

**SENSOR KIMIA STIK MENGGUNAKAN REAGEN 4-(2-PYRIDYLAZO)
RESORCINOL (PAR) UNTUK DETEKSI LOGAM BERAT TEMBAGA (II)
PADA SAMPEL LIMBAH INDUSTRI KERTAS PROSES DEINKING**

SKRIPSI

Oleh:
VIKY ARINA ZUHRIA
NIM. 11630026

Diajukan Kepada:
Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang
Untuk Memenuhi Salah Satu Persyaratan dalam
Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI
MAULANA MALIK IBRAHIM MALANG
2015**

SENSOR KIMIA STIK MENGGUNAKAN REAGEN 4-(2-PYRIDYLAZO)
RESORCINOL (PAR) UNTUK DETEKSI LOGAM BERAT TEMBAGA (II)
PADA SAMPEL LIMBAH INDUSTRI KERTAS PROSES *DEINKING*

SKRIPSI

Oleh:
VIKY ARINA ZUHRIA
NIM. 11630026

Telah Diperiksa dan Disetujui untuk Diuji:
Tanggal: 03 Desember 2015

Pembimbing I

Pembimbing II

Eny Yulianti, M.Si
NIP. 19760611 200501 2 006

Umairatus Syarifah, M.A
NIP. 19820925 200901 2 005

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia

Elok Kamilah Hayati, M.Si
NIP. 19790620 200604 2 002

SENSOR KIMIA STIK MENGGUNAKAN REAGEN 4-(2-PYRIDYLAZO)
RESORCINOL (PAR) UNTUK DETEKSI LOGAM BERAT TEMBAGA (II)
PADA SAMPEL LIMBAH INDUSTRI KERTAS PROSES *DEINKING*

SKRIPSI

Oleh:
VIKY ARINA ZUHRIA
NIM. 11630026

Telah Dipertahankan di Depan Dewan Penguji Skripsi
Dan Dinyatakan Diterima Sebagai Salah Satu Persyaratan
Untuk Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)
Tanggal: 03 Desember 2015

Penguji Utama : Diana Chandra Dewi, M.Si (.....)
NIP. 19770720 200312 2 001
Ketua Penguji : Arief Rahmatulloh, M.Si (.....)
LB. 63027
Sekretaris Penguji : Eny Yulianti, M.Si (.....)
NIP. 19760611 200501 2 006
Anggota Penguji : Umayyatus Syarifah, M.A (.....)
NIP. 19820925 200901 2 005

Mengesahkan,
Ketua Jurusan Kimia

Elok Kamilah Hayati, M.Si
NIP. 19790620 200604 2 002

PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Viky Arina Zuhria
NIM : 11630026
Jurusan : Kimia
Fakultas : Sains dan Teknologi
Judul Penelitian : “Sensor Kimia Stik Menggunakan Reagen 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol (PAR) untuk Deteksi Logam Berat Tembaga (II) pada Sampel Limbah Industri Kertas Proses *Deinking*”

menyatakan dengan sebenarnya bahwa skripsi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambilalihan data, tulisan atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai hasil tulisan atau pikiran saya sendiri, kecuali dengan mencantumkan sumber cuplikan pada daftar pustaka. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan skripsi ini hasil jiplakan, maka saya menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Malang, 03 Desember 2015
Yang Membuat Pernyataan,

Viky Arina Zuhria
NIM. 11630026

KATA PENGANTAR



Puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya, sehingga penulis mampu menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Sensor Kimia Stik Menggunakan Reagen 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol (PAR) untuk Deteksi Logam Berat Tembaga (II) pada Sampel Limbah Industri Kertas Proses *Deinking*”** ini dengan baik. Shalawat serta salam senantiasa tercurahkan kepada junjungan kita, Nabi Muhammad SAW yang telah membimbing kita ke jalan yang benar, yaitu jalan yang diridhai Allah SWT. Skripsi ini merupakan salah satu syarat menyelesaikan program S-1 (Strata-1) di Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.

Seiring terselesaikannya penyusunan skripsi ini, dengan penuh kesungguhan dan kerendahan hati, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ibu Eny Yulianti, M.Si selaku dosen pembimbing utama yang telah meluangkan waktu untuk membimbing penulis demi terselesainya skripsi ini.
2. Bapak Arief Rahmatulloh, M.Si selaku konsultan yang selalu memberi semangat untuk tidak pernah berhenti mencoba.
3. Ibu Umayyatus Syarifah, M.A, selaku Pembimbing Agama
4. Ibu Diana Chandra Dewi, M.Si, selaku Penguji Utama.

Yang telah memberikan bimbingan, pengarahan, dan nasehat serta bantuan materiil maupun moril kepada penulis dalam menyelesaikan skripsi ini.

Penulisan skripsi ini tidak luput dari bantuan semua pihak, baik secara langsung maupun tidak langsung. Oleh karena itu, penulis menghaturkan terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada:

1. Kedua orang tua dan adik tercinta yang telah memberikan perhatian, nasihat, doa, dan dukungan moril dan materiil sehingga penyusunan skripsi ini dapat terselesaikan.

2. Bapak Prof. Dr. H. Mudjia Rahardjo, M.Si, selaku Rektor Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
3. Ibu Dr. Hj. Bayyinatul Muchtaromah, M.Si, selaku Dekan Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Maliki Malang.
4. Ibu Elok Kamilah Hayati, M.Si, selaku Ketua Jurusan Kimia, UIN Maliki Malang yang telah memberikan arahan dan nasehat kepada penulis.
5. Para Dosen Pengajar di Jurusan Kimia yang telah memberikan bimbingan dan membagi ilmunya kepada penulis selama berada di UIN Maliki Malang.
6. Segenap laboran dan staf administrasi kimia yang telah banyak membantu sehingga skripsi ini terselesaikan.
7. Teman-teman kimia angkatan 2011 yang telah saling memotivasi dan membantu terselesainya skripsi ini.
8. Semua pihak yang tidak bisa disebutkan satu per satu.

Penulis menyadari adanya kekurangan dan keterbatasan dalam skripsi ini. Oleh karena itu, dengan segala kerendahan hati penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun dari semua pihak demi penyempurnaan skripsi ini. Akhir kata, penulis berharap semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi kita semua.

Malang, 03 Desember 2015

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERSETUJUAN	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR PERSAMAAN	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
ABSTRAK	xiii
ABSTRACT	xiv
ملخص	xv
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	6
1.3 Tujuan Penelitian	6
1.4 Batasan Masalah	6
1.5 Manfaat Penelitian	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Limbah Industri Kertas Proses <i>Deinking</i>	8
2.2 Tembaga	8
2.3 Sensor Kimia	10
2.4 Metode Sol Gel	11
2.5 Senyawa Kompleks	14
2.5.1 <i>Valence Bond Theory</i> (Teori Ikatan Valensi)	15
2.5.2 <i>Crystal Field Theory</i> (Teori Medan Kristal)	16
2.5.3 <i>Molecular Orbitals Theory</i> (Teori Orbital Molekul)	16
2.6 Ligan	17
2.6.1 <i>4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR)</i>	18
2.7 Spektrofotometer UV-Vis	18
2.8 Spektroskopi Infra Merah (IR)	20
2.9 Spektroskopi Serapan Atom (SSA)	21
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	22
3.2 Alat	22
3.3 Bahan	22
3.4 Rancangan Penelitian	23
3.5 Optimasi Parameter Analitik	23
3.5.1 Penentuan panjang gelombang maksimum PAR	23

3.5.2	Penentuan panjang gelombang maksimum [Cu(PAR) ₂]	24
3.5.3	Penentuan waktu kestabilan [Cu(PAR) ₂].....	24
3.5.4	Penentuan pH optimum [Cu(PAR) ₂].....	24
3.5.5	Penentuan konsentrasi optimum PAR.....	25
3.6	Uji Interferensi (Uji Selektivitas).....	25
3.6.1	Optimasi Konsentrasi Na ₂ HPO ₄	25
3.7	Pembuatan Sensor Kimia Stik Cu ²⁺	26
3.7.1	Pembuatan sensor stik	26
3.7.2	Penentuan waktu respon	26
3.7.3	Pembuatan deret intensitas warna.....	27
3.8	Uji Interaksi dengan Metode Spektrofotometer <i>Infra</i> <i>Red</i> (IR)	27
3.9	Uji Kinerja Sensor Terhadap Limbah Industri Kertas.....	27
3.9.1	Destruksi sampel.....	27
3.9.2	Uji kinerja sensor Cu ²⁺ bentuk stik tes	28
3.9.3	Uji perbandingan sampel dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).....	28
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		
4.1	Optimasi Parameter Analitik.....	29
4.1.1	Penentuan panjang gelombang maksimum PAR.....	29
4.1.2	Penentuan panjang gelombang maksimum [Cu(PAR) ₂]	30
4.1.3	Penentuan waktu kestabilan [Cu(PAR) ₂].....	32
4.1.4	Penentuan pH optimum [Cu(PAR) ₂].....	33
4.1.5	Penentuan konsentrasi optimum PAR.....	34
4.2	Uji Interferensi (Uji Selektivitas).....	36
4.2.1	Optimasi Konsentrasi Na ₂ HPO ₄	37
4.3	Pembuatan Sensor Kimia Stik Cu ²⁺	38
4.3.1	Pembuatan sensor stik	38
4.3.2	Penentuan waktu respon	39
4.3.3	Pembuatan deret intensitas warna.....	40
4.4	Uji Gugus Fungsi dengan Metode Spektrofotometer <i>Infra Red</i> (IR)	40
4.5	Uji Kinerja Sensor Terhadap Limbah Industri Kertas.....	43
4.5.1	Preparasi Sampel	43
4.5.2	Uji kinerja sensor Cu ²⁺ bentuk stik tes	44
4.5.3	Uji perbandingan sampel dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).....	44
4.6	Konservasi Lingkungan dalam Perspektif Islam	45
BAB V PENUTUP		
5.1	Kesimpulan	49
5.2	Saran	49
DAFTAR PUSTAKA		51
LAMPIRAN		57

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema umum proses pembentukan sol-gel	12
Gambar 2.2	Konfigurasi elektron Cu dan Cu^{2+}	14
Gambar 2.3	Diagram orbital pembentukan senyawa $[\text{CuCl}_5]^{3-}$	15
Gambar 2.4	Pemisahan orbital medan lemah.....	16
Gambar 2.5	Pemisahan orbital medan kuat	16
Gambar 2.6	Diagram orbital molekul kompleks oktahedral $[\text{CuCl}_4]^{2-}$	17
Gambar 2.7	Panjang gelombang maksimum PAR dan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$	19
Gambar 2.8	Hasil spektra IR kertas <i>whatman-diphenylcarbazide</i> , kertas <i>whatman</i> , dan <i>diphenylcarbazide</i>	20
Gambar 4.1	Panjang gelombang maksimum PAR	30
Gambar 4.2	Struktur PAR.....	30
Gambar 4.3	Spektra gabungan panjang gelombang maksimum PAR dan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$	31
Gambar 4.4	Reaksi pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$	32
Gambar 4.5	Grafik penentuan waktu kestabilan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$	33
Gambar 4.6	Grafik absorbansi kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ terhadap variasi pH.....	34
Gambar 4.7	Grafik absorbansi kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ terhadap variasi Konsentrasi.....	35
Gambar 4.8	Deret intensitas warna $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ dengan variasi konsentrasi Cu^{2+}	40
Gambar 4.9	Hasil spektra IR reagen PAR, kertas <i>whatman</i> , dan kertas <i>Whitman-PAR</i>	41
Gambar 4.10	Hasil analisis kadar Cu^{2+} dalam sampel.....	44

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Hasil penentuan panjang gelombang maksimum [Cu(PAR) ₂].....	18
Tabel 4.1	Hasil pengukuran absorbansi pada uji selektivitas.....	36
Tabel 4.2	Hasil pengukuran absorbansi pada optimasi konsentrasi Na ₂ HPO ₄	37
Tabel 4.3	Hasil uji interaksi menggunakan IR pada reagen PAR.....	41
Tabel 4.4	Hasil uji interaksi menggunakan IR pada kertas <i>whatman</i>	42
Tabel 4.5	Hasil uji interaksi menggunakan IR pada kertas <i>whatman</i> -PAR.....	42
Tabel 4.6	Hasil analisis kadar Cu ²⁺ menggunakan SSA	45



DAFTAR PERSAMAAN

Persamaan 2.1	Reaksi hidrolisis alkoksilan.....	12
Persamaan 2.2	Reaksi kondensasi silanol	13
Persamaan 4.1	Reaksi $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$	32
Persamaan 4.2	Reaksi pada proses destruksi	43



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Skema kerja.....	57
Lampiran 2	Diagram alir	58
Lampiran 3	Pembuatan larutan.....	68
Lampiran 4	Data hasil analisa UV-Vis.....	73
Lampiran 5	Data hasil analisa IR.....	87
Lampiran 6	Data hasil uji sampel dengan AAS.....	88
Lampiran 7	Analisis data dan perhitungan	89
Lampiran 8	Dokumentasi	92



ABSTRAK

Zuhria, V. A. 2015. Sensor Kimia Stik Menggunakan Reagen 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol (PAR) untuk Deteksi Logam Berat Tembaga (II) pada Sampel Limbah Industri Kertas Proses *Deinking*. Skripsi. Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Pembimbing I: Eny Yulianti, M.Si; Pembimbing II: Umairatus Syarifah, M.A; Konsultan: Arief Rahmatulloh, M.Si.

Kata Kunci: Sensor kimia, PAR, tembaga (II), sol-gel, limbah industri kertas proses *deinking*

Pencemaran lingkungan dapat mengakibatkan kerusakan lingkungan, sesuai yang dijelaskan Q.S Ar-Rum (30): 41. Limbah industri kertas proses *deinking* mengandung Cu^{2+} . Dalam penelitian ini dibuat sensor kimia stik menggunakan reagen PAR untuk analisis Cu^{2+} . Tujuan penelitian ini adalah menentukan kondisi optimum pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ serta mengetahui kinerja sensor kimia stik untuk analisis Cu^{2+} dalam sampel limbah industri kertas proses *deinking* pada rentang konsentrasi 0 – 3,0 ppm.

Optimasi parameter analitik dalam pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ dilakukan dengan menentukan waktu kestabilan, pH, dan konsentrasi PAR optimum. Uji selektivitas dilakukan dengan penambahan Zn^{2+} menggunakan perbandingan 1:1, 1:10, dan 1:100. Gangguan dari Zn^{2+} dikurangi dengan penambahan Na_2HPO_4 . Sensor kimia stik yang mengandung PAR dibuat dengan metode sol-gel menggunakan prekursor *tetraetilortosilika* (TEOS) dan dilapiskan pada kertas *whatman*. Interaksi antara PAR dan kertas *whatman* diidentifikasi dengan spektrofotometer *infra red* (IR). Uji kinerja sensor kimia stik dilakukan dengan mengaplikasikan sensor untuk deteksi kadar Cu^{2+} dalam sampel limbah industri kertas proses *deinking*, dan hasil yang didapatkan dikonfirmasi dengan spektrofotometer serapan atom (SSA).

Hasil optimasi parameter analitik adalah dalam rentang waktu 40 – 240 menit $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ stabil dengan pH optimum 7,0 dan konsentrasi optimum PAR 20,0 ppm. Uji selektivitas menunjukkan logam Zn^{2+} mulai mengganggu pada perbandingan 1:1. Konsentrasi optimum Na_2HPO_4 untuk mengurangi gangguan Zn^{2+} adalah 0,5 M. Hasil IR menunjukkan terjadi interaksi fisik antara kertas *whatman* dan PAR. Berdasarkan intensitas warna merah yang dihasilkan sensor kimia stik, kandungan Cu^{2+} sampel A, B, dan C adalah 0,25; 0,25; dan 1,0 ppm. Setelah dikonfirmasi dengan SSA, dapat disimpulkan kandungan Cu^{2+} dalam sampel limbah industri kertas proses *deinking* tidak melebihi ambang batas.

ABSTRACT

Zuhria, V. A. 2015. Chemical Sensor Stick with 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol (PAR) Reagent for Detecting Copper (II) Heavy Metal in the Industrial Waste Paper Deinking Process. Thesis. Chemistry Departement Faculty of Science and Technology *Islamic University* of Maulana Malik Ibrahim *Malang* State. 1st Supervisor: Eny Yulianti, M.Sc; 2nd Supervisor: Umaiatus Syarifah, M.A; Consultant: Arief Rahmatulloh, M.Sc.

Keywords: Chemical sensor, PAR, copper (II), sol-gel, industrial waste paper deinking process.

Environmental defilement be able to involve damage to the environment, as described on Surah Ar-Rum (30): 41. Industrial waste paper deinking process containing Cu^{2+} . In this research, chemical sensor stik had been manufactured utilize by PAR reagent for Cu^{2+} analysis. The purpose in this research are to find out the optimum conditions of $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ formation and determine the chemical sensor stick performance for the Cu^{2+} analysis in the industrial waste paper deinking process sample with a concentration span 0 - 3.0 ppm.

Optimization of analytical parameters in the $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ formation was carried out by determining the stability period, pH, and PAR optimum concentration. Selectivity analysis was carried out by addition of Zn^{2+} with 1:1, 1:10, and 1:100 ratio. Interference of Zn^{2+} could be handled by Na_2HPO_4 addition. Chemical sensor stick that containing PAR was manufactured by sol-gel method conducting by tetraetilortosilika (TEOS) precursor and coated on the whatman paper. Interaction between PAR and whatman paper was identified by infra-red spectrophotometer (IR). Chemical sensor stick performance analysis was excused by applying a sensor to detect the levels of Cu^{2+} in the sample of industrial waste paper deinking process, and the results obtained was confirmed by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS).

The result of analytical parameters optimization were, in the span 40 - 240 minutes $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ was stable with optimum pH of 7.0 and PAR concentration of 20.0 ppm. Selectivity analysis showed that Zn^{2+} interfere at 1:1 ratio. The Na_2HPO_4 optimum concentration to handling Zn^{2+} was 0.5 M. IR characterization showed that there is physical interaction between whatman paper and PAR. Based on the red color intensity that produced by chemical sensor stick, Cu^{2+} content of the sample A, B, and C was 0.25; 0.25; and 1.0 ppm respectively. After confirmed by , it can be found that Cu^{2+} content in the industrial waste paper deinking process sample does not exceed the threshold.

ملخص

زهريه. ف. أ. ٢٠١٥. رقابة الكيمياء الوتد باستعمل الكاشف ٤-(٢-فيريدلازو) ريسورسينول (PAR) للكشف المعدن النحاس (١١) في عينات الزبالات الصناعات القرطسية العملية الضعي الحبر. المشريفة الاولى: ايني يولينتي الماجستر و المشريفة الثانية: امية الشريفة الماجستر و المشريف الثالث: عارف رحمةالله الماجستر

الكلمة الرئيسية: رقابة الكيمياء, الكاشف ٤-(٢-فيريدلازو) ريسورسينول (PAR), النحاس (١١), صول-جيل, زبالات الصناعات القرطسية العملية الضعي الحبر

التلوث البيئي هو سبب من اسبا فساد البيئة. كما وضحت في القران سورة الروم (٣٠): ٤١. نفاية صناعة الورقة في عملية ازالة الحبر تحتوى على النحاس (Cu^{2+}) بعيدا عن الحد يمكن ان يسبب الى فساد البيئة. وقد جعل محسس الكيمياء العصي باستخدام PAR لكشف عن Cu^{2+} . هد ف هذا الحت لمعرفة الشروط الاوجة لجعل $[Cu(PAR)_2]$ لمعرفة اداء محسس الكيمياء العصي لكشف عن Cu^{2+} في عينات نفاية صناعة الورقة في عملية ازالة الحبر على فترة التركيز بين ٠,٠ - ٠,٣ جزء في المليون.

قد أجري تفضيل $[Cu(PAR)_2]$ بتقريوقت الاستقرار ودرجة الحموضة والقر كيز الاوج لمركب PAR. وأجري اختبار الانتقائية بزيادة Zn^{2+} بتركيز ١:١٠, ١:١٠٠ و نقص اضطراب Zn^{2+} بزيادة Na_2HPO_4 . جعل محسس الكيمياء العصي الذي يحثور على PAR بطريقة الصول-الهلام باستخدام بادرة TEOS المطبوقة على ورقة واتمين (whatman). التفا عل بين PAR وورقة واتمين مميذ بتحويل فوريية مطياف الاسعة تحت الحمراء (FTIR). وقد أجري اختبار أداء المحسس العصي بطبق المحسس بكسف عن Cu^{2+} في عينات نفاية صناعة الورقة في عملية أرالة الحبر, والنتجة المحصولة مؤكدة باستخدام مطياف الامتصاص الذر (AAS). وقت الاستقرار لمركب $[Cu(PAR)_2]$ هو ٤٠-٢٤٠ دقيقة ودرجة الحموضة الاوجة هي ٧,٠ وتركيز PAR هد ٢٠٠,٠ جزء في المليون. ول اختبار الانتقائية على أن Zn^{2+} يزيح في تسية التركيز ١:١ الأوج من Na_2HPO_4 لنقص اضطراب هو ٠,٥ مولار. التميل باستخدام FTIR يدل على أن هناك التفاعل الطبيعي بين PAR وورقة واتمين. بنسبة الى كثافة لون الاحمر المحصول تركيز Cu^{2+} في عينان أ و ب و ج هم على التوالي ٠,٢٥ و ٠,٢٥ و ١,٠٠ جزء في المليون. بعد التأكيذ باستخدام مطياف الامتصاص الذر (AAS) قدر Cu^{2+} المحتوى في عينات نفاية صناعة الورقة عملية ازالة الحبر أصغر من الحد.

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Industri kertas merupakan industri yang mempunyai peranan penting dalam perkembangan perekonomian Indonesia. Salah satu proses pengolahan kertas yang cukup dikenal sekarang adalah *deinking*. *Deinking* merupakan proses daur ulang kertas bekas menjadi bahan baku kertas yang melibatkan proses penghilangan tinta dan bahan non serat dari kertas bekas dengan melarutkan tinta secara kimia yang kemudian dipisahkan secara mekanis. Proses *recycle* kertas ini menghasilkan limbah, dimana limbah tersebut mengandung logam berat yang diperoleh dari proses pemisahan tinta secara mekanis (Hayati, 2011).

Limbah industri kertas dalam proses *deinking* merupakan limbah karakteristik bahan berbahaya dan beracun (B3). Secara umum limbah tersebut mengandung logam Pb (timbal), Cr (kromium), Cu (tembaga), Ni (nikel), Zn (zink), dan Cd (kadmium). Parameter yang dianalisis dalam penelitian ini adalah logam berat Cu yang merupakan polutan cukup tinggi dalam limbah industri kertas proses *deinking* (Hardiani, 2009). Berdasarkan penelitian Hayati (2011) kadar logam berat Cu dalam limbah ini sebesar 53 ppm dan setelah dilakukan *waste treatment* kadar logam berat Cu hanya mengalami penurunan hingga 5,7 %. Limbah industri kertas yang mengandung logam berat, jika dibuang ke lingkungan dapat menyebabkan kerusakan bagi ekosistem di perairan dan dalam jangka panjang akan terkonsentrasi dalam tanah dan mengalami peningkatan kadar (Andrianto, 2008). Air yang sudah tercemar kemungkinan besar akan dikonsumsi oleh manusia, sehingga logam berat Cu dapat berpindah kedalam

tubuh manusia. Adapun ambang batas unsur Cu dalam limbah menurut Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No.82 Tahun 2001 sebesar 2 ppm.

Akibat dari kerusakan lingkungan juga telah dijelaskan dalam Q.S. Ar-Rum (30): 41,

ظَهَرَ الْفَسَادُ فِي الْبَرِّ وَالْبَحْرِ بِمَا كَسَبَتْ أَيْدِي النَّاسِ لِيُذِيقَهُمْ بَعْضَ الَّذِي عَمِلُوا
لَعَلَّهُمْ يَرْجِعُونَ

Artinya: *Telah tampak kerusakan di darat dan di laut disebabkan karena perbuatan tangan manusia, Allah menghendaki agar mereka merasakan sebagian dari (akibat) perbuatan mereka, agar mereka kembali (kejalan yang benar).*

Ayat di atas menjelaskan bahwa darat dan laut merupakan tempat terjadinya *fasad* (kerusakan). Beberapa ulama kontemporer memahaminya dalam arti kerusakan lingkungan, karena ayat di atas mengaitkan *fasad* dengan kata darat dan laut. Kata *al-fasad* menurut al-Ashfahani adalah keluarnya sesuatu dari keseimbangan, baik sedikit maupun banyak. Sesungguhnya alam raya telah diciptakan Allah SWT dalam satu sistem yang sangat seimbang, serasi dan sesuai dengan kehidupan manusia. Sebaliknya, manusia melakukan kegiatan buruk seperti membuang limbah hasil produksi kertas dengan kandungan logam Cu di atas ambang batas yang dapat menyebabkan kerusakan dan ketidakseimbangan dalam sistem kerja alam. Semakin banyak perusakan terhadap lingkungan, semakin besar pula dampak buruknya terhadap manusia itu sendiri (Shihab, 2003).

Unsur Cu di alam sebagian besar dalam bentuk persenyawaan. Ion yang dibentuk oleh Cu memiliki bilangan oksidasi +1 (Cu^+) dan +2 (Cu^{2+}). Ion Cu^+ lebih tidak stabil dan cepat teroksidasi menjadi ion Cu^{2+} , hal ini yang menyebabkan jumlah ion Cu^{2+} lebih banyak ditemukan dibanding ion Cu^+

(Svehla, 1990). Cu^{2+} merupakan unsur mineral mikro esensial yang sangat dibutuhkan dalam proses metabolisme tubuh. Kandungan Cu^{2+} dalam jumlah besar di dalam tubuh dapat menyebabkan gejala keracunan, seperti sakit perut, mual, muntah, diare, dan dalam beberapa kasus dapat menyebabkan gagal ginjal hingga kematian (Rahmayani, 2009). Oleh karena itu, penting dilakukan metode analisis untuk mengetahui kadar logam berat Cu^{2+} dalam suatu limbah industri kertas proses *deinking*.

Analisis logam berat Cu^{2+} dalam sampel limbah industri kertas dapat dilakukan secara spektroskopi serapan atom (SSA) (Andrianto, 2008). Analisis menggunakan instrumen SSA sangat sensitif sehingga banyak digunakan untuk analisis logam berat pada kadar rendah. Kekurangan SSA adalah harus dilengkapi dengan peralatan yang relatif mahal. Hal ini menyebabkan biaya untuk analisis cukup tinggi, sehingga tidak memungkinkan untuk dilakukan analisis secara rutin di laboratorium. Instrumen lain yang dapat digunakan untuk mendeteksi suatu persenyawaan kimia dalam sampel adalah sensor kimia.

Sensor kimia merupakan suatu alat analisa yang memiliki daerah *interface* berisi reagen kimia yang dapat bereaksi dengan analit tertentu dalam larutan atau gas sehingga menghasilkan perubahan fisika-kimiawi. Sensor kimia biasanya diaplikasikan untuk mendeteksi senyawa kimia dengan menggunakan reaksi kimia dari reagen kimia yang sesuai (Kuswandi, 2010). Penelitian Suwanto (2006) dan Wulandari (2012) menunjukkan bahwa keberadaan logam berat Cu^{2+} dapat diidentifikasi dengan sensor optik ion logam dan sensor kimia teknik *spot test*, menggunakan reagen sensitif 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR). PAR bertindak sebagai ligan dalam pembentukan senyawa kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ yang berwarna

merah dalam mendeteksi Cu^{2+} sebagai analit. Sensor kimia teknik *spot test* ini memiliki hasil maksimum pada pH 6,0 dan konsentrasi PAR sebesar 0,02% dengan panjang gelombang maksimum 508,5 nm. Kemampuan sensor kimia dalam mengukur konsentrasi terkecil dari Cu^{2+} dinyatakan dengan nilai limit deteksi yang diperoleh sebesar 0,1 ppm. Hal ini membuktikan bahwa sensor kimia menggunakan reagen PAR dapat digunakan untuk mengukur konsentrasi Cu^{2+} dalam limbah industri kertas proses *deinking*. Hal ini dikarenakan, nilai limit deteksi lebih kecil dari nilai konsentrasi Cu^{2+} dalam sampel yaitu 53 ppm.

Berdasarkan kajian dan informasi dari penelitian di atas, maka dalam penelitian ini akan dibuat suatu sensor kimia dalam bentuk stik. Penggunaan sensor kimia stik relatif sederhana karena dalam aplikasinya hanya perlu menguji sensor ke dalam sampel, sehingga secara kualitatif dapat diketahui keberadaan analit. Menurut Rahmatulloh (2011) analisis dengan sensor kimia stik juga dapat dikatakan analisis semi kuantitatif karena intensitas warna yang muncul pada sensor kimia akan sebanding dengan jumlah konsentrasi analit dalam sampel. Sensor kimia stik yang di buat dalam penelitian ini digunakan untuk mendeteksi logam berat Cu^{2+} dalam limbah industri kertas proses *deinking* dengan harapan memiliki tingkat performansi yang melebihi atau sebanding dengan metode-metode sebelumnya. Tingkat performansi sensor kimia stik dapat ditinjau dari nilai selektivitas dan waktu respon.

Reagen yang digunakan dalam penelitian pembuatan sensor kimia stik ini adalah PAR. Hal ini dikarenakan, PAR secara sensitif dapat membentuk senyawa kompleks berwarna merah dengan Cu^{2+} , sehingga dapat diketahui kandungan logam berat Cu^{2+} dalam sampel limbah industri kertas proses *deinking*. Optimasi

reagen akan dilakukan dengan variasi konsentrasi 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; dan 40,0 ppm, variasi pH 4-8, serta penentuan waktu kestabilan kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ pada rentang waktu hingga 4 jam dengan interval 40 menit pada tiap pengukuran. Logam yang menjadi interferen dalam penelitian ini adalah Zn^{2+} , karena kandungan Zn^{2+} dalam limbah industri kertas proses *deinking* lebih besar dari Cu^{2+} (Hardiani, 2009). Gangguan dari logam Zn^{2+} dapat dikurangi dengan penambahan Na_2HPO_4 (Svehla, 1990). Logam Zn^{2+} akan mengendap dengan adanya penambahan Na_2HPO_4 , akan tetapi logam Cu^{2+} juga akan mengendap jika konsentrasi Na_2HPO_4 yang ditambahkan berlebih. Oleh karena itu, perlu dilakukan optimasi konsentrasi Na_2HPO_4 .

Reagen PAR diimobilisasikan ke dalam suatu jaringan terpadu berupa gel, sehingga reagen PAR akan terperangkap di dalamnya. Jaringan terpadu berupa gel pada sensor kimia stik dibuat dengan metode sol-gel menggunakan prekursor *tetraetilortosilika* (TEOS), karena memiliki sedikit cabang pada strukturnya. Oleh karena itu, TEOS akan lebih mudah membentuk polimer dibanding alkoksida lain yang memiliki cabang lebih banyak pada strukturnya (Milea, dkk., 2011). Sol-gel merupakan salah satu metode sintesis nanopartikel yang dilakukan untuk membentuk senyawa anorganik melalui reaksi hidrolisis dan kondensasi dalam larutan pada suhu rendah, dimana dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (sol) membentuk fasa cair kontinyu (gel) (Fernandez, 2011). Metode sol-gel sering digunakan dalam pembuatan sensor kimia stik karena proses sintesis dapat dilakukan pada suhu kamar dan proses penanganannya relatif sederhana.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian pada latar belakang, permasalahan yang akan diselesaikan dalam analisis logam berat Cu^{2+} dengan sensor kimia stik adalah:

1. Berapa waktu kestabilan, pH dan konsentrasi optimum reagen PAR dalam pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ sebagai sensor pendeteksi Cu^{2+} ?
2. Bagaimana selektivitas terhadap Zn^{2+} dan waktu respon sensor kimia stik menggunakan reagen PAR untuk analisis Cu^{2+} ?
3. Bagaimana kinerja sensor kimia stik dalam mendeteksi kadar Cu^{2+} dalam limbah industri kertas proses *deinking*?

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan uraian pada rumusan masalah, tujuan penelitian tentang analisis logam berat Cu^{2+} dengan sensor kimia stik adalah:

1. Mengetahui waktu kestabilan, pH dan konsentrasi optimum reagen PAR dalam pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ sebagai sensor pendeteksi Cu^{2+} .
2. Mengetahui selektivitas terhadap Zn^{2+} dan waktu respon sensor kimia stik menggunakan reagen PAR untuk analisis Cu^{2+} .
3. Menguji kinerja sensor kimia stik dalam mendeteksi kadar Cu^{2+} dalam limbah industri kertas proses *deinking*.

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Sampel yang digunakan untuk pengujian performansi sensor kimia stik adalah limbah industri kertas pada proses *deinking* di industri kertas kota Kediri.

2. Proses pelapisan sensor kimia stik menggunakan metode sol-gel dengan prekursor TEOS.

1.5 Manfaat Penelitian

Secara garis besar, manfaat penelitian ini adalah:

1. Untuk masyarakat, sensor kimia stik ini dapat mempermudah dalam proses analisis kandungan Cu^{2+} dalam limbah industri kertas.
2. Memberikan informasi ilmiah kepada masyarakat dan peneliti tentang karakter reagen (waktu kestabilan, pH dan konsentrasi optimum) PAR yang digunakan dalam pembuatan sensor kimia stik untuk analisis Cu^{2+} dengan metode sol-gel, sehingga dapat membantu pengembangan di bidang ilmu sensor.
3. Memberikan konsep/ pola baru dalam proses pembuatan sensor kimia stik menggunakan reagen PAR untuk analisis Cu^{2+} . Konsep ini dapat memberikan sumbangan kepada ilmu dasar kimia, khususnya bidang sensor serta sumbangan informasi kepada masyarakat atau peneliti di bidang kimia lingkungan sebagai sumber alternatif dalam proses analisis kandungan Cu^{2+} dalam limbah industri kertas.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Industri Kertas Proses *Deinking*

Limbah kertas merupakan limbah sisa dari produksi industri pulp dan kertas yang biasanya berwarna hitam atau abu-abu yang diperoleh dari proses pada Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL). Pengolahan kertas bekas menjadi bahan baku kertas melalui proses *deinking* menimbulkan dampak pencemaran logam berat. Pada proses *deinking* terjadi penghilangan tinta dari kertas bekas yaitu dengan melarutkan tinta dari pulp secara mekanis mengakibatkan komponen logam berat yang terdapat dalam tinta tertinggal dalam limbah kertas (Khusna, 2012).

Deinking adalah proses pelepasan tinta dan bahan non serat lain dari larutan kertas bekas. Limbah proses *deinking* menghasilkan limbah yang diklasifikasikan sebagai limbah B3. Umumnya limbah tersebut mengandung logam Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, dan Cd dengan kadar masing-masing sebesar 39,0; 15,1; 110; 13; 142; 3,8 ppm. Kandungan logam berat tersebut berasal dari tinta yang larut dalam air tanah, dimana logam berat tersebut dapat terkonsentrasi dalam tanah dan mengalami peningkatan kadar (Hardiani, 2011).

2.2 Tembaga

Tembaga (Cu) merupakan salah satu logam transisi berwarna coklat kemerahan dengan nomor atom 29, berat atom relatif 63,546 g/mol, berat jenis 8,94 g/cm³, titik lebur 1083⁰C dan titik didih 2595⁰C. Tembaga dalam tabel periodik unsur menempati golongan IB periode 4 dengan konfigurasi elektron

[Ar] $3d^{10} 4s^1$. Unsur tembaga dialam sebagian besar terdapat dalam bentuk persenyawaan, misalnya kalkopirit ($CuFeS_2$), kalkosit (Cu_2S), bornit (Cu_5FeS_4), tenorit (CuO), dan malasit [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$]. Ion yang dibentuk oleh tembaga pada umumnya mempunyai tingkat oksidasi +1 disebut ion kupro dan yang mempunyai tingkat oksidasi +2 disebut ion kupri. Ion kupri lebih stabil daripada ion kupro (Patnaik, 2003). Ion Cu(II) berdasarkan deret Irving-Williams memiliki stabilitas kompleks yang besar dibandingkan dengan logam transisi deret pertama yang lain dengan urutan: $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ (Sukmawati, 2007).

Tembaga merupakan mineral anorganik yang telah dijelaskan oleh melalui firmanNya dalam Al Quran surat Ar-Ra'd (13): 17,

أَنْزَلَ مِنَ السَّمَاءِ مَاءً فَسَالَتْ أَوْدِيَةٌ بِقَدَرِهَا فَاحْتَمَلَ السَّيْلُ زَبَدًا رَابِيًا وَمِمَّا يُوقِدُونَ عَلَيْهِ فِي النَّارِ ابْتِغَاءَ حَلِيَّةٍ أَوْ مَتَاعٍ زَبَدٌ مِثْلُهُ ۗ كَذَلِكَ يَضْرِبُ اللَّهُ الْحَقَّ وَالْبَاطِلَ ۗ فَأَمَّا الزَّبَدُ فَيَذْهَبُ جُفَاءً ۗ وَأَمَّا مَا يَنْفَعُ النَّاسَ فَيَمْكُثُ فِي الْأَرْضِ ۗ كَذَلِكَ يَضْرِبُ اللَّهُ الْأَمْثَالَ ﴿١٧﴾

“Allah Telah menurunkan air (hujan) dari langit, Maka mengalirlah air di lembah-lembah menurut ukurannya, Maka arus itu membawa buih yang mengambang dan dari apa (logam) yang mereka lebur dalam api untuk membuat perhiasan atau alat-alat, ada (pula) buihnya seperti buih arus itu. Demikianlah Allah membuat perumpamaan (bagi) yang benar dan yang bathil. adapun buih itu, akan hilang sebagai sesuatu yang tak ada harganya; adapun yang memberi manfaat kepada manusia, Maka ia tetap di bumi. Demikianlah Allah membuat perumpamaan-perumpamaan”.

Kata *Mimma* (logam) dalam ayat di atas dapat mewakili salah satu jenis logam yaitu tembaga. Tembaga diturunkan Allah SWT ke bumi dengan kadar yang sesuai dan memiliki manfaat terhadap kebutuhan makhluk hidup. Hal ini dijelaskan dalam tafsir *Muyassar* bahwa tembaga yang tetap ditempatkan dalam

bejana adalah tembaga yang bagus, sedangkan yang kurang bagus akan terangkat dalam bentuk kotoran. (Al-Qarni, 2007).

Logam berat Cu digolongkan kedalam logam berat esensial, pada konsentrasi tinggi logam Cu akan menjadi racun bagi organisme hidup. Toksisitas yang dimiliki oleh Cu baru akan bekerja dan memperlihatkan pengaruhnya bila logam ini telah masuk ke dalam tubuh makhluk hidup dalam jumlah besar atau melebihi nilai toleransi makhluk hidup tersebut (Palar, 2004 dalam Hardiani, 2009). Logam berat Cu dari suatu limbah dapat masuk ke dalam tubuh makhluk hidup melalui konsumsi air yang telah tercemar. Adapun ambang batas unsur Cu dalam tanah menurut Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No.82 Tahun 2001 sebesar 2 ppm.

2.3 Sensor Kimia

Secara umum sensor bisa diartikan sebagai alat atau piranti yang dapat *transform* (mengubah) suatu energi ke energi lainnya. Sensor kimia adalah suatu alat analisa (*analytical device*) yang berisi reagen kimia (*chemical reagent*) yang dapat bereaksi dengan analit tertentu dalam larutan atau gas sehingga menghasilkan perubahan fisika-kimiawi yang selanjutnya dapat dirubah menjadi sinyal elektrik yang menunjukkan konsentrasi dari analit tersebut. Performansi atau kemampuan suatu sensor kimia dapat ditunjukkan oleh beberapa parameter berikut (Kuswandi, 2010):

1. Selektivitas

Selektivitas merupakan salah satu parameter penting sensor kimia, dan parameter ini menentukan kelayakan sensor kimia yang digunakan dalam

analisis suatu analit . IUPAC metode penentuan selektivitas suatu sensor ditentukan dengan metode interferensi tetap (*fixed interference method*).

2. Waktu Respon

Menurut IUPAC waktu respon dari suatu sensor kimia dinyatakan sebagai waktu antara pertama kali sensor direaksikan dengan sampel (bisa dicelupkan, diekpos atau dialirkan) dan waktu pertama kali respon menghasilkan sinyal (warna) yang stabil.

Beberapa penelitian telah dilakukan dalam bidang sensor kimia, antara lain: Rahmatulloh (2011) melakukan pembuatan sensor kimia bentuk stik untuk deteksi logam kromium (VI) dalam sampel limbah elektroplating menggunakan reagen *dyphenylcarbazide*. Wulandari (2012) melakukan penelitian tentang pembuatan sensor kimia metode *spot test* sebagai pendeteksi logam berat tembaga (II) dalam air limbah industri kertas menggunakan reagen 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR). Suwanto (2006) membuat sensor optik untuk mendeteksi larutan tembaga (II) menggunakan PAR sebagai *ionophore dye*.

2.4 Metode Sol-Gel

Proses sol gel merupakan proses pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah, dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (sol) membentuk fasa cair kontinyu (gel). Prekursor yang umumnya digunakan adalah senyawa logam anorganik atau organik yang dikelilingi oleh ligan seperti logam alkoksida ($M(OR)_z$), dimana R menunjukkan gugus alkil (C_nH_{2n+1}). Logam alkoksida banyak digunakan karena sifatnya yang mudah bereaksi dengan air (Fernandez, 2011).

Katalis yang digunakan pada proses hidrolisis adalah jenis katalis asam atau katalis basa, namun proses hidrolisis juga dapat berlangsung tanpa menggunakan katalis. Dengan adanya katalis maka proses hidrolisis akan berlangsung lebih cepat dan konversi menjadi lebih tinggi.

2. Kondensasi

Reaksi kondensasi melibatkan ligan hidroksil untuk menghasilkan polimer dengan ikatan M-O-M. Adapun reaksi kondensasi menggunakan katalis asam adalah sebagai berikut (Buckley, 1994):



Reaksi kondensasi terjadi dengan melibatkan gugus hidroksil pada silanol untuk membentuk polimer dengan ikatan siloksan (Si-O-Si) (Fahmiati, 2006)

3. Pematangan (*aging*)

Setelah reaksi hidrolisis dan kondensasi, dilanjutkan dengan proses pematangan gel yang terbentuk. Proses ini lebih dikenal dengan proses *aging*. Proses pematangan ini terjadi reaksi pembentukan jaringan gel yang lebih kaku dan kuat. Hasil dari proses *aging* ini disebut dengan *wetgel* atau *hydrogel*.

4. Pengeringan (*drying*)

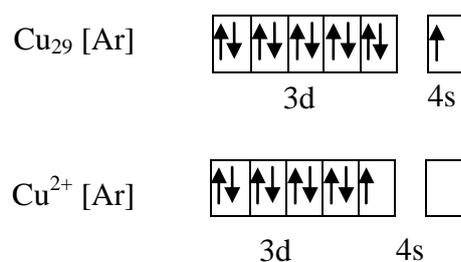
Tahapan terakhir adalah proses penguapan larutan dan cairan yang tidak diinginkan untuk mendapatkan struktur sol gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi. Menurut Lalena, dkk (2008) terdapat dua jenis hasil yang diperoleh dari proses *drying* ini, yaitu apabila pelarut dan air di dalam *hydrogel* dihilangkan menggunakan suhu tinggi, maka struktur yang terbentuk disebut *aerogel*. Apabila pelarut dan air di dalam *hydrogel* dihilangkan menggunakan penguapan pada suhu ruang, maka struktur yang terbentuk disebut *xerogel*.

Rahmatulloh (2011) dan Prabowo, dkk. (2013) menggunakan metode sol-gel untuk membentuk lapisan tipis sebagai daerah *interface* dalam sensor stik. Prekursor yang digunakan adalah *tetraetilortosolika* (TEOS). Proses sol-gel memiliki kelebihan berupa sintesis dapat dilakukan pada temperatur kamar dan proses penanganannya relatif sederhana, sehingga dalam pembuatan sensor stik sering digunakan untuk membuat lapisan tipis sebagai daerah *interface* (Suwanto, 2006).

2.5 Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks merupakan senyawa yang dalam pembentukannya melibatkan pembentukan ikatan kovalen koordinasi antara ion logam sebagai atom pusat dan ligan sebagai atom donor yang dapat mendonorkan elektronnya ke atom pusat, sehingga sering disebut juga dengan senyawa koordinasi (Effendy, 2007). Pada umumnya ion pusat merupakan ion-ion logam transisi karena masih memiliki orbital *d* dan *f* yang belum terisi penuh, sebagai akseptor pasangan elektron (Suwanto, 2006).

Ion tembaga (II) mempunyai konfigurasi elektronik d^9 dan mempunyai elektron yang tak berpasangan seperti ditunjukkan pada Gambar 2.2 (Suwanto, 2006):



Gambar 2.2 Konfigurasi elektron Cu dan Cu^{2+} (Suwanto, 2006)

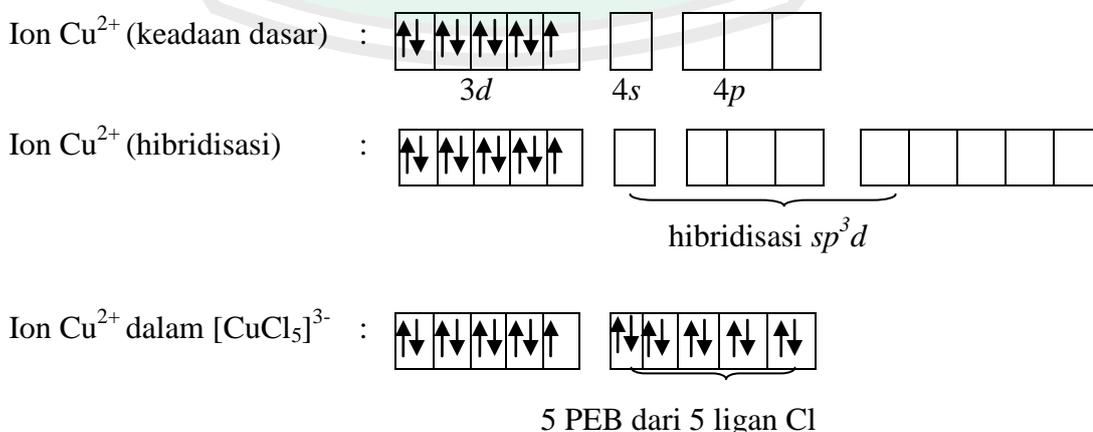
Logam tembaga mampu membentuk senyawa kompleks dengan warna khas dan bersifat paramagnetik. Proses pembentukan ikatan pada senyawa kompleks dapat dijelaskan dengan tiga teori pembentukan senyawa kompleks, antara lain: *valence bond theory* (teori ikatan valensi) dan *crystal field theory* (teori medan kristal) (Effendy, 2007).

2.5.1 *Valence Bond Theory* (Teori Ikatan Valensi)

Teori ikatan valensi dapat menjelaskan pembentukan ikatan, struktur, dan sifat kemagnetan senyawa koordinasi. Berdasarkan teori ini, pembentukan senyawa kompleks melibatkan reaksi antara asam Lewis (atom pusat) dengan basa-basa Lewis (ligan). Dalam berikatan dengan ligan-ligan, atom pusat menggunakan orbital-orbital hibrida yang diperoleh dari proses hibridisasi. Hibridisasi adalah proses pembentukan orbital-orbital hibrida dengan tingkat energi yang sama melalui kombinasi linier orbital-orbital atom dengan tingkat energi yang berbeda.

Pembentukan senyawa kompleks pada logam tembaga (II) dapat dilihat pada senyawa $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ (Effendy, 2007):

Konfigurasi elektron Cu^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^9$

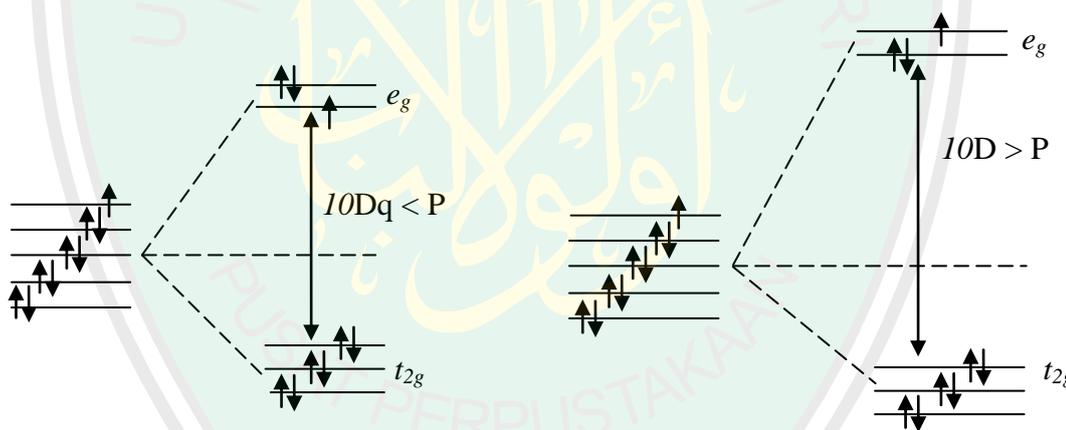


Gambar 2.3 Diagram orbital pembentukan senyawa $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ (Effendy, 2007)

Kompleks $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ yang memiliki geometri trigonal bipiramidal bersifat paramagnetik yang ditunjukkan dengan adanya sebuah elektron tidak berpasangan.

2.5.2 Crystal Field Theory (Teori Medan Kristal)

Berdasarkan teori medan Kristal, interaksi antara atom pusat dan ligan dalam suatu kompleks dianggap sepenuhnya interaksi elektrostatik. Interaksi ini menimbulkan medan kristal dan mengakibatkan naiknya tingkat energi semua orbital yang dimiliki oleh atom pusat. Interaksi tersebut menyebabkan pemisahan orbita-orbita d dari atom pusat. Kompleks oktahedral dapat memiliki medan kuat atau medan lemah. Kompleks tetrahedral memiliki medan lemah. Kompleks bujur sangkar memiliki medan kuat. Berikut merupakan gambar pemisahan orbital d^0 untuk medan lemah dan medan kuat (Effendy, 2007):



Gambar 2.4 Medan lemah

Gambar 2.5 Medan Kuat

2.5.3 Teori Orbital Molekul

Teori orbital molekul didasarkan atas asumsi, yaitu pada pembentukan senyawa kompleks terjadi interaksi antara orbital-orbital dari atom pusat dengan orbital-orbital ligan membentuk orbital molekul. Orbital molekul senyawa kompleks dapat diperoleh dari kombinasi linier orbital-orbital dari atom pusat

3. Ligan tridentat adalah ligan dengan tiga atom donor
4. Ligan polidentat adalah ligan dengan dua atau lebih atom donor

2.6.1 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol (PAR)

Bentuk netral dari molekul PAR bisa berada pada kisaran pH 2,1 dan 4,2 dengan panjang gelombang pada 385 nm, sedangkan untuk anionnya HR^- pada panjang gelombang 413 nm pada rentang pH 4,2-7,0. Sedangkan dalam keadaan basa, yaitu pH 10,5-13 kedua gugus hidroksil berdisosiasi membentuk R^{2-} ($\lambda_{maks} = 490nm$). PAR dengan ion logam transisi membentuk kompleks berwarna merah atau ungu (Kuswandi, 2010).

Suwanto (2006) dan Wulandari (2012) telah melakukan penelitian bahwa PAR dapat digunakan sebagai reagen sensitif untuk analisis logam berat tembaga (II) dalam suatu sampel. Sensor kimia dengan menggunakan reagen PAR memiliki hasil maksimum pada pH 6 dan konsentrasi reagen PAR sebesar 0,02%. Reagen PAR yang bertindak sebagai ligan akan bereaksi membentuk senyawa kompleks berwarna dengan logam berat tembaga (II) sebagai atom pusat.

Tabel 2.1 Hasil penentuan panjang gelombang maksimum $[Cu(PAR)_2]$

Kompleks	λ_{maks} (nm)	Konsentrasi Cu (ppm)	Warna PAR	Warna yang Terbentuk
$[Cu(PAR)_2]$	509,50	6,355	Kuning	Merah (Suwanto, 2006)
	508,50	0,304		Oranye (Wulandari, 2012)

2.7 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer UV-Vis memiliki prinsip kerja, yaitu penyerapan (absorpsi) sinar UV dan sinar tampak pada umumnya dihasilkan oleh eksitasi elektron-elektron ikatan, akibatnya panjang gelombang pita yang mengabsorpsi dapat dihubungkan dengan ikatan yang mungkin ada dalam suatu molekul. Sinar

2.9 Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)

Metode spektrofotometer serapan atom (SSA) adalah metode yang berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Cahaya pada panjang gelombang ini mempunyai cukup energi untuk mengubah tingkat elektronik suatu atom. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik. Dengan absorpsi energi, berarti memperoleh lebih banyak energi, suatu atom pada keadaan dasar dinaikkan tingkat energinya ke tingkat eksitasi (Khopkar,1990 dalam Rahmatulloh, 2011).

Metode ini sering digunakan dalam analisis logam dalam suatu sampel karena sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah. Metode serapan atom sangatlah spesifik. Logam-logam yang membentuk campuran kompleks dapat dianalisis dan selain itu tidak selalu diperlukan sumber energi yang besar. Penelitian Supriyanto dan Susana (2006), Arifin, dkk (2006), dan Andrianto (2008) menunjukkan bahwa AAS dapat digunakan untuk analisis logam berat tembaga (II), sehingga secara kuantitatif dapat diketahui konsentrasi tembaga (II) dalam sampel. Adapun menurut Hayati (2009) kadar logam berat tembaga (II) dalam sampel limbah industri kertas proses *deinking* industri kertas adalah 53 mg/L.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini akan dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik dan Laboratorium Kimia Fisika, Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Penelitian dilakukan mulai bulan Februari sampai Juli 2015.

3.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam pembuatan sensor kimia stik untuk mendeteksi Cu^{2+} antara lain: 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR), metanol, HNO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tetraetilortosilika (TEOS), dinatrium hidrogen fosfat (Na_2HPO_4), buffer asetat pH 4, 5, 6 dan buffer fosfat pH 7, 8 (bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini berderajat pro analisis), akuademin, kertas *whatman* No. 1 (0,45 μm), dan sampel limbah kertas proses *deinking*.

3.3 Alat

Alat-alat yang digunakan untuk pembuatan sensor kimia bentuk stik untuk analisis Cu^{2+} , yaitu neraca analitik, pipet volume, pipet ukur, magnetic stirrer, *hotplate*, spektrofotometer UV-Vis (varian), spektrofotometer *infra red* (IR) (varian), spektrofotometer serapan atom (SSA) varian spektra AA 240, dan peralatan gelas.

3.4 Rancangan Penelitian

Tahapan penelitian dalam pembuatan sensor kimia stik untuk mendeteksi logam berat Cu^{2+} dalam limbah industri kertas proses *deinking* adalah diawali dengan optimasi parameter analitik dalam pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ menggunakan variasi pH, konsentrasi reagen, dan waktu kestabilan, serta ditentukan panjang gelombang maksimum PAR dan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$. Kemudian dilakukan uji selektivitas, dan hasil yang diperoleh digunakan untuk menentukan kondisi optimum penambahan konsentrasi Na_2HPO_4 untuk mengurangi adanya gangguan dari logam Zn^{2+} . Setelah didapat kondisi optimum, dibuat sensor kimia stik Cu^{2+} yang terdiri dari dua tahap, yaitu pembuatan sensor kimia stik dan deret intensitas warna. Sensor kimia stik yang sudah jadi, di karakterisasi dengan menggunakan IR dan ditentukan waktu respon sensor terhadap analit Cu^{2+} . Terakhir dilakukan uji sensor kimia stik Cu^{2+} terhadap sampel limbah industri kertas proses *deinking* hasilnya dibandingkan dengan analisis menggunakan SSA.

3.5 Optimasi Parameter Analitik (Wulandari, 2012)

3.5.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum PAR

Larutan reagen PAR 10,0 ppm sebanyak 5,0 mL disiapkan dalam tabung reaksi. Kemudian diukur panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang 300-800 nm. Blanko yang digunakan adalah methanol.

3.5.2 Panjang Gelombang Maksimum Kompleks [Cu(PAR)₂]

Larutan standar Cu²⁺ 3,0 ppm sebanyak 2,0 mL disiapkan dalam tabung reaksi dan ditambah 2,0 mL larutan buffer asetat pH 6,0. Kemudian ditambah 2,0 mL reagen PAR 10,0 ppm dan dihomogenkan. Kemudian diukur panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang 300-800 nm. Blanko yang digunakan adalah metanol, akuademin, dan larutan buffer asetat pH 6,0.

3.5.3 Penentuan Waktu Kestabilan Kompleks [Cu(PAR)₂]

Larutan standar Cu²⁺ 3,0 ppm sebanyak 2,0 mL disiapkan dalam tabung reaksi dan ditambah 2,0 mL larutan buffer asetat pH 6,0. Kemudian ditambah 2,0 mL reagen PAR 10,0 ppm dan dihomogenkan. Larutan diukur nilai absorbansi selama rentang waktu 4 jam dengan interval 40 menit pada tiap pengukuran. Pengukuran dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang maksimum [Cu(PAR)₂] (prosedur 3.5.2). Blanko yang digunakan adalah metanol, akuademin, dan larutan buffer asetat pH 6,0.

3.5.4 Penentuan pH Optimum [Cu(PAR)₂]

Larutan standar Cu²⁺ 3,0 ppm sebanyak 2,0 mL disiapkan dalam 5 tabung reaksi yang berbeda. Masing-masing ditambah 2,0 mL larutan buffer variasi pH 4,0-8,0 dengan interval 1. Kemudian ditambah 2,0 mL reagen PAR 10,0 ppm dan dihomogenkan. Larutan didiamkan pada waktu kestabilan (prosedur 3.5.3) dan diukur nilai absorbansi dengan spektrofotometer UV-Vis menggunakan panjang gelombang maksimum (prosedur 3.5.2). Blanko yang digunakan adalah metanol, akuademin, dan larutan buffer asetat dengan variasi pH 4,0; 5,0; 6,0 serta larutan buffer fosfat dengan variasi pH 7,0; 8,0.

3.5.5 Penentuan Konsentrasi Optimum Reagen PAR

Larutan standar Cu^{2+} 3,0 ppm sebanyak 2,0 mL disiapkan dalam 5 tabung reaksi yang berbeda. Masing-masing ditambah 2,0 mL larutan buffer pH optimum (prosedur 3.5.4). Kemudian ditambah 2,0 mL reagen PAR dengan variasi konsentrasi 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; dan 40,0 ppm dan dihomogenkan. Larutan didiamkan pada waktu kestabilan (prosedur 3.5.3) dan diukur nilai absorbansi dengan spektrofotometer UV-Vis menggunakan panjang gelombang maksimum (prosedur 3.5.2). Blanko yang digunakan adalah metanol, akuademin, dan larutan buffer pH optimum (prosedur 3.5.4).

3.6 Uji interferensi (Uji selektivitas) (Wulandari, 2012)

Selektivitas dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui pengaruh ion-ion logam Zn^{2+} yang berpotensi mengganggu proses analisis Cu^{2+} menggunakan reagen PAR. Larutan Cu^{2+} sebanyak 2,0 mL dengan konsentrasi 1,0 ppm dipipet ke dalam 3 tabung reaksi. Kemudian pada masing-masing larutan ditambahkan 2,0 mL larutan Zn^{2+} sehingga perbandingan konsentrasi Cu^{2+} dan Zn^{2+} sebesar 1:1; 1:10; 1:100. Reagen PAR sebanyak 2,0 mL pada kondisi optimum ditambahkan ke dalam larutan tersebut. Larutan didiamkan pada waktu kestabilan (prosedur 3.5.3) dan diuji dengan spektrofotometer UV-Vis. Hasil absorbansi dibandingkan dengan absorbansi pada larutan Cu^{2+} dengan perlakuan sama tanpa penambahan Zn^{2+} .

3.6.1 Optimasi Konsentrasi Na_2HPO_4 untuk Pemisahan Logam Cu^{2+} Terhadap Zn^{2+} (Svehla, 1990)

Larutan Cu^{2+} dan Zn^{2+} 1,0 ppm masing-masing sebanyak 2,0 mL dipipet ke dalam 3 tabung reaksi berbeda. Kemudian masing-masing ditambahkan 2,0 mL

Na_2HPO_4 variasi konsentrasi 0,25; 0,5; dan 0,75 M. Larutan disaring dan diambil filtrat. Reagen PAR pada kondisi optimum ditambahkan sebanyak 2,0 mL ke dalam larutan, divortex, dan didiamkan pada waktu kestabilan (prosedur 3.5.3). Larutan di uji dengan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang maksimum $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ (prosedur 3.5.2) dan hasil absorbansi dibandingkan dengan absorbansi $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$. Nilai absorbansi yang paling mendekati absorbansi $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ merupakan konsentrasi optimum Na_2HPO_4 .

3.7 Pembuatan Sensor Kimia Stik Cu^{2+}

3.7.1 Pembuatan sensor kimia stik (Kuswandi, 2010).

Reagen PAR dalam kondisi optimum sebanyak 1,5 mL dimasukkan ke dalam beker gelas 50 mL dan ditambah 1,5 mL TEOS. Kemudian ditambah 1,38 mL akuademin dan 0,1 mL HCl 0,03 M. Komposisi campuran distirrer selama 24 jam hingga homogen dan membentuk larutan agak kental. Kemudian dilapiskan pada kertas *whatman* ukuran 2,0 cm x 2,0 cm. Lapisan ditekan dengan kaca dan didiamkan selama 24 jam pada suhu kamar untuk didapatkan lapisan dengan permukaan tipis dan kering. Kemudian kertas *whatman* yang sudah dilapisi dan kering, ditempelkan pada kertas foto ukuran 2,0 cm x 6,0 cm menggunakan *double tape*. Sehingga diperoleh sensor kimia yang mengandung reagen PAR dalam bentuk stik.

3.7.2 Waktu Respon (Kuswandi, 2010)

Sensor bentuk stik diuji ke dalam larutan Cu^{2+} 3,0 ppm. Dicatat waktu ketika pertama kali terjadi perubahan warna. Pengulangan dilakukan sebanyak tiga kali.

3.7.3 Pembuatan Deret Intensitas Warna Terhadap Berbagai Konsentrasi (Rahmatulloh, 2011)

Sensor kimia yang sudah dibuat pada prosedur 3.6.2 diuji ke dalam larutan standar Cu^{2+} 0,0; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 ppm dan ditunggu hingga warna merah yang terbentuk merata (prosedur 3.7.2). Warna yang terbentuk pada masing-masing sensor difoto dan dilakukan pengulangan sebanyak 3 kali dengan sensor kimia stik yang berbeda.

3.8 Uji Interaksi dengan Metode Spektrofotometer *Infra Red* (IR) (Rahmatulloh, 2011)

Uji interaksi gugus fungsi antara PAR dan kertas *whatman* pada sensor kimia stik dilakukan dengan metode spektrofotometer *infra red* (IR). Kertas *whatman* yang sudah dilapisi gel sebanyak 10,0 mg digerus dengan 20,0 mg KBr dalam keadaan bebas air dan dibuat dalam bentuk lempeng KBr. Kemudian lempeng KBr diukur serapannya dengan spektrofotometer IR. Metode yang sama dilakukan untuk kertas *whatman* yang belum dilapisi gel dan reagen PAR. Kemudian dibandingkan hasil dari ketiganya.

3.9 Uji Kinerja Sensor Terhadap Air Limbah Industri Kertas

3.9.1 Destruksi Sampel (SNI, 2004 dan Wulandari, 2012)

Sampel dipreparasi terlebih dengan proses destruksi. Sampel diambil sebanyak 100,0 mL dan dimasukkan ke dalam beaker glass. Kemudian ditambahkan 5,0 mL larutan HNO_3 1 %, dipanaskan hingga volume tersisa 10,0 mL, lalu didinginkan. Sampel disaring ke dalam labu ukur 100 mL, ditandabatkan dengan akuademin, dan dihomogenkan.

3.9.2 Uji Kinerja Sensor Cu^{2+} Bentuk Stik (Rahmatulloh, 2011)

Sampel yang telah didestruksi terlebih dahulu ditambahkan ditambahkan 2,0 mL Na_2HPO_4 kondisi optimum (prosedur 3.6.1). Kemudian larutan disaring dan diambil filtrat. Sensor kimia stik diuji kedalam sampel yang telah dipreparasi. Kemudian ditentukan kadar kandungan Cu^{2+} dalam air limbah industri kertas tersebut melalui perubahan warna sensor kimia Cu^{2+} stik tes. Konsentrasi Cu^{2+} di dalam limbah industri kertas ditentukan dari intensitas warna pada deret intensitas warna sensor Cu^{2+} stik tes.

3.9.3 Uji perbandingan sampel dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)

Kandungan Cu^{2+} dalam sampel limbah kertas proses *deinking* juga dilakukan uji perbandingan menggunakan SSA. Sampel limbah yang telah didestruksi diukur menggunakan SSA dengan tipe nyala udara-asetilen. Kondisi alat yang digunakan adalah panjang gelombang dari lampu katoda Cu 324,7 nm; laju alir asetilen 2,50 L/menit; laju alir udara 13,50 L/menit; lebar celah 0,5 mm; dan tinggi burner 13,0 mm (Gandjar dan Abdul, 2007). Hasil uji SSA ini dibandingkan dengan uji menggunakan sensor kimia stik.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

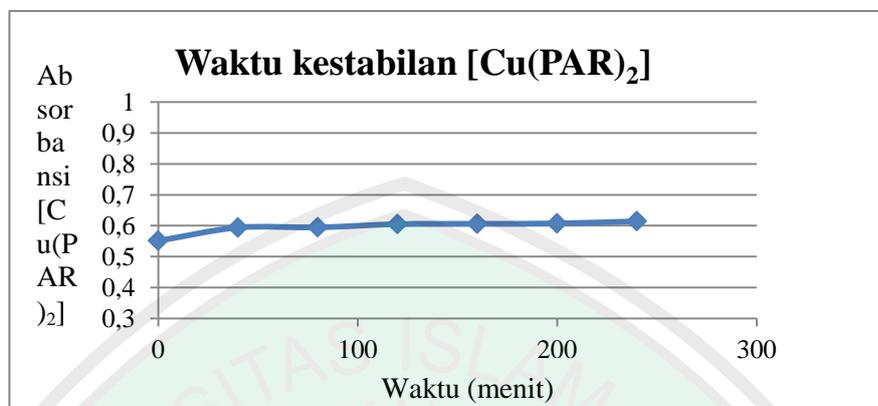
Penelitian tentang pembuatan sensor kimia stik menggunakan reagen 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) ini dilakukan untuk membuat suatu alat analisa yang dapat digunakan untuk mendeteksi Cu^{2+} dalam sampel limbah industri kertas proses *deinking* dengan rentang konsentrasi 0 – 3,0 ppm. Penelitian dilakukan dengan lima tahap, yaitu optimasi parameter analitik dalam pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$, uji selektivitas PAR, pembuatan sensor kimia stik, uji interaksi sensor kimia stik menggunakan spektrofotometer *Infra Red* (IR), dan uji kinerja sensor kimia stik terhadap Cu^{2+} dalam sampel limbah industri kertas proses *deinking*.

4.1 Optimasi Parameter Analitik

4.1.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum PAR

Panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) PAR ditentukan dengan mengukur absorbansi larutan reagen PAR 10,0 ppm yang berwarna kuning menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan rentang panjang gelombang 300-800 nm. λ_{maks} PAR akan dibandingkan dengan λ_{maks} PAR setelah direaksikan dengan Cu^{2+} untuk membuktikan adanya reaksi pembentukan kompleks. Hasil pengukuran λ_{maks} PAR dapat dilihat pada Gambar 4.1:

Hasil penentuan waktu kestabilan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ kondisi pH 6,0 selama rentang waktu 4 jam dapat dilihat pada Gambar 4.5:



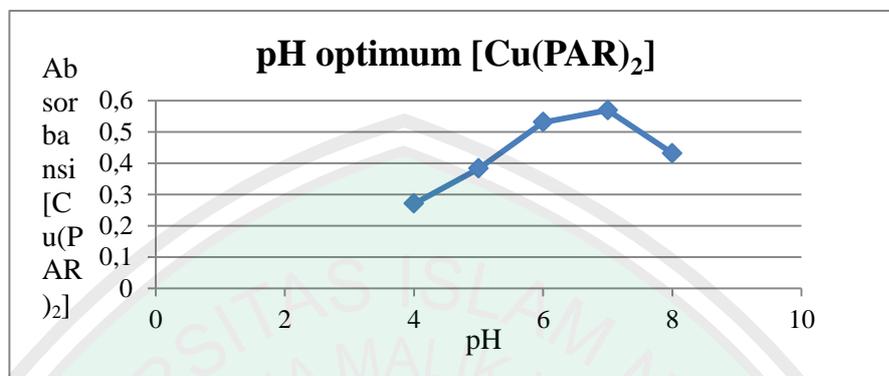
Gambar 4.5 Grafik penentuan waktu kestabilan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$

Gambar 4.5 menunjukkan bahwa rentang waktu yang dibutuhkan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ dalam membentuk kompleks paling stabil dimulai pada menit 40 dan tetap stabil hingga menit 240. Hal ini menunjukkan bahwa $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ merupakan kompleks yang stabil karena belum mengalami penurunan nilai absorbansi hingga waktu 240 menit.

4.1.4 Penentuan pH Optimum $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$

Pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ yang maksimum dipengaruhi oleh kondisi pH, sehingga perlu ditentukan pