

SINTESIS *Cu(II)-IMPRINTED POLYMERS* UNTUK EKSTRAKSI FASA PADAT DAN PRAKONSENTRASI ION TEMBAGA(II) DENGAN LIGAN PENGKHELAT *4-(2-PYRIDYLAZO) RECORCINOL*

LINGGA RIZAL HARERA, TETY SUDIARTI,* DAN MEYLIANA WULANDARI.

Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Sunan Gunung Djati Bandung, Jl. A.H. Nasution No. 105 Cipadung, Bandung 40614

* email korespondensi: s_tety70@yahoo.com

ABSTRAK. Kontaminasi logam berat pada lingkungan perairan merupakan masalah besar dunia saat ini. Logam berat tidak dapat diurai atau dimusnahkan dan merupakan zat pencemar kimiawi. *Cu(II)* adalah logam berat yang bersifat racun jika masuk kedalam tubuh. Metode analisis *Cu(II)* sudah banyak dikembangkan salah satunya dengan teknik injeksi alir. Metode analisis ini memiliki waktu analisis yang singkat namun menggunakan pelarut yang mahal, faktor prakonsentrasi yang rendah, dan memiliki selektivitas yang rendah pula untuk ion *Cu(II)*. Oleh karena itu, untuk meningkatkan selektivitas dilakukan pengembangan metode ekstraksi fasa padat menggunakan polimer pengkelat yaitu *Ion Imprinted polymer (IIPs)*. Pada penelitian ini, *Cu-IP* berhasil disintesis melalui polimerisasi *thermal* menggunakan asam salisilat dan formaldehida dengan ligan pengkelat *4-(2-pyridylazo)recorcinol* dengan pemanasan selama 10 jam pada temperatur 50°C , menggunakan *HCl* sebagai katalis. Perbandingan stoikiometri kompleks biner *Cu(II):PAR* dibuat dengan perbandingan mol 1:1 yang dihitung dengan metode *job*. Kapasitas adsorpsi maksimum teramati pada konsentrasi 10 ppm dengan pH 6 dan waktu kontak 80 menit. IIP digunakan untuk prakonsentrasi adsorpsi dan desorpsi dengan persen perolehan kembali sebesar 97,09 % untuk IIP dan 53,11 % untuk NIP. Faktor prakonsentrasi yang diperoleh pada sampel lingkungan sebesar 1,85. Dengan hasil percobaan tersebut *Cu-IP* terbukti sebagai polymer fungsional dengan selektivitas dan regenerasi tinggi.

Kata Kunci : *Cu(II)-Imprinted Polymers*, *4-(2-pyridylazo)recorcinol*, ekstraksi fasa padat, prakonsentrasi.

1. Pendahuluan

Laju pertumbuhan penduduk dan perkembangan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi (IPTEK) yang semakin pesat di

beberapa kota besar di Indonesia menimbulkan masalah kesehatan masyarakat karena lingkungan yang tercemar. Polusi limbah rumah tangga dan perkembangan IPTEK memicu perluasan industri yang banyak menghasilkan limbah yang dibuang tanpa pengolahan yang baik.

Limbah yang dihasilkan tanpa disadari akan menimbulkan kerusakan pada lingkungan salah satunya adalah pencemaran air. Pencemaran air adalah peristiwa masuknya zat, energi, unsur, atau komponen lainnya kedalam air sehingga menyebabkan kualitas air terganggu. Indikator yang digunakan untuk mendeteksi pencemaran air adalah kandungan logam berat didalamnya. Kontaminasi logam berat pada lingkungan perairan merupakan masalah besar dunia saat ini. Logam berat tidak dapat diurai atau dimusnahkan dan merupakan zat pencemar kimiawi yang termasuk dalam kelompok Bahan Beracun dan Berbahaya (B3) serta mendapat prioritas utama dalam pencegahan dan pengendalian pencemaran air. Logam-logam ini dalam sumber air cenderung terdapat dalam kadar yang sangat rendah namun dapat terakumulasi dalam sedimen dan biota air [1]. Logam-logam berat tersebut diantaranya adalah kadmium (Cd), Kobalt (Co), Tembaga (Cu), Raksa (Hg), dan Timbal (Pb). Sifat beracun dan berbahaya dari logam berat ditunjukkan oleh sifat fisik dan kimia bahan baik dari segi kuantitas maupun kuantitasnya. pencemaran lingkungan antara lain disebabkan oleh limbah yang dihasilkan oleh industri-industri maupun produk yang dihasilkannya.

Salah satu pencemaran yang berbahaya adalah pencemaran logam Tembaga (Cu)^[2].

Tembaga (Cu) adalah sebuah nutrisi yang penting untuk seluruh tumbuhan dan hewan. Pada hewan termasuk manusia banyak ditemukan ion tembaga dalam aliran darah, sebagai kofaktor pada berbagai macam enzim. Logam Berat Cu walaupun bersifat esensial bagi seluruh makhluk hidup namun akan menjadi racun jika terakumulasi dalam jumlah besar di dalam tubuh. Tembaga mempunyai bilangan oksidasi +1 dan +2, akan tetapi yang jumlahnya melimpah adalah Cu dengan bilangan oksidasi +2 atau Cu(II), karena Cu(I) di air mengalami disproporsionasi membentuk sebagai senyawa yang tidak larut^[3]. Dengan demikian Cu yang stabil adalah Cu(II). Cu(II) dalam jumlah kecil diperlukan oleh tubuh untuk pembentukan sel-sel darah merah, tetapi dalam jumlah besar dapat menyebabkan rasa yang tidak enak pada lidah. Kadar Cu maksimum yang diperbolehkan adalah 0,05-1.5 ppm^[4]. Oleh karena itu, perlu dikembangkan suatu metode penentuan kadar tembaga di perairan dalam jumlah renik.

