutan sampel kation Fe^{3+} dengan konsentrasi 5 ppm atau 5 mg/gram sebanyak 10 mL dengan masing-masing pH (1,5; 3; 4; 5; 6) dimasukkan ke dalam botol ukuran 15 mL yang telah diisi 10 mg adsorben TBKA. Kemudian juga dimasukkan 10 mL larutan sampel pada masing-masing pH ke dalam botol ukuran 15 mL yang tidak diisi adsorben TBKA dan digunakan sebagai larutan blanko. Semua larutan diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik selama tiga jam. Kemudian larutan disaring menggunakan kertas saring dan filtrat dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan atom (SSA).

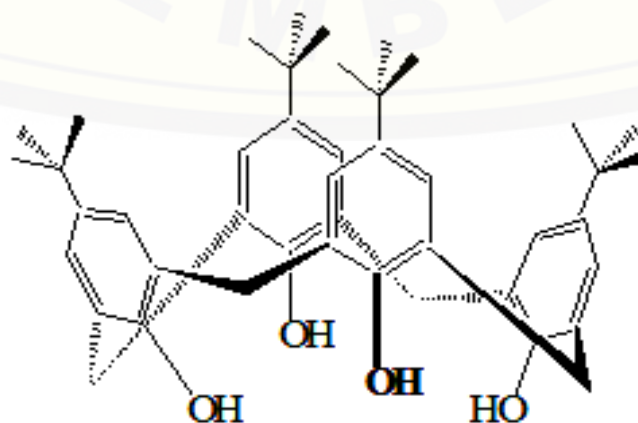
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Sintesis senyawa 5,11,17,23-tetra(t-Butil)-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]arena (TBKA)

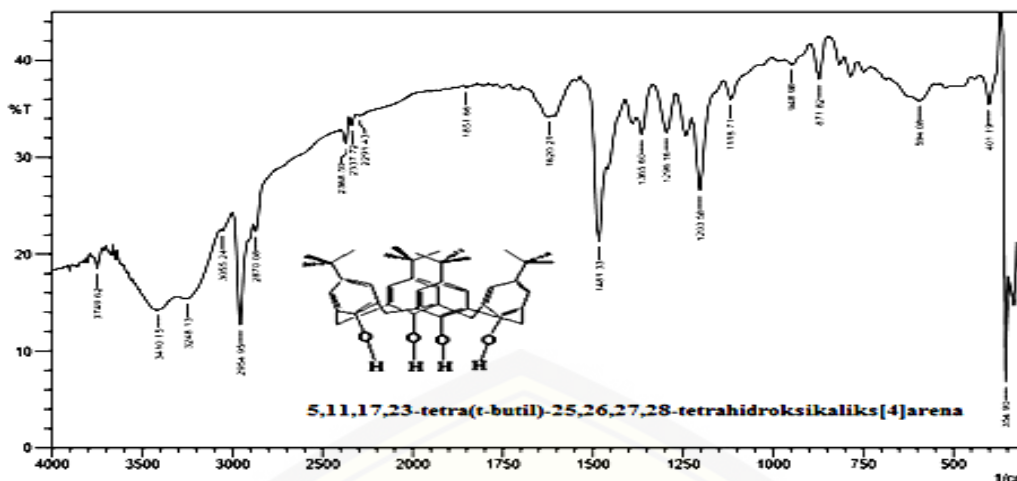
Pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa 1 yaitu sintesis senyawa p-tert-butilikaliks[4]arena (TBKA) (Busroni *et*

al., 2017) yaitu sintesis dengan menggunakan bahan dasar p-tert-butilfenol dan formaldehida dan sedikit air dalam suasana basa (NaOH) melalui reaksi kondensasi siklis. Senyawa hasil sintesis yang diperoleh berupa kristal putih mengkilat (rendemen 46,07%), titik leleh 340 sampai dengan 343 °C. Gambar 1 menunjukkan struktur dari p-tert-butilikaliks[4]arena (TBKA).

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya bahwa senyawa TBKA disintesis menggunakan bahan dasar p-tert-butilfenol dan formaldehida serta NaOH dengan sedikit air melalui reaksi kondensasi melalui dua tahapan reaksi yaitu pembentukan senyawa dasar di mana pada keadaan ini senyawaan masih merupakan produk oligomer siklis atau oktamer siklis (Busroni, 2017). Hasil penelitian ini kondisi percobaan menggunakan pelarut difenil eter yaitu refluks pada suhu penangas pasir sekitar 250 °C selama 2 jam, pada tahap akhir campuran reaksi didinginkan dan campuran ditambahkan etil asetat agar terbentuk padatan. Produk sintesis dilakukan analisis dengan spektrofotometer IR dan diperoleh spektrum serapan, seperti Gambar 2. Spektrum IR memperlihatkan daerah *fingerprint* serapan lebar pada 3.232 cm^{-1} menunjukkan daerah serapan yang berasal dari vibrasi rentangan O-H. Pada daerah serapan 30.554 cm^{-1} adalah daerah serapan milik vibrasi rentangan C-H tidak jenuh dan untuk lebih meyakinkan kebenarannya sebagai daerah serapan aromatik yang muncul pada daerah serapan gugus aromatik di mana serapannya muncul pada 1.605 cm^{-1} . Daerah serapan pada 2.870, dan 2.955 cm^{-1} adalah daerah vibrasi rentangan C-H jenuh. Pita serapan ini sesuai dengan daerah serapan vibrasi pada 1.458 cm^{-1} . dari gugus metilen $-CH_2-$ dan pada daerah serapan 1.366 cm^{-1} . berasal dari serapan vibrasi gugus metil $-CH_3$. Daerah serapan pada 1.204 cm^{-1} adalah rentangan vibrasi CO eter. Berdasarkan hasil interpretasi spektrum IR Gambar 2 bahwa spektrum IR tersebut dapat diindikasikan memiliki beberapa gugus fungsi yaitu gugus OH, aromatik, metilen (jembatan metilen), metil, dan C-O dan Spektra senyawa TBKA dikarakterisasi menggunakan ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$). δ 4,3848; δ 4,3805 dan δ 3,4124; δ 3,4816 (d, 8H, $ArCH_2Ar$, $J=13$ Hz dan $J=14$ Hz), δ 7,1757 (s,7H,ArH), δ 7,0483 (s,1H,ArH), δ 10,3367(s,4H,OH), δ 1,2523(s,36H, $C(CH_3)_3$), δ 1,5555(s, 2H, proton H_2O).



Gambar 1. Struktur p-tert-butilikaliks[4]arena (TBKA) (Busroni, 2017)



Gambar 2. Spektrum IR: 5,11,17,23-tetra(tert-butyl)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (TBKA) (Busroni, 2017)

3.2 Pengaruh Keasaman pH

Pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi kation Pb(II) terhadap TBKA (Tabel 1) dilakukan dengan memvariasikan pH awal dari larutan kation logam pada kisaran pH 2–6 untuk kation Pb(II). Adapun parameter lain seperti konsentrasi dan waktu dibuat konstan. Konsentrasi ion Pb(II) dianalisis menggunakan SSA sedangkan pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi kation Fe(III) terhadap TBKA (Tabel 2) dilakukan dengan memvariasikan pH awal dari larutan kation logam pada kisaran pH 1,5–6 untuk kation Pb(II). Adapun parameter lain seperti konsentrasi dan waktu dibuat konstan. Konsentrasi kation Pb(II) dianalisis menggunakan SSA. Kemampuan TBKA dalam mengadsorpsi ion logam sangat dipengaruhi oleh nilai pH larutan. pH larutan dalam sistem adsorpsi memiliki peranan dalam menentukan

karakteristik permukaan adsorben. Dalam hal ini, gugus hidroksil pada TBKA merupakan asam lemah Bronsted-Lowry dengan pK_a untuk deprotonasi pertama sebesar 4,11 (Araki *et al.*, 1990), namun dapat pula berperan sebagai basa Lewis karena memiliki elektron bebas yang dapat disumbangkan ke suatu asam Lewis. Dengan kata lain, pada keadaan $pH < pK_a$, ke-satu gugus hidroksil pada TBKA dapat terprotonasi menghasilkan permukaan adsorben yang bermuatan positif (Jumina *et al.*, 2007; Handayani *et al.*, 2011; Handayani *et al.*, 2012) dan adsorpsi ion logam akan menurun karena sama-sama memiliki muatan positif. Sebaliknya, jika $pH > pK_a$, satu atau lebih gugus hidroksi dapat mengalami deprotonasi menghasilkan permukaan adsorben yang bermuatan negatif sehingga meningkatkan interaksi dengan kation logam yang bermuatan positif.

Tabel 1. Pengaruh keasaman terhadap kapasitas adsorpsi kation Pb(II) – TBKA

pH	Co (g/L)	Ca (mg/L)	C _{teradsorp} (mg/L)	C _{teradsorp/BA(Pb)} (mmol/g)x10 ⁻²	% adsorp	Kapasitas adsorpsi (mg/g)
2	7,68	4,52	3,16	1,52	41,14	6,32
3	6,94	5,86	1,08	0,52	15,56	2,16
4	7,68	5,61	2,07	0,99	26,95	4,14
5	7,68	2,42	5,26	2,54	68,49	10,52
6	7,36	5,96	1,4	0,67	19,02	2,88

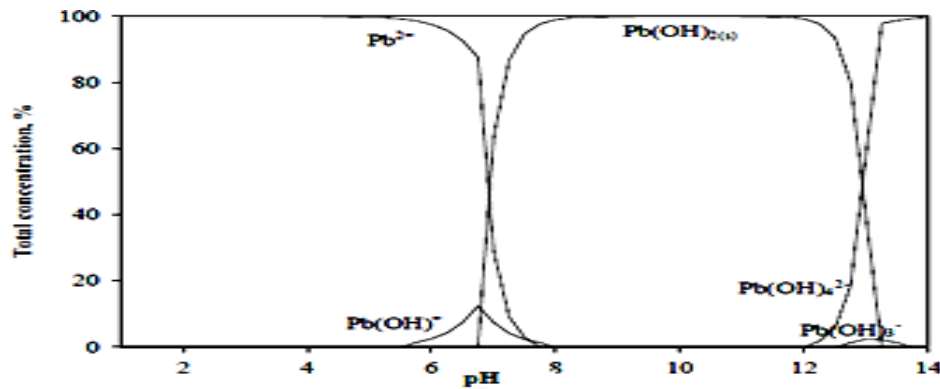
Catatan:

Co = konsentrasi mula-mula; Ca = konsentrasi yang teradsorpsi; v = volume sampel; W = berat adsorben

$$\text{Kapasitas adsorpsi} = \frac{((Co - Ca) \times V)}{W}$$

Pada pH rendah atau suasana asam, larutan mengandung kation H⁺ dalam jumlah besar sehingga terjadi protonasi pada gugus hidroksil (pada TBKA) dan gugus karbonil (pada TBKA) sebagai gugus aktif pengikat kation logam. Spesies TBKA terprotonasi ini memiliki kerapatan elektron yang rendah sehingga menurunkan kemampuan TBKA untuk mengikat kation logam. Muatan positif pada gugus hidroksil terprotonasi pada TBKA (Gambar 1) bahkan mengakibatkan efek tolakan dengan kation logam sehingga harga adsorpsi menjadi rendah. Kenaikan nilai pH hingga

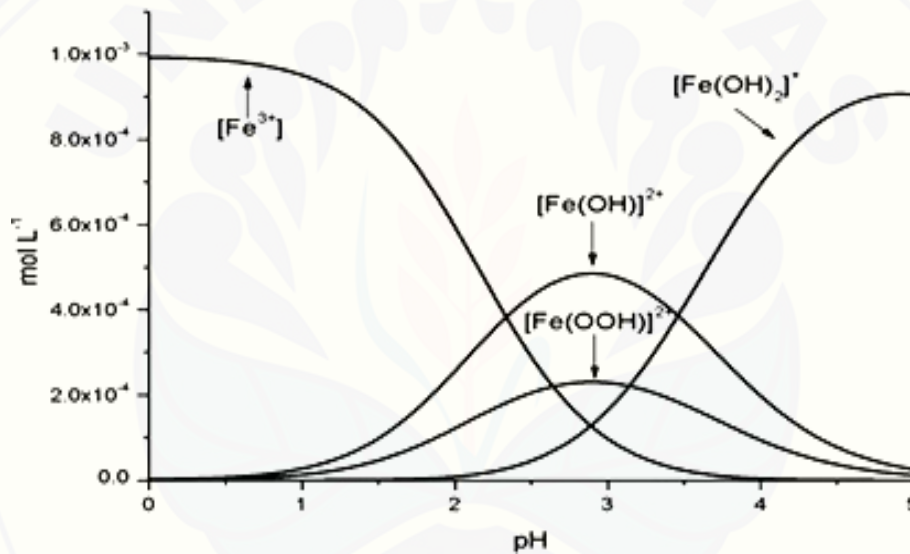
titik tertentu dapat menaikkan adsorpsi kation logam karena mengurangi inaktivasi gugus aktif oleh kation H⁺. Namun, pada pH yang lebih tinggi, sebagian besar kation Pb(II) terhidrolisis dan terkoagulasi akibat pembentukan berbagai spesies hidroksida (PbOH⁺/Pb(OH)₂/ Pb(OH)₃⁻ sehingga adsorpsinya menjadi lebih rendah (Bhasin *et al.*, 2002). Bentuk kation logam Pb(II) pada berbagai kondisi pH larutan juga memiliki spesies yang berbeda (Rosas, 2010), seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 3.



Gambar 3. Grafik total konsentrasi spesies ion Pb terhadap pH

Pada Gambar 3 terlihat bahwa spesies Pb^{2+} memiliki total konsentrasi atau jumlah maksimal (100%) pada daerah pH larutan antara pH 1–6 dan pH di atas pH=6. Oleh karena itu kondisi spesies Pb^{2+} di dalam air, maka dalam penelitian ini dilakukan adsorpsi pada daerah pH dengan rentang pH 2 sampai dengan 6 di mana berdasarkan hasil kajian referensi bahwa pada daerah pH 2 sampai dengan 6, spesies Pb^{2+}

berada dalam jumlah 100% (Bhasin *et al.*, 2002). Penelitian lain juga telah melakukan kajian adsorpsi kation logam Fe(III) pada sistem *aqueous* menggunakan zeolit, di mana penentuan adsorpsi kation logam Fe^{3+} dilakukan pada daerah pH antara 1 sampai dengan 6 seperti pada Gambar 4 (Salgado *et al.*, 2013).



Gambar 4. Grafik total konsentrasi spesies ion Fe terhadap pH

Pada Gambar 4 terlihat bahwa spesies Fe^{3+} memiliki konsentrasi total atau jumlah maksimal (100%) pada daerah pH larutan antara pH 1 sampai dengan 4 dan pH di atas pH=5. Oleh karena itu kondisi spesies Fe^{3+} di dalam air, maka dalam

penelitian ini dilakukan adsorpsi pada daerah pH dengan rentang pH 1 sampai dengan 4 di mana berdasarkan hasil penelitian terdahulu maka pada daerah pH 1 sampai dengan 4, spesies Fe^{3+} berada dalam jumlah 100% (Salgado *et al.*, 2013).

Tabel 2. Pengaruh keasaman terhadap kapasitas adsorpsi kation Fe(II) – TBKA

pH	Co (g/L)	Ca (mg/L)	C _{teradsorp} (mg/L)	C _{teradsorp/BA(Fe)} (mmol/g)x10 ⁻²	% adsorp	Kapasitas adsorpsi (mg/g)
1,5	7,73	3,53	4,25	7,53	54,33	8,4
3	9,33	2,67	6,66	11,92	71,38	13,32
4	8,2	2,4	5,8	10,38	70,73	11,6
5	8,2	1,11	7,09	12,69	86,46	14,18
6	7,53	4,2	3,33	5,96	44,22	6,66

Catatan:

Co = konsentrasi mula-mula; Ca = konsentrasi yang teradsorpsi; v = volume sampel; W = berat adsorben

$$\text{Kapasitas adsorpsi} = \frac{(Co - Ca) \times v}{w}$$

Dengan demikian proses adsorpsi kation Pb(II) dan Fe(III) dapat digolongkan sebagai adsorpsi secara kimia. Hasil ini sejalan dengan hipotesis sebelumnya yang menyatakan bahwa interaksi Pb(II) dan Fe(III) dengan TBKA dapat dipandang sebagai proses adsorpsi kimia (Busroni *et al.*, 2017). Hal ini karena adsorben TBKA memiliki situs-situs aktif berupa gugus hidroksil (-OH) yang dapat berinteraksi dengan kation Pb(II) dan Fe(III). Berdasarkan Tabel 1 dan Tabel 2 terlihat bahwa harga kapasitas adsorpsi maksimum Pb(II) dan Fe(III) menggunakan konsep HSAB. Pb(II) merupakan asam menengah dan Fe(III) merupakan asam keras karena mempunyai jari-jari lebih kecil dan muatan besar. Pada konsep HSAB (Pearson, 1963; Pearson & John, 1966), asam lunak akan berikatan dengan basa lunak, sedangkan asam keras akan berikatan dengan basa keras. Situs aktif pada adsorben adalah gugus hidroksil yang merupakan basa keras, sehingga gugus OH akan lebih stabil berikatan dengan Fe(III) yang merupakan asam keras juga (Pearson, 1963; Pearson & John, 1966).

4. KESIMPULAN

Kajian kapasitas adsorpsi kation Pb(II) dan Fe(III) menggunakan senyawa 5,11,17,23-tetra-(t-butyl)-25,26,27,28-tetra-hidroksikaliks[4]arena (TBKA) yang difungsikan sebagai adsorben dengan sistem perendaman telah dilakukan. Proses adsorpsi dengan variasi keasaman pH larutan menunjukkan bahwa variasi pH berpengaruh terhadap kapasitas adsorpsi kation Pb(II) dan kation Fe(III). Kapasitas adsorpsi kation Pb(II) pada pH 2; 3; 4; 5; 6 secara berturut turut adalah 6,32; 2,16; 4,14; 10,52; dan 2,88 mg/g dan kapasitas adsorpsi kation Fe(III) pada pH 1,5; 3; 4; 5 dan 6 dan secara berturut turut adalah 8,4; 13,32; 11,6; 14,18; dan 6,66 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. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63(12), 3480–3485.

Arifin, Z., Puspitasari, R., & Miazaki, N. (2012). Heavy metal contaminations in Indonesian coastal marine ecosystems: A historical perspective. *Coastal Marine Science*, 5(1), 227–233.

Atkins. P.W. (1999). *Kimia Fisika*, Jilid II, Edisi Keempat. Jakarta: Penerbit Erlangga.

Babel, S., & Kurniawan, T.A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, B97, 219–243.

Bhasin, G., Kauser, H., & Athar, M. (2002). Iron augments stage-I and stage-II tumor promotion in murine skin. *Cancer Letters*, 183, 113–122.

Busroni. (2013). Synthesis and characterization of mono(carboxy methoxy)-tert.butylcalix[4]arenes via in direct alkylation. Article was presented at the 2nd International Conference of The Indonesian Chemical Society 2013 (ICICS), Universitas Islam Indonesia, Yogyakarta.

Busroni. (2017). Sintesis turunan senyawa p-tert.butylkaliks[4]arena dan penggunaannya untuk penjerap kation logam Pb(II) dan Fe(III). Disertasi Doktor Pascasarjana, Universitas Gadjah Mada.

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. *International Journal of Advanced Research*, 5(9), 574–580.

Chaturvedi, S., & Dave, P.N. (2012). Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*, 303, 1–11.

Deligöz H., & Erdem E. (2000). Solvent extractions of Fe³⁺ cation by diazo-coupling calix[4]arenes. *Turkish Journal of Chemistry*, 24, 157–163.

Flora, G., Gupta, D., & Tiwari, A. (2012). Toxicity of lead: a review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology*, 5(2), 47–58.

Firdaus. (2007). Sintesis turunan amina, amida, asam aminoasetat, dan ester etil aminoasetat kaliks[4]arena dan penggunaannya sebagai ekstraktan ion logam berat Cr³⁺, Cd²⁺, dan Pb²⁺. Disertasi Doktor, Pascasarjana Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

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. *Jurnal 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. *Indonesian Journal of Chemistry*, 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. *Indonesian Journal of Chemistry*, 11(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. *International 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. *Advanced Materials Research*, 1043, 81–84.
- 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. *Indonesian Journal of Chemistry*, 11(1), 37–42.
- Prabawati, 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, *Indonesian Journal of Chemistry*, 12(1), 28–34.
- Pearson, R.G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of The American Chemical Society*, 85, 3533–3539.
- Pearson, R.G. & Jon S. (1966). Application of the principle of hard and soft acids and bases to organic chemistry, *Journal of The American Chemical Society*, 89(8), 1827–1836.
- 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. *Research Journal of Marine Sciences*, 4(1), 1–4.
- Roundhill, D. M. (2004). Strategies for the removal of toxic metal from soils and waters. *Journal of Chemical Education*, 81 (2), 275–282.
- Rosas, C. C. (2010). Synthesis and application of manganese dioxide coated magnetite for removal of metal ions from aqueous solutions. *Dissertation Doctor*.
- Salgado, P., Melin, V., Contreas, D., Moreno, Y., & Mansilla, H.D. (2013). Fenton reaction driven by iron ligands. *Journal of Chilean Chemical Society*, 58(54), Concepcion.
- 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 Pb²⁺ from aqueous environment. *Analytica Chimica Acta.*, 638, 146–153.
- 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.
- 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. *Journal of Hazardous Materials*, 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, *Indonesian Journal of Chemistry*, 12(1), 49–56.