

ADSORPSI ION LOGAM Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) OLEH POLI 5 ALLIL-KALIKS[4]ARENA TETRAESTER
(*Adsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(III) by Poly-5-allyl-calix[4]arene tetraester*)

Desi Suci Handayani^{1*}, Jumina^{**}, Dwi Siswanta^{**}, Mustofa^{***}

*Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sebelas Maret University, Jl. Ir Sutami 36A Surakarta 57126

**Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara kotak pos BLS 21, Yogyakarta Indonesia 55281

***Department of Pharmacology and Toxicology, Faculty of Medicine, Universitas Gadjah Mada, Bulaksumur Yogyakarta Indonesia 55281

¹✉ desi_sh2006@yahoo.co.id

Diterima: 10 September 2012

Disetujui: 9 Oktober 2012

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pemanfaatan poli-5-allilikaliks[4]arena tetraester sebagai adsorben kation logam berat. Adsorpsi dilakukan dengan metode batch pada variasi keasaman (pH), waktu kontak dan konsentrasi awal ion logam. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa pH optimum adsorpsi adalah pH 4,0 untuk ion logam Pb(II) dan Cd(II), sedangkan untuk Cr(III) pada pH 6,0. Waktu kontak optimum adsorpsi ion logam Cd(II) dan Cr(III) adalah 135 menit, sedangkan untuk ion logam Pb(II) adalah 180 menit. Kajian kinetika adsorpsi menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) menggunakan adsorben poli-5-allilikaliks[4]arena tetraester mengikuti model kinetika Ho, pseudo orde 2, dengan konstanta laju adsorpsi berturut-turut 10^{-3} , 9×10^{-3} dan $3,6 \times 10^{-2}$ g mol⁻¹ menit⁻¹. Kajian isotherm menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Pb(II) cenderung mengikuti isotherm Freundlich, sedangkan adsorpsi ion Cd(II) dan Cr(III) cenderung mengikuti isotherm Langmuir. Kapasitas maksimum adsorpsi ion logam Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) masing-masing sebesar 187,63; 45,63 dan 197,25 µmol/g, dengan energi adsorpsi berturut-turut 23,14; 15,18 dan 27,15 KJ/mol.

Kata kunci: poli-5-allilikaliks[4]arena tetraester, adsorpsi, Pb(II), Cd(II), Cr(III), kinetika adsorpsi, isotherm adsorpsi

Abstract

The aim research is application of poly-5-allyl-calix[4]arene tetraester as adsorbent of heavy metal cations. Adsorption was carried out towards Pb(II), Cd(II) and Cr(III) ions in batch system. Several variables including pH, contact time and initial concentration of metal ions were determined. The optimum adsorption conditions were achieved at pH 4.0 for Pb(II) and Cd(II), while at pH 6.0 for Cr(III) ions. In addition, the optimum contact time of Cd(II) and Cr(III) ions adsorption were 135 minutes, while those for Pb(II) ion was 180 minutes. The adsorption kinetics of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) ions using the calixarene polymer adsorbent followed a pseudo 2nd order kinetics model, with adsorption rate constants of 10^{-3} , 9×10^{-3} dan $3,6 \times 10^{-2}$ g mole⁻¹ min⁻¹, respectively. Furthermore, The adsorption isotherm of Pb(II) ion tends to follow the Freundlich isotherm, whereas the adsorption of Cd(II) and Cr (III) ions tends to follow the Langmuir isotherm. The adsorption capacity of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) metal ions were 187.63, 45.63 and 197.25 µmole/g, with adsorption energy of 23.14, 15.18 and 27.15 KJ / mole, respectively.

Keywords: Poly-5-allyl-calix[4]arene tetraester, adsorption, Cd(II), Pb(II), Cr(III), kinetics adsorption isotherm adsorption

PENDAHULUAN

Logam berat merupakan jenis polutan yang banyak ditemukan pada limbah perairan industri. Keberadaan logam berat tersebut di perairan limbah industri sangat berbahaya bagi kehidupan manusia dan makhluk hidupnya, karena beracun dan tidak dapat terbiodegradasi, sehingga perlu metode untuk menghilangkan logam berat agar perairan memenuhi standard kualitas lingkungan.