Metode umum untuk analisis Cu(II) adalah metode spektrofotometri serapan atom^[5]. Selain itu dikembangkan Metode ekstraksi fasa padat (*solid phase extraction*) untuk meretensi logam menggunakan adsorben padat. Teknik *Solid Phase Extraction* (SPE) juga dikenal sebagai ekstraksi padat-cair adalah teknik pemisahan yang digunakan untuk menghapus analit dari campuran. Pelarut pada metode ini menggunakan pelarut polar-polar, agak polar atau non polar atau penyangga dari unsur senyawa yang sesuai dengan sampel yang berfungsi untuk menyeimbangkan *cartridge*. Metode ini memiliki prakonsentrasi yang tinggi, waktu analisis singkat dan nilai perolehan kembali yang tinggi^[6]. Metode lain yaitu teknik injeksi alir (*flow injection analysis*) juga dikembangkan untuk analisis kadar Cu(II). Metode ini memiliki waktu analisis yang singkat namun menggunakan pelarut yang mahal dan faktor prakonsentrasi yang rendah.

Untuk mengatasi kelemahan metode diatas kemudian mulai dikembangkan metode *Ion Imprinted polymers* (IIPs) dengan polimerisasi asam salisilat dan formaldehida yang dinilai memiliki selektivitas yang lebih tinggi dari metode sebelumnya.

Metode *Ion Imprinted polymers* (IIPs) memiliki kelebihan yaitu adanya selektivitas yang tinggi dan preparasinya mudah. Metode pencetak ion menghasilkan cetakan ion logam yang terikat dalam polimer, selanjutnya dilepas dari matriks polimer menghasilkan cetakan yang selektif terhadap ion yang dicetak^[7]. IIPs telah diaplikasikan dalam berbagai macam analisis seperti prakonsentrasi, pemisahan dan pemurnian karena selektivitasnya yang tinggi. Hal itu disebabkan karena adanya *Memory effect* dari suatu polimer terhadap interaksi ion logam dengan ligan spesifik, geometri koordinasi, bilangan koordinasi, muatan dan juga ukuran ion logam^[8].

Cu-Imprinted polymer (Cu-IIPs) disiapkan dengan mengekstraksi logam Cu dari larutan kompleks binernya menggunakan 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol (PAR) yang memiliki selektivitas yang tinggi untuk mengekstraksi Cu(II) dari larutannya. Monomer yang digunakan adalah asam salisilat yang mampu menghasilkan polimer tahan panas dan formaldehid sebagai pengikat silangnya, koordinasinya kuat dan stabilitasnya baik untuk ion Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ dan Pb²⁺^[9]. Asam salisilat berupa kristal tidak berwarna, bersifat stabil, mudah terbakar, pereduksi dan pengoksidasi kuat, sedikit larut dalam air, sebaliknya mudah larut dalam pelarut organik polar seperti etanol^[10]. Formaldehid dipilih karena senyawa ini merupakan pengikat silang yang baik yang digunakan dalam sintesis kopolimer seperti fenol-formaldehida dan asam salisilat-formaldehida.

Beberapa parameter yang mungkin dapat mempengaruhi keberhasilan analisis dan prakonsentrasi Cu(II) dalam penelitian ini seperti pengaruh pH, waktu kontak, kapasitas adsorpsi, adsorpsi dan desorpsi dan pengaruh

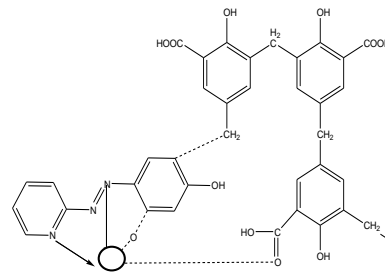
matriks sampel akan diidentifikasi melalui prosedur ekstraksi fasa padat menggunakan asam salisilat dan formaldehida sebagai polimer dan ligan 4-(2-*Pyridylazo*) *Resorcinol* (PAR) sebagai pengkhelat.

2. Teori

Ion imprinted polymers atau polimer pencetak ion bertujuan untuk mendapatkan absorben yang selektif terhadap ion logam yang diinginkan. Selektivitas yang tinggi dari polimer-polimer pencetak ion (IIPs) disebabkan adanya efek memori dari suatu polimer terhadap interaksi ion logam dengan ligan spesifik, geometri koordinasi, bilangan koordinasi ion logam, muatan dan juga ukuran ion logam tersebut [7]. Penyusunan IIPs melibatkan kompleksasi ion sasaran (*template*) dengan monomer fungsional atau dikenal dengan ligan atau substrat dan diikuti polimerisasi dengan pengikat silang yang dapat mengikat monomer fungsional dengan kompleks biner ion yang akan dicetak. Setelah terjadi polimerisasi, dilakukan pencucian dengan pelarut yang cocok untuk melepaskan ion logam dari polimer. ketika ion logam keluar dari polimer, efek memori yang ada pada *Imprinted polymers* terbentuk, akan selektif terhadap bentuk, ukuran dan fungsi ion yang masuk kedalamnya^[11].

Metode *Ion-Imprinted Polymers* (IIPs) bertujuan untuk mendapatkan adsorben yang selektif terhadap ion logam yang diinginkan. Teknik ini dapat meningkatkan selektivitas karena ion logam berperan sebagai cetakan yang terbentuk dari polimer yang akan mencetak ion logam tersebut. Metode IIPs menghasilkan cetakan ion logam yang selektif terhadap ion yang dicetak. Selain itu metode pencetakan ini penyiapannya mudah, relatif murah, dan senyawanya stabil pada suhu kamar untuk waktu yang cukup lama. Metode polimer pencetak ion sangat meyakinkan dalam prakonsentrasi ekstraksi fasa-padat karena dapat digunakan pada konsentrasi analit yang

rendah atau untuk pemisahan ion yang berikatan pada matriks kompleks [12]



Gambar 1 Struktur molekul Cu-IP

3. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas standar laboratorium kimia, digunakan pula beberapa peralatan lainnya yaitu: anak stirrer, *hot plate*, alat *refluks*, thermometer, dan pH meter. Analisis pada tahapan sintesis menggunakan spektrometri *infra red transformasi Fourier* (FTIR). Penentuan analisis kadar ion logam Cu^{2+} dilakukan dengan spektrofotometer serapan atom (SSA). Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini memiliki derajat kemurnian *pro analisis* (p.a). adapun bahan-bahan yang di gunakan adalah 4-(2-*pyridylazo*)*resorcinol* (PAR), asam salisilat, formaldehida 37%, EDTA, HCl, Cu(II)asetat, aqua dm dan larutan buffer untuk pH 4-7 digunakan $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$.

4. Metode Penelitian

Pada penelitian ini mula-mula disintesis Cu(II)- *imprinted polymers* (Cu-IP) melalui polimerisasi termal asam salisilat dan formaldehida dengan adanya logam Cu(II) 4-(2-*pyridylazo*)*resorcinol* (PAR) dengan pemanasan selama 10 jam pada temperatur 50 ± 1 °C dan HCl 2 M sebagai katalis. Untuk melepas ion Cu(II) partikel polimer ini direaksikan dengan larutan EDTA. Untuk sintesis NIP dilakukan langkah yang sama dengan IIP hanya saja tidak melibatkan Cu-Asetat. Hasil sintesis IIP sebelum dan setelah didesorpsi oleh EDTA dan NIP kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk di dalamnya.

Cu(II)—*Imprinted Polymer* hasil sintesis, dianalisis kemampuannya untuk dapat meretensi ion Logam *Cu(II)*. Analisis ini menggunakan metode Batch. IIP dan NIP dikontakkan dengan larutan *Cu(II)* kemudian ditentukan pH optimum, waktu kontak optimum, kapasitas adsorpsi. Instrumen yang digunakan untuk analisis ini adalah dengan spektrofotometer AAS dengan panjang gelombang 324,73 nm untuk serapan *Cu(II)*. Hasil analisis ini kemudian akan digunakan dalam penelitian selanjutnya. Penentuan pH optimum dengan metode *batch* dilakukan dengan cara melarutkan 0,1 gram IIP dengan larutan *Cu(II)* standar 1 ppm selama 2 jam dengan variasi pH 4, 5, 6, dan 7. Hasilnya kemudian diukur absorbansinya lalu dihitung kapasitas absorpsi pada variasi pH yang berbeda.

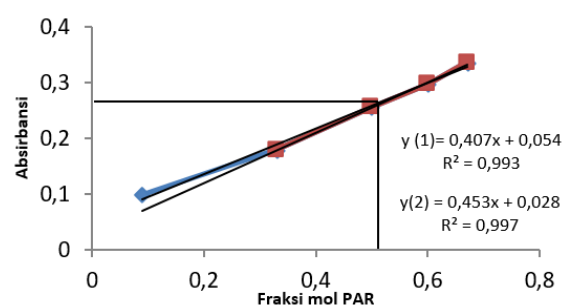
5. Hasil dan Diskusi

Sintesis *Ion Imprinted polymers* diawali dengan pembentukan kompleks biner antara logam dan ligan pengkelat. Pada penelitian ini ion *Cu(II)* yang digunakan berasal dari senyawa *Cu(II)*asetat yang merupakan padatan berwarna hijau tua. Sedangkan untuk ligan pengkelat digunakan senyawa *4-(2-pyridylazo)resorcinol* (PAR) yang merupakan senyawa berwarna oranye. Hasil sintesis berupa kompleks biner *Cu(II)*-PAR.

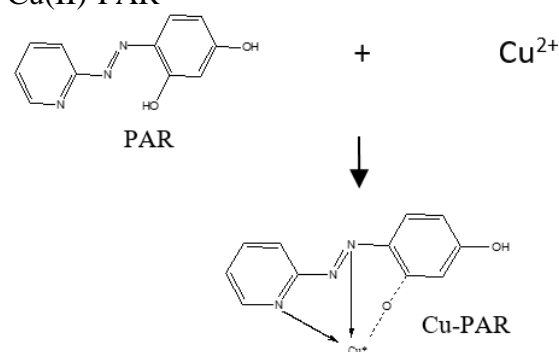
Pembentukan kompleks biner *Cu(II)*-PAR dilakukan menggunakan metode *job* untuk meramalkan stoikiometri sistem yang menyatakan perbandingan pereaksi dalam senyawa. Dengan metode ini dapat diamati interaksi antara ion logam dengan ligan. Pereaksi disini adalah ion logam *Cu(II)* dan ligan pengkelat *4-(2-pyridylazo)resorcinol* (PAR). Untuk mendapatkan absorbansi maksimum dari pembentukan kompleks biner tersebut. Perbandingan mol untuk logam *Cu(II)* dibuat tetap sedangkan mol ligan PAR di variasikan yaitu dengan perbandingan *Cu* : PAR ; 1:0,1 ; 1:0,5 ; 1:1 ; 1;1,5 ; 1:2. Data yang di peroleh ditampilkan pada grafik **Gambar 2**.

Dari perpotongan grafik tersebut, diperoleh dua persamaan garis, yaitu (1) $Y = 0,453x + 0,028$, dan (2) $Y = 0,407x + 0,054$. Dari kedua persamaan garis ini nilai *x* dihitung, dan nilai *x* hasil perhitungan adalah 0,56. Angka 0,56 menunjukkan fraksi mol yang ditunjukkan oleh perbandingan mol 1:1, dimana merupakan perbandingan maksimum untuk kompleks *Cu(II)*-PAR yang masih berada dalam garis linearitas. Peningkatan absorbansi yang lebih dari angka 0,8 akan menyebabkan kurva menjadi tidak linier. Senyawa kompleks biner *Cu(II)*-PAR kemudian dibuat dari *Cu(II)*asetat dengan ligan *4-(2-pyridylazo)resorcinol* dengan perbandingan 1:1. Senyawa kompleks yang terbentuk dapat diamati secara visual yaitu adanya perubahan warna larutan menjadi coklat pekat. Mekanisme reaksi secara umum digambarkan pada **Gambar 3**.

Kompleks biner *Cu(II)*-PAR yang telah dihasilkan dicampurkan ke dalam alat refluks yang telah berisi asam salisilat dan formaldehida, dengan perbandingan mol asam salisilat : formaldehida (0,1 mol:0,3 mol),



Gambar 2 Kurva Metode Job Kompleks *Cu(II)*-PAR



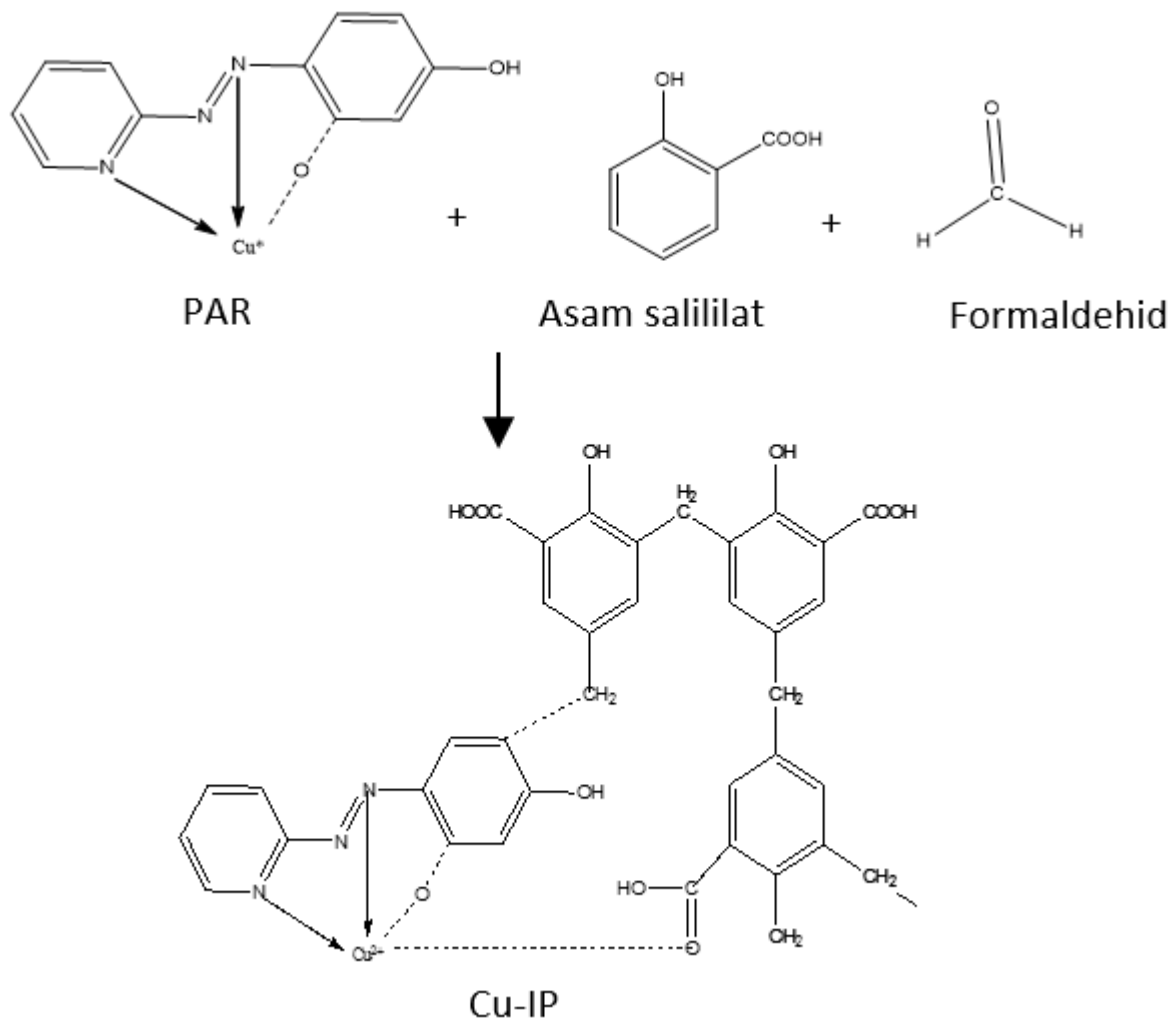
Gambar 3 Mekanisme reaksi kompleks biner *Cu(II)*-PAR

dengan HCl 2M sebagai katalis. Monomer yang digunakan adalah asam salisilat karena asam salisilat mampu menghasilkan polimer tahan panas dan formaldehid dipilih sebagai pengikat silangnya, karena formaldehid merupakan pengikat silang yang baik yang digunakan dalam sintesis kopolimer seperti fenol-formaldehida dan asam salisilat-formaldehida koordinasinya kuat dan stabilitasnya baik untuk ion Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} dan Pb^{2+} .

Selama proses refluks dengan pengadukan yang kontinyu menimbulkan bau yang menyengat yang diakibatkan oleh penggunaan formaldehida sebagai pengikat silang. Proses refluks ini dilakukan selama 8 jam agar terjadi polimerisasi dengan sempurna. Senyawa yang diperoleh setelah direfluks berupa padatan hitam yang sangat lengket dan berbau menyengat. Strukturnya secara fisik

sangat kaku berbentuk gumpalan. Hal itu disebabkan karena penggunaan formaldehida sebagai agen pengikat silang yang membentuk penghubung dalam polimer sehingga terbentuk polimer yang rigid. Secara umum, mekanisme pembentukan Cu-IP digambarkan dalam **Gambar 4**.

Dalam mekanisme reaksi pembentukan Cu-IP dapat dilihat pada Gambar 4 bahwa telah terentuk ikatan kovalen koordinasi antara polimer dan logam. Ikatan tersebut terbentuk karena terdapat pasangan elektron bebas dari O dan N yang berikatan kuat dengan Ion Cu(II). Cu telah terikat sempurna dan tercetak dalam polimer. PAR bertindak sebagai ligan tridentat yang mengikat ion Cu(II) dan asam salisilat. Senyawa tersebut masih mengandung ion Cu(II). Untuk membentuk cetakan ion yang memiliki efek ingatan mengenai orbital



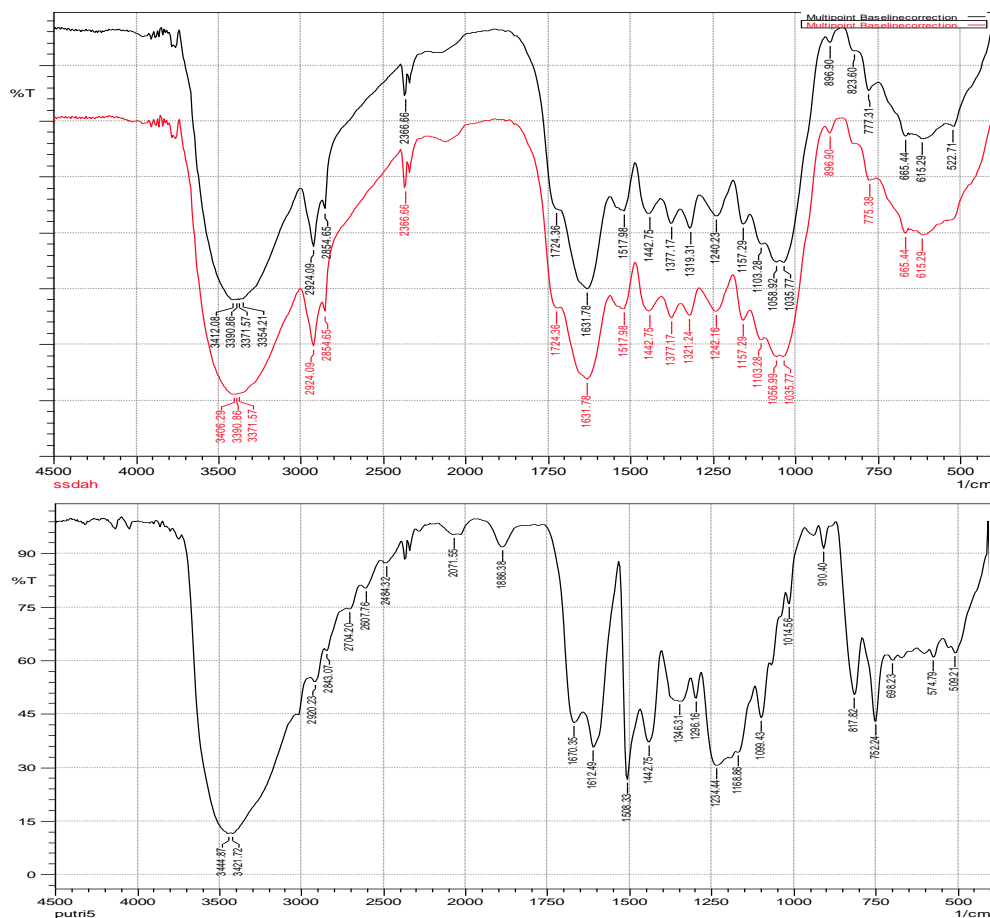
Gambar 4 Mekanisme reaksi pembentukan Cu-IP

molekul, ukuran partikel serta bilangan geometri molekul, maka Cu-IP yang telah dibentuk harus di-leching dengan EDTA 0,05 M untuk melepaskan ion Cu(II) yang terkandung pada *Ion Imprinted polymer* tersebut. EDTA merupakan sebuah ligan yang berfungsi untuk mendesorpsi dan dapat membentuk senyawa kompleks dengan ion logam dengan kuat. EDTA dapat membentuk senyawa kompleks yang mantap dengan sejumlah besar ion logam. EDTA berperan sebagai agen pengkelat yang memiliki ligan heksadentat sehingga mampu mengikat dan meretensi Cu(II) dengan kuat.

Selain itu juga disintesis senyawa NIP sebagai pembanding. Prosedur sintesis *Non Imprinted polymer* ini sama dengan pembuatan *Ion Imprinted polymer*, hanya saja tidak melibatkan Cu(II)asetat. 1 mol PAR direkasikan dengan 0,1 mol asam salisilat dan 0,3 mol formaldehid kemudian direfluks

selama 8 jam dengan katalis HCl. Senyawa NIP ini tidak mengandung ion Cu(II) sehingga NIP ini tidak mempunyai ingatan ataupun “*memory effect*” terhadap suatu logam tertentu, berbeda dengan IIP yang hanya dapat mengikat satu logam saja karena mempunyai ingatan terhadap ion yang telah terikat terlebih dahulu.

Hasil sintesis IIP sebelum dan setelah didesorpsi oleh EDTA dan NIP kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk di dalamnya. Gugus fungsi yang terbentuk sangat penting untuk diketahui agar dapat membuktikan bahwa Cu-IP dan NIP yang diinginkan telah terbentuk. Hasil analisis menggunakan FTIR digambarkan pada **Gambar 5** yang penjelasan vibrasinya dapat disajikan pada **Tabel 1**.



Gambar 5 (a) hasil karakterisasi Cu-IP sebelum didesorpsi oleh EDTA; (b) hasil karakterisasi IIP setelah diadsorpsi oleh EDTA; (c) hasil kakarakterisasi NIP

Tabel 1 Hasil spektrum IR untuk Cu-IP, IIP dan NIP

No	Gugus Fungsi yang teramati		
	Spektrum Cu-IP	Spektrum IIP setelah desorpsi oleh EDTA	Spektrum NIP
1	Puncak serapan utama untuk Vibrasi O-H pada panjang gelombang 3330–3462 cm^{-1} adalah gugus karboksilat	Puncak serapan –OH dari gugus karboksilat berubah menuju bilangan yang lebih kecil menjadi 3406,29 cm^{-1}	Puncak serapan –OH berada pada 2920,23 cm^{-1} hingga 3444,87 cm^{-1} adalah vibrasi ulur dari monomer asam salisilat
2	Puncak serapan C=O teramati pada bilangan gelombang 1631,78 cm^{-1}	Puncak serapan C=O teramati pada bilangan gelombang 1631,78 cm^{-1}	Puncak serapan C=O begeser ke bilangan gelombang 1508,33 cm^{-1}
3	Puncak serapan cincin aromatis tersubstitusi teramati pada bilangan gelombang 777,31 cm^{-1}	Puncak serapan cincin aromatis tersubstitusi berubah ke panjang gelombang 775,38 cm^{-1}	Cincin aromatik yang tersubstitusi lebih banyak pada panjang gelombang 752,24 cm^{-1}
4	Puncak serapan C=N dan N=N pada panjang gelombang 1250-2000 cm^{-1}	Puncak serapan C=N dan N=N pada panjang gelombang 1250 - 2000 cm^{-1}	Puncak serapan vibrasi ulur C=N aromatik teramati pada panjang gelombang 1234,44 cm^{-1}
5	Vibrasi Streching C-N teramati pada panjang gelombang 1058,92 cm^{-1}	Vibrasi Streching C-N berubah ke panjang gelombang 1056,99 cm^{-1}	

Cu(II)—*Imprinted Polymer* hasil sintesis, dianalisis kemampuannya untuk dapat meretensi ion Logam Cu(II). Analisis ini menggunakan metode Batch. IIP dan NIP dikontakkan dengan larutan Cu(II) kemudian ditentukan pH optimum, waktu kontak optimum, kapasitas adsorpsi. Instrumen yang digunakan untuk analisis ini adalah dengan spektrofotometer AAS dengan panjang gelombang 324,73 nm untuk serapan Cu(II). Hasil analisis ini kemudian akan digunakan dalam penelitian selanjutnya.

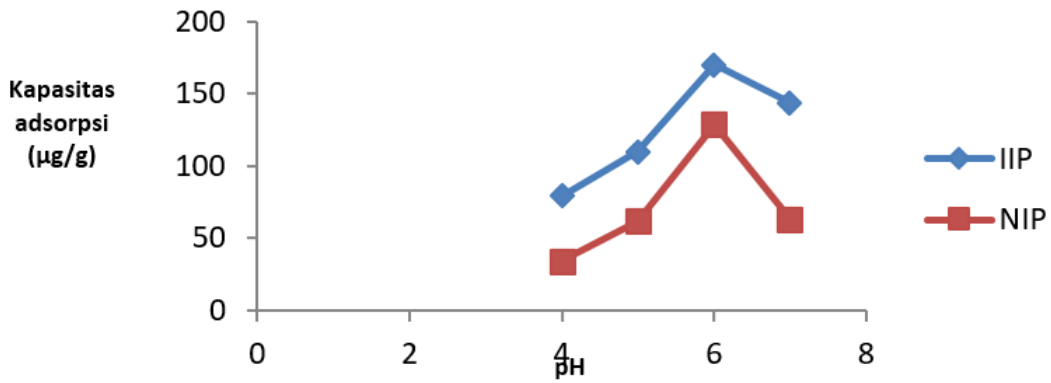
Penentuan pH optimum dengan metode *batch* dilakukan dengan cara melarutkan 0,1 gram IIP dengan larutan Cu(II) standar 1 ppm selama 2 jam dengan variasi pH 4, 5, 6, dan 7. Hasilnya kemudian diukur absorbansinya lalu dihitung kapasitas absorpsi pada variasi pH yang berbeda.

Kapasitas adsorpsi Cu(II) meningkat seiring dengan makin meningkatnya pH larutan. Setelah mencapai pH optimum kemudian terjadi penurunan pada kapasitas

adsorpsi (**Gambar 6**). Hal itu disebabkan karena dalam larutan, konsentrasi ion H_3O^+ besar sehingga kemungkinan terjadi kompetisi dengan ion Cu(II) saat polimerisasi terjadi. Namun, seiring meningkatnya pH, adsorpsi ion Cu(II) akan lebih besar dibandingkan dengan adsorpsi ion H_3O^+ sehingga kapasitas adsorpsi Cu(II) akan meningkat.

Ketika pH larutan berada di atas pH 6, nilai retensi akan menurun karena pada pH diatas 6 akan terjadi penjumlahan dan pembentukan hidroksida $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Hal itu menyebabkan jumlah Cu yang ada dalam larutan akan berkurang karena larutan basa akan merubah Cu(II) menjadi $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Pada penelitian ini, pH optimum yang digunakan untuk adsorpsi adalah pada pH 6.

Selanjutnya ditentukan Waktu kontak optimum untuk dapat mengetahui berapa lama waktu kontak yang baik agar polimer mampu mengadsorpsi Cu(II) secara maksimal. Untuk menentukan waktu kontak optimum, 0,1 gram IIP dan NIP dikontakkan dengan larutan



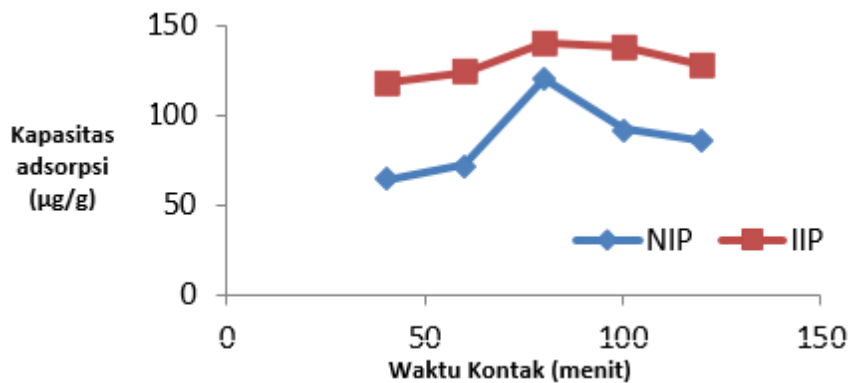
Gambar 6 Kurva penentuan pH optimum

standar Cu(II) 1 ppm pada pH optimum, yaitu pH 6. Waktu kontak dibuat bervariasi antara 20 – 120 menit.

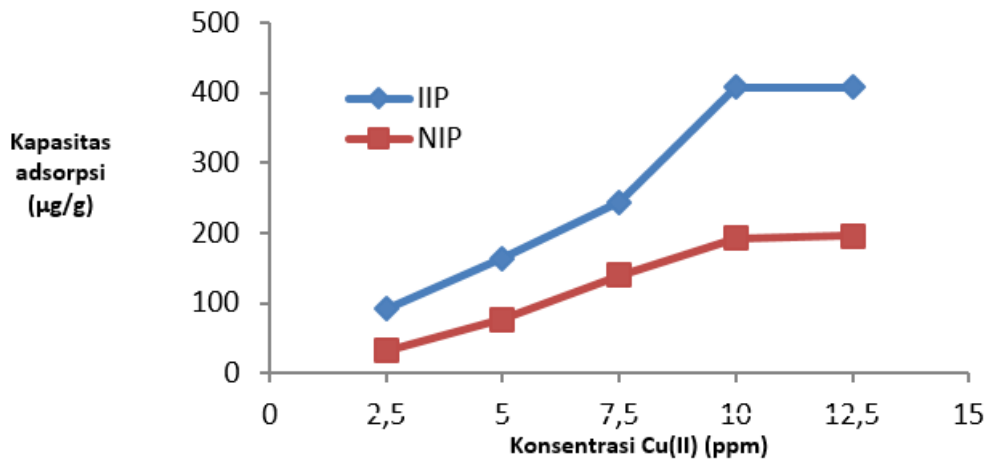
Semakin lama waktu kontak maka kapasitas adsorpsi akan semakin meningkat (**Gambar 7**). Hal itu disebabkan karena seiring meningkatnya waktu kontak, maka akan lebih banyak Cu(II) yang teradsorpsi hingga mencapai keadaan setimbang. Namun setelah 80 menit kapasitas retensi Cu(II) menurun karena setelah mencapai keadaan setimbang, maka laju desorpsi akan berlangsung lebih cepat maka kemampuan polimer untuk mengadsorpsi Cu(II) tidak efisien lagi sehingga kapasitas adsorpsinya menurun.

Kapasitas adsorpsi Cu(II) baik IIPs dan NIP ditentukan dalam metode Batch pada rentang konsentrasi 2,5-12,5 ppm. Semakin besar konsentrasi larutan Cu(II) yang digunakan semakin besar juga jumlah ion yang diperoleh dapat dilihat pada **Gambar 8**.

Kapasitas retensi Cu(II) meningkat dengan meningkatnya konsentrasi Cu²⁺ yang dikontakan. Dari konsentrasi 2,5 ppm sampai 10 ppm terjadi peningkatan konsentrasi yang tinggi, tetapi ketika konsentrasinya meningkat menjadi 12,5 ppm terjadi sedikit peningkatan dalam NIP sementara di dalam IIPs tidak terjadi peningkatan konsentrasi (konstan) karena mencapai kesetimbangan dan drajat penutupan telah sempurna, sehingga adsorpsi desorpsi memiliki laju yang sama dan mencapai konstan. Kapasitas adsorpsi optimum untuk IIPs 408 µg Cu²⁺/gram dan untuk NIP 192 µg Cu²⁺/gram. Kapasitas adsorpsi lebih besar karena setelah ion Cu(II) di lepaskan dari IIPs, terbentuk rongga dan juga cetakan ion yang ukuran dan koordinasi geometrinya sesuai untuk ion Cu(II). Sedangkan dalam NIP, gugus-gugus fungsi dalam polimernya memiliki distribusi yang acak sehingga tidak menghasilkan afinitas pengikatan yang spesifik.



Gambar 7 Kurva penentuan waktu kontak optimum untuk IIPs dan NIP



Gambar 8 Kurva kapasitas adsorpsi konsentrasi Cu(II) 2,5-12,5

Jumlah ion Cu(II) yang diadsorpsi persatuan masa IIPs dan NIP meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi awal Cu(II), semakin banyak ion Cu(II), maka konsentrasinya pun akan bertambah maka otomatis kapasitas adsorpsi juga akan semakin meningkat. Ion Cu(II) diadsorpsi menggunakan IIPs dan NIP dan didesorpsi menggunakan larutan EDTA 0,05M.

Ion Cu(II) yang di serap oleh IIP dan NIP di tempatkan dalam media desorpsi dan diaduk pada temperatur ringan dengan jangka waktu yang berbeda. Desorpsi maksimum diteliti selama 1 jam untuk masing-masing perlakuan, disisi lain untuk perolehan kembali prosedur adsorpsi-desorpsi diulangi kembali dengan prosedur yang sama. Adsorpsi-desorpsi ini dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui apakah IIP dapat digunakan berkali-kali dalam sampel atau tidak.

Persen perolehan kembali dalam penelitian ini sebesar 97,09% untuk IIPs dan 53,11% untuk NIP. Nilai persen perolehan kembali yang baik berkisaran $100 \pm 5\%$. Persen perolehan kembali IIPs adalah baik karena melebihi 95%, tetapi NIP perolehan kembalinya sangat kurang baik karena nilai persentasenya jauh di bawah 95%. Artinya IIP dapat diaplikasikan pada sampel dan dapat digunakan berkali-kali dengan persen perolehan kembali yang cukup besar.

6. Kesimpulan

Cu(II)-*imprinted polymers* (Cu-IP) berhasil disintesis melalui polimerisasi asam salisilat dengan formaldehid sebagai pengikat silang, dengan adanya kompleks logam Cu(II) dan ligan 4-(2-pyridylazo)resorcinol dengan perbandingan Cu:PAR 1:1. Hasil karakterisasi dengan FTIR menunjukkan hasil sintesis memiliki gugus-gugus yang sesuai dengan gugus yang terdapat dalam IIP secara teori. Kondisi optimum retensi Cu(II) oleh Cu-IP yaitu pada pH 6 dan waktu kontak 80 menit. Kapasitas adsorpsi Cu-IP pada kondisi optimum adalah 10 ppm. Hasil adsorpsi-desorpsi Cu-IP pada Cu(II) menunjukkan persen perolehan kembali rata-rata 97,09% untuk IIPs dan 53,11% untuk NIP.

Referensi

- [1] Saepudin Suwarsa, dkk, (2008) pengembangan metode Prakonsentrasi dengan teknik Injeksi alir untuk analisis Cu dan Pb dalam aliran sungai waduk saguling. Jurnal penelitian universitas mulawarman, samarinda.
- [2] Kawamura, S. 1991. Integrated Design of Water Treatment Facilities. New York: John Willey an Sons, Inc.
- [3] Lee, J.D., 1994, Concise Inorganic Chemistry, Fourth edition, Chapman and Hall, London
- [4] Jadid, A.P et.al. (2008), Preconcentration of cooper with solid phase extraction and its determination by flame Atomin Absorption

- Spesctrometry, E-journal of chemistry, 5, 878-883
- [5] Ghaedi, Mehrorang. et.al. (2009) Determination of Cu, Fe, Pb, and Zn by flame –AAS after preconcentration using sodium Deodecyl sulfate Coated alumina modified with complexing agent, Journal Of the Chinese chemical Society, 2009, 56. 150-15
- [6] Lastrri Herlina (2012), Ion imprinted polymers (IIPs) untuk ekstraksi fasa padat dan prakonsentrasi ion timbal(II), Tugas Akhir program SI, Universitas Islam Negeri Sunan Gunung Djati Bandung.
- [7] D.K Singh, Shraddha Mishra (2009), Synthesis of a new acv(II)-ion imprinted polymers for solid phase extraction and preconcentration of Fe(II), chromatographia, 70, 153-1545
- [8] Modise Rammika (2010) an ion imprinted polymers for the determination of Ni (II) ions from mine tailing sample a thasis. Rhodes University.
- [9] Paul preuss (1997) imprinted polymers would selectively trap metal ions. Science articles arcive Berkeley lab. Tersedia online: <http://www.Lbl.gov/sciencearticles/Arcive/Imprintedpolymers.html>.
- [10] Rao Tp. Kala R and Daniel S (2006) Metal ion-imprinted polymers-novel materialis for selective re-cognition of inorganic. Anal chim. Acla 578.105.116
- [11] Tuzen, Mustafa, et al. 2008. Determination of trace heavy metals in some textile products produced in turkey. Ethiopia. Chemical Society. 379-384