Berbagai metode telah dikembangkan untuk mengurangi kandungan logam berat di perairan seperti pengendapan, ekstraksi pelarut (Ludwig dan Gauglitz, 1999), pertukaran ion (Sivaiah dkk., 2004) dan adsorpsi (Goswani dan Ghosh, 2005). Metode adsorpsi merupakan metode alternatif yang relatif sederhana prosesnya, bekerja pada konsentrasi rendah, dapat didaur ulang dan biayanya relatif murah. Agar adsorpsi efektif terhadap ion-ion logam berat terjadi, maka diperlukan padatan adsorben yang mampu menarik ion-ion logam tersebut, baik secara kimia (*chemisorption*) maupun fisika (*physisorption*). Metode adsorpsi umumnya berdasarkan atas interaksi logam dengan gugus fungsional yang ada pada permukaan adsorben melalui pembentukan kompleks, dan biasanya terjadi pada permukaan padatan yang kaya akan gugus fungsional, seperti : -OH, -NH, -SH dan COOH (Stum dan Morgan, 1996).

Beberapa macam adsorben yang telah digunakan untuk mengadsorpsi logam berat antara lain zeolit (Barros dkk., 2003), arang (Dianati-Tilaki dan Mahmood, 2004), karbon aktif (Koby dkk., 2005), abu layang (Li dkk., 2002), kitin dan kitosan (Rodriguez dkk., 2006; Yan dkk., 2007; Cahyaningrum dkk., 2008), biomassa (Amaria dkk., 2007), asam humat (Muzakky dan Santosa, 2008, Santosa dkk., 2008). Salah satu kelompok senyawa yang memiliki potensi besar untuk dikembangkan sebagai adsorben adalah kaliksarena (*calixarene*). Kaliksarena merupakan senyawa oligomer siklis yang tersusun atas satuan-satuan cincin aromatis yang dihubungkan oleh suatu jembatan metilen dan mempunyai geometri berongga

(Vicens dan Bohmer, 2000). Senyawa ini mempunyai 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 (Linane dan Shinkai, 1994). Penggunaan kaliksarena sebagai ekstraktor logam telah dilaporkan oleh Shinkai dkk., (1986), Sonoda dkk., (1999), Ohto dkk. (1997), Firdaus (2007), Metin dkk. (2008) dan Dey dkk. (2009). Selain itu penggunaan kaliks [4] arena, kaliks [4] resorsinarena dan polipropilkaliks [4] arena sebagai adsorben juga dilakukan oleh Jumina dkk. (2004; 2007).

Penelitian tentang polimer kaliksarena antara lain, dilakukan oleh Utomo (2007) yang melakukan sintesis poli-25-alliloksi-26,27,28-trihidroksikaliks[4]arena dan digunakan sebagai adsorben kation logam Pb^{2+} . Dari hasil penelitian diperoleh bahwa polimer tersebut mempunyai kapasitas adsorpsi terhadap ion logam Pb^{2+} sebesar 13,05 mg/L atau 16,31 mg/g. Hanayani, dkk., (2010) juga melakukan penggunaan poli -5 - allil -25, 26, 27, 28-tetrahidroksikaliks [4] arena untuk adsorben logam berat Pb(II), Cd(II), dan Cr(III). Hasil penelitian menunjukkan bahwa polimer tersebut mempunyai kapasitas adsorpsi terhadap Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) berturut-turut 164,65; 126,74 dan 208,02 $\mu\text{mol/g}$. Oleh karena tujuan penelitian adalah pemanfaatan seri polimer kaliks[4]arena yang lain sebagai adsorben.

METODOLOGI

Bahan dan Alat

Bahan poli-5-allil-kaliks[4]arena tetra ester hasil sintesis dari Jumina (2008). Akuabides (PAU UGM), sedangkan reagen lain yang digunakan dari E.Merck tanpa pemurnian lebih dahulu.

Peralatan yang digunakan pengaduk adsorpsi buatan Intan Electroplating, Spektroskopi Serapan Atom AA-6650-F Shimadzu dan alat gelas.

Presedur Penelitian

Pengaruh keasaman (pH) larutan terhadap adsorpsi logam

Larutan sampel sebanyak 10 mL pada masing-masing pH 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5 dimasukkan ke dalam masing-masing erlenmeyer 50 mL yang telah diisi oleh poli-5-allilikaliks[4]arena tetraester sebanyak 0,008 g, serta dimasukkan pula 10 mL larutan sampel pada masing-masing pH ke dalam masing-masing erlenmeyer yang tidak diisi oleh adsorben yang digunakan sebagai larutan blangko. Semua larutan kemudian diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 3 jam. Selanjutnya larutan disaring menggunakan kertas Whatman 42 dan dianalisis dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

Kinetika adsorpsi

Larutan sampel sebanyak 30 mL yang telah diatur pada pH optimum dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50 mL yang telah diisi oleh adsorben sebanyak 0,024 g, serta dimasukkan pula 25 mL larutan sampel yang telah diatur pada pH optimum ke dalam erlenmeyer yang tidak diisi oleh adsorben yang digunakan sebagai larutan blangko. Semua larutan kemudian diaduk menggunakan pengaduk magnet selama variasi waktu 5, 15, 45, 135 dan 405 menit. Selanjutnya larutan disaring menggunakan kertas Whatman 42 dan dianalisis dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

Isoterm adsorpsi

Larutan sampel sebanyak 10 mL pada masing-masing konsentrasi 2,4,8,16 dan 20 ppm dimasukkan ke dalam masing-masing erlenmeyer 50 mL yang telah diisi oleh adsorben sebanyak 0,008 g, serta dimasukkan pula 10 mL larutan sampel pada masing-masing pH optimum ke dalam masing-masing erlenmeyer yang tidak diisi oleh adsorben yang digunakan sebagai larutan blangko. Semua larutan kemudian diaduk menggunakan pengaduk magnet selama waktu optimum yang diperoleh dari masing-masing adsorben. Selanjutnya larutan disaring menggunakan kertas whatman 42 dan dianalisis dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh keasaman (pH) awal larutan ion Logam

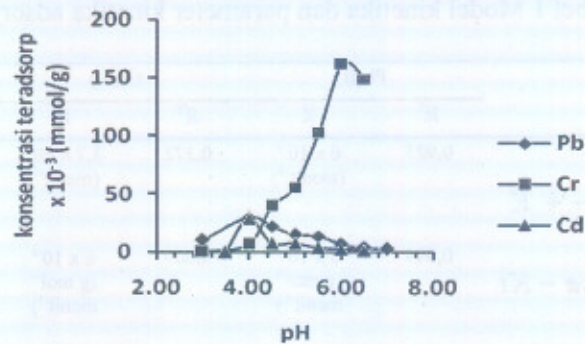
Kemampuan adsorpsi ion logam dapat bergantung pada pH karena adanya protonasi gugus anionik (Hughes dan Poole, 1989). Pada pH rendah di mana konsentrasi ion H^+ menjadi sangat tinggi sehingga menyebabkan gugus $-C=O$ akan mengikat proton (H^+) maka poli-5-alil-kaliks[4]arena tetraester bermuatan positif. Muatan positif pada poli-5-alil-kaliks[4]arena tetraester menyebabkan terjadinya tolak-menolak atau kompetisi antara H^+ dengan ion logam terhadap situs penukaran kation yang bermuatan positif, sehingga adsorpsi menjadi kecil. Adsorpsi logam akan mengalami peningkatan seiring dengan naiknya pH larutan dan pada pH tertentu yang lebih tinggi justru mengalami penurunan akibat terbentuknya endapan logam hidroksida.

Gambar 1 terlihat bahwa adsorpsi logam Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) oleh poli-5-allilikaliks[4]arena tetraester sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Untuk logam Pb(II), mencapai adsorpsi maksimum pada pH 4,0 dengan Pb(II) yang teradsorpsi sebanyak $29,83 \times 10^{-3}$ mmol g^{-1} adsorben. Adsorpsi logam Cd(II) mencapai adsorpsi maksimum sebesar $28,65 \times 10^{-3}$ mmol g^{-1} adsorben pada pH 4,0. Sedangkan untuk adsorpsi Cr(III) pada pH 6,0 dengan kapasitas adsorpsi $161,43 \times 10^{-3}$ mmol g^{-1} .

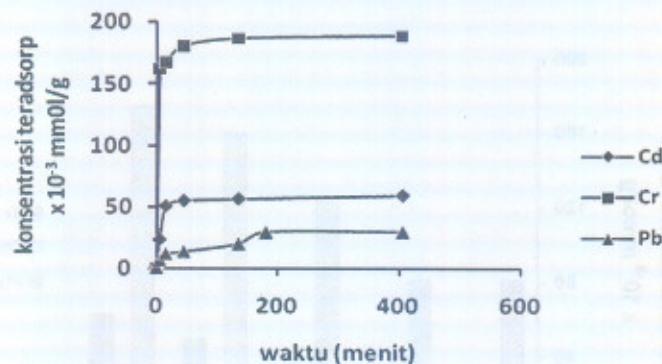
Kinetika adsorpsi ion Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) oleh poli-5-allilikaliks[4]arena tetraester

Waktu interaksi yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi dapat digunakan sebagai ukuran laju adsorpsi. Hasil pengamatan pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) oleh poli-5-allilikaliks[4]arena tetraester disajikan dalam Gambar 2.

Berdasarkan hasil pengamatan waktu kontak optimum adsorpsi ion logam Pb(II) adalah 180 menit dengan Pb(II) teradsorpsi sebanyak $29,83 \times 10^{-3}$ mmol/g. Sedangkan waktu kontak optimum adsorpsi ion Cd(II) dan Cr(III) adalah 135 menit dengan Cd(II)



Gambar 1 Pengaruh keasaman (pH) terhadap adsorpsi logam Pb(II), dan Cr(III) oleh poli-5-allilkaliks[4]arena tetraester



Gambar 2 Pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi logam Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) oleh poli-5-allilkaliks[4]arena tetraester

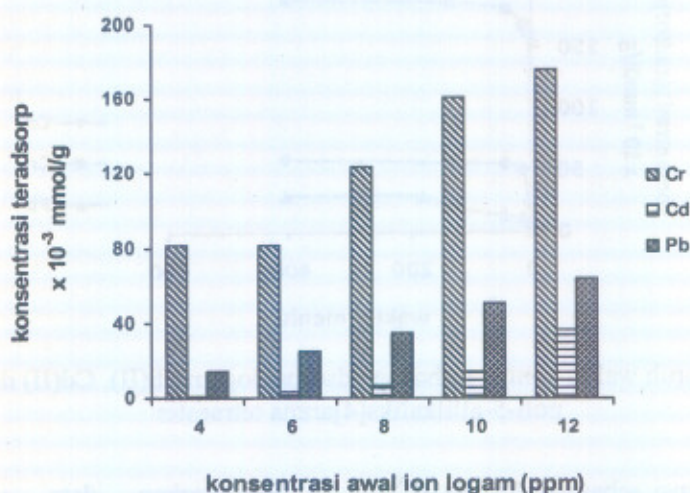
dan Cr(III) teradsorpsi sebanyak $55,53 \times 10^{-3}$ dan $186,67 \times 10^{-3}$ mmol/g.

Ukuran laju reaksi dapat ditentukan dengan menggunakan waktu interaksi yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi. Semakin pendek waktu kontak antara adsorbat dengan adsorben, makin tinggi laju adsorpsi. Parameter yang umum digunakan untuk mempelajari laju adsorpsi adalah konstanta laju adsorpsi, k . Dari data yang diperoleh pada Gambar 2, maka dapat dilakukan kajian kinetika adsorpsi dengan mengacu pada beberapa model kinetika yaitu adsorpsi ion tunggal dari Santosa dan Muzakky (2002), model kinetika orde kesatu dari Lagergren, dan orde kedua dari Ho (Ho, 2004). Hasil perhitungan kinetika disajikan pada Tabel 1.

Berdasarkan data pada Tabel 1 menunjukkan bahwa model kinetika Ho mempunyai kurva dengan linearitas yang lebih tinggi dibandingkan model kinetika Santosa-Muzakky dan model kinetika Lagergren untuk ketiga adsorpsi ion logam. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa adsorpsi ketiga logam tersebut menggunakan adsorben poli-5-allilkaliks [4] arena tetraester mengikuti pola adsorpsi pseudo orde 2 dari Ho. Konstanta laju adsorpsi dapat ditentukan dari persamaan Ho sebagai slope, di mana besarnya 9×10^{-3} g mmol⁻¹menit⁻¹ untuk adsorpsi ion logam Pb(II), 10^{-3} g mmol⁻¹menit⁻¹ untuk adsorpsi logam Cd(II) dan $3,6 \times 10^{-2}$ g mmol⁻¹menit⁻¹ untuk adsorpsi ion logam Cr(III).

Tabel 1 Model kinetika dan parameter kinetika adsorpsi

Model Kinetika	Pb(II)		Cd(II)		Cr(III)	
	R ²	K	R ²	K	R ²	K
Orde 1 (Santosa-Muzakky) $\frac{\ln(C_0/C_a)}{C_a} = K_1 \frac{t}{C_a} + K$	0,925	6 x 10 ⁻³ (menit ⁻¹)	0,372	3,7 x 10 ⁻² (menit ⁻¹)	0,632	4 x 10 ⁻³ (menit ⁻¹)
Pseudo Orde 1 (Lagergren) $\ln(q_e - qt) = \log q_e - Kt$	0,949	2 x 10 ⁻³ (g mol ⁻¹ menit ⁻¹)	0,609	6 x 10 ⁻³ (g mol ⁻¹ menit ⁻¹)	0,974	8 x 10 ⁻³ (g mol ⁻¹ menit ⁻¹)
Pseudo Orde 2 (Ho) $\frac{t}{qt} = \frac{1}{2Kq_e^2} + \frac{1}{q_e}$	0,981	10 ⁻³ (g mol ⁻¹ menit ⁻¹)	0,867	9 x 10 ⁻³ (g mol ⁻¹ menit ⁻¹)	0,985	3,6 x 10 ⁻² (g mol ⁻¹ menit ⁻¹)



Gambar 3 Pengaruh konsentrasi awal ion Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) oleh poli-5-allilkaliks[4]arena tetraester

Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan Ion Logam

Konsentrasi awal larutan juga sangat menentukan proses adsorpsi. Hasil penelitian pengaruh variasi konsentrasi ion logam Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) lawan prosentase ion logam yang teradsorpsi disajikan pada Gambar 3.

Pada konsentrasi yang rendah ion logam yang diadsorpsi sedikit karena ion logam yang ada jumlahnya sedikit, kemudian mengalami kenaikan dengan bertambahnya konsentrasi larutan karena ion logam yang ada juga semakin bertambah.

Isoterm Adsorpsi Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) oleh poli-5-allilkaliks [4] arena tetraester

Isoterm adsorpsi ditentukan dari data yang diperoleh dari besarnya ion logam yang teradsorpsi pada variasi konsentrasi awal ion logam (data pada Gambar 3). Persamaan isotherm yang digunakan adalah:

Persamaan Langmuir

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{X_m K C_e}\right) + \left(\frac{1}{X_m}\right)$$

Persamaan Freundlich

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Di mana:

q_e : konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan (mol/g)

C_e : konsentrasi adsorbat pada fasa air (mol/L)

X_m : Kapasitas maksimum adsorpsi (mol/g)

K : Konstanta kesetimbangan

Parameter yang diperoleh dari analisis isotherm Langmuir dan Freundlich disajikan pada Tabel 2.

Dengan demikian maka dapat diambil kesimpulan bahwa pola adsorpsi Pb(II) mengikuti model adsorpsi isotherm Freundlich. Hal ini berarti bahwa proses adsorpsi terjadi pada lapisan-lapisan (*multilayer*), dengan pola adsorpsi mengikuti adsorpsi isotherm Freundlich yang mempunyai asumsi bahwa adsorpsi maksimum terjadi saat semua situs aktif adsorben diisi oleh adsorbat membentuk *multilayer*. Sedangkan pola adsorpsi Cd(II) dan Cr(III) cenderung mengikuti adsorpsi isotherm Langmuir, yang berarti proses adsorpsi terjadi pada lapisan (*monolayer*), dengan pola adsorpsi mengikuti adsorpsi isotherm Langmuir yang mempunyai asumsi bahwa adsorpsi maksimum terjadi saat semua situs aktif adsorben diisi oleh adsorbat membentuk *monolayer*.

Persamaan energi adsorpsi dapat ditulis sebagai $E_{ads} = -\Delta G^\circ$. Harga ΔG dapat diukur dalam keadaan standar, sedangkan

untuk sembarang keadaan lainnya harga energi bebas Gibbs (ΔG) adalah : $\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln K$, di mana R adalah tetapan gas umum ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T adalah temperatur (Kelvin), dan K harga kesetimbangan adsorpsi. Menurut Adamson (1990), batas minimal energi adsorpsi kimia adalah 5 kkal mol^{-1} atau 20 kJ mol^{-1} . Dengan demikian proses adsorpsi ion logam Pb(II) dan Cr(III) dapat digolongkan sebagai adsorpsi kimia. Hal ini sejalan dengan dugaan sebelumnya yang menyatakan bahwa interaksi Pb(II) dan Cr(III) dengan poli-5-allilkaliks[4]arena tetraester dapat dipandang sebagai proses adsorpsi kimia. Hal ini karena poli-5-allilkaliks[4]arena tetraester memiliki situs-situs aktif berupa gugus ester (-COOR) yang dapat berinteraksi dengan Pb(II) dan Cr(III). Sedangkan proses adsorpsi ion logam Cd(II) dapat digolongkan sebagai adsorpsi fisika, yang berarti proses adsorpsinya hanya terjadi secara fisik dan tidak terjadi ikatan kimia. Hal ini didukung data bahwa adsorpsi ion Cd(II) mempunyai kapasitas adsorpsi yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan adsorpsi ion Pb(II) dan Cr(III).

Dari Tabel 2 terlihat bahwa harga kapasitas adsorpsi maksimum $\text{Cr(III)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)}$ hal ini dapat dijelaskan menggunakan konsep HSAB. Pb(II) merupakan asam menengah dan Cd(II) merupakan asam lunak karena mempunyai jari-jari besar sedangkan Cr(III) merupakan asam keras karena mempunyai jari-jari yang kecil dan muatan besar. Pada konsep HSAB,

Tabel 2 Parameter isotherm adsorpsi yang ditentukan dari persamaan Langmuir dan Freundlich

Logam	Parameter Adsorpsi						
	Langmuir				Freundlich		
	X_m ($\mu\text{mol/g}$)	$K \times 10^3$ (L/mol)	ΔG (KJ/mol)	R^2	n	K (mol/g)	R^2
Pb(II)	187,63	10,702	23,14	0,987	1,225	$2,11 \times 10^{-1}$	0,998
Cd(II)	45,63	0,44	15,18	0,965	0,448	$5,395 \times 10^3$	0,955
Cr(III)	197,25	53,364	27,15	0,908	5,208	$7,48 \times 10^{-4}$	0,675

asam lunak akan berikatan dengan basa lunak, sedangkan asam keras akan berikatan dengan basa keras. Situs aktif pada adsorben adalah gugus -COOR yang merupakan basa keras, sehingga -COOR akan lebih stabil berikatan dengan Cr(III) yang merupakan asam keras juga.

KESIMPULAN

Adsorpsi ion logam Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) menggunakan adsorben poli-5-allilkaliks[4]arena tetraester mengikuti model kinetika Ho, pseudo orde 2, dengan konstanta laju adsorpsi berturut-turut 10^{-3} , 9×10^{-3} dan $3,6 \times 10^{-2}$ g mol⁻¹ menit⁻¹. Kajian isotherm menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Pb(II) cenderung mengikuti isotherm Freundlich, sedangkan adsorpsi ion Cr(III) cenderung mengikuti isotherm Langmuir. Kapasitas maksimum adsorpsi ion logam Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) masing-masing sebesar 187,63; 45,63 dan 197,25 μ mol/g, dengan energi adsorpsi berturut-turut 23,14; 15,18 dan 27,15 KJ/mol.

UCAPAN TERIMAKASIH

Pada kesempatan ini saya ucapkan terimakasih kepada Dirjen DIKTI yang membantu membiayai penelitian ini melalui program Hibah Penelitian Desertasi Doktor 2010.

DAFTAR PUSTAKA

- Amaria, Agustini, R., Cahyaningrum, S.E., Santosa, S.J., dan Narsito, 2007, Adsorpsi Seng(II) menggunakan Biomassa *Saccharomyces Cerevisial* yang Diimobilisasi pada Silika secara Sol Gel, *Akta Kimindo, Vol.2 No. 2 April 2007* : 63-74.
- Barros, M.A.S.D., Zola, A.S., Arroyo, P.A., Sousa-Agular, E.F., and Tavares, C.R.G., 2003, Binary ion Exchange of Metal ion in Y and X Zeolit, *Braz.J.Chem.Eng.*, 20,4.
- Cahyaningrum, S.E., Narsito, Santosa, S.J., dan Agustini, R., 2008, Adsorpsi Logam Zn(II) pada Bead Kitosan dari Cangkang Udang Windu (*Penaus Monadon*), *J. Manusia dan Lingkungan Vol.15, No2* : 90-99.
- Dey, M., Jugun, P.C., Gary, J.L., and Chebrolu, P.R., 2009, Synthesis and Characterization of complexes of Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and UO_2^{2+} with p-tert-butylcalix[4]arene bearing two imine pendants linked through salicylyl moiety at the lower rim, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 48A, 1484-1491.
- Dianati-Tilaki, R.A., and Mahmood, S., 2004, Study on Removal of Cadmium from Water by Adsorption on GAC, BAC, and Biofilter, *Park.J.Biol.Sci.*, 7, 5, 865-869.
- Firdaus, 2007, Sintesis Turunan Amina, Amida, Asam Aminoasetat dan Ester Etil Aminoasetat Kaliks[4]arena dan Penggunaannya sebagai Ekstraktan Ion Logam Berat Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} , Disertasi Doktor Pascasarjana UGM, Yogyakarta.
- Goswani, S., and Ghosh, U.C., 2005, Studies on Adsorption Behavior of Cr (VI) onto Synthetic Hydrous Stannic Oxide, *Water SA*, 31, 597-602.
- Handayani, D.S., Jumina, Firdaus, M., Kusumaningsih, T., 2010, Synthesis of poly-5,7-diallyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene, *Indo. J. Chem*, 10(1), 127-131
- Handayani, D.S., Jumina, Siwanta, D., Mustofa, Keisuke Otho, Hidetaka Kawakita, 2010, Adsorption of Cd(II), Pb(II), and Cr(III) onto Poly-5-allyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]arene, proceeding The 2nd International Conference on Chemical Sciences, Yogyakarta, 14-16 October 2010.
- Jumina, Siwanta, D., Santosa, S., Anwar, C., Ohto, K., and Oshima, T., 2004, Synthesis and Use of Tetrasulfonatotetraalkoxycalix[4]arenes, p-Alkenylcalixarenes, and p-Haloalkylcalix-arenes for Trapping of Heavy Metal Cations, *Proceeding of 15th International Conference on Organic Synthesis*, 1-6 August, Nagoya-Japan.
- Jumina, Sarjono, R.E., Paramita, B.W., Siwanta, D., Santosa, S.J., Anwar, C., Sastrohamidjojo, H., Ohto, K., and

- Oshima, T., 2007, Adsorption of Pb(II) and Cr(III) by C-4-Methoxyphenyl-calix[4]resorcinarene in Batch and Fixed Bed Column System, *J. Chinese Chem. Soc.*, 54(5), 1167-1178.
- Jumina, 2008, Development of Highly Efficient HPLC Column and Antidotum Agents Based on Polypropylcalix[4]arene Polymers and Resins, Laporan Penelitian, LPPM UGM.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E., and Ince, M., 2005, Adsorption of Heavy Metal ions from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Apricot Stone, *Bioresource Tecnology*, 96 : 1518-1521.
- Li, Z., Sun, X., Lou, J., and Hwang, J.Y., 2002, Unburned Carbon from Fly Ash for Mercury Adsorption : II. Adsorption Isotherms and Mechanisms, *J.Min.&Mat.Char.&Eng.*, 2,1, 79-96.
- Linane, P., dan Shinkai, S., 1994, Calixarenes : Adaptable Hosts Par Excellence, *Chem.Ind.*, 811-814.
- Ludwig, R., and Gaulitz, R., 1994, *Calixarene Type Extractants for Metal Ion with Improved Properties*.
- Metin, Ak., Deniz, T., Hasalitin, D., 2008, Transition Metal Cations Extraction by Ester and Keton Derivatives of Chromogenic azocalix[4]arenes, *Journal of Hazardous Material*, 154 : 51-54.
- Muzakky dan Santosa, S.J., 2008, Adsorpsi Th-232 dan U-238 oleh γ -Al₂O₃-Humat pada Sistem Tunggal dan Kompetitif, *Indo.J.Chem.*, 8(2) : 163-168.
- Ohto, K., Yamaga, H., Murakami, E., dan Inoue, K., 1997, " Specific extraction behavior of amide derivative of calix[4]arene for silver (I) and gold (III) ions from highly acidic chloride media," *Talanta*, 44, 1123-1130
- Pearson, R.G., 1963, Hard and Soft Acid Bases, *J.Am.Soc.*, 85 : 3533-3539.
- Rodriguez, M.S., Zalba M.S., Debbaudt, A.L., Agullo, E., 2006, New Chitosan-Calcium Pecninate Pellets and Their Adsorption Capacity, *Colloid Polym Sci*, 285 : 119-124.
- Santosa, U.T., Umaningrum, D., Irawati, U., dan Nurmasari, R., 2008, Imobilisasi Asam Humat pada Kitosan menggunakan Metode Reaksi Pengikatan Silang Terprotonasi dan Aplikasinya sebagai Adsorben Pb(II), Cd(II) dan Cr(III), *Indo.J.Chem.*, 8(2) : 177-183.
- Sivaiah, M.V., Venkatesan, K.A., Sasidhar, P., Krishna, R.M., and Murthy, G.S., 2004, Ion Exchange Studies of Cerium (III) on Uranium Antimonate, *J.Nucl.Radiochem.Sci*, 5, 1, 7-10.
- Shinkai, S., Mori, S., Arimura, T., dan Manabe, O., 1986, Hexasulphonatedcalix [6] arene Derivative, a New Class of Catalyst, Surfactants and Host Molecules, *J.Am.Chem.Soc*, 108, 2409-2416.
- Sonoda, M., Nishida, M., Ishii, D., dan Yoshida, I., 1999, Super Uranophile, Water-Soluble Calixarenes : Their Metal Complexes, Stability Constants and Selective reactivity to Uranyl Ion, *Anal Sci.*, 15, 1207-1213.
- Stum, W., and J.J. Morgan, 1981, *Aquatic Chemistry*, John Willey & Sons, Inc., New York.
- Utomo, S.B., Jumina, Wahyuningsih, T., 2009, Adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) oleh Polimer Polipropilkaliks[4]arena, *Indo.J.Chem.*, 9(3) : 437-444.
- Vicens, J. and Bohmer, V., 2000, *Calixarenes*, University of Cambridge.
- Yan Z., Haijia, S., and Tianwei, T., 2007, Adsorption Behavior of Animated Chitosan Adsorbent, *Korean J.Chem.Eng.*, 24 (6) : 1047-1052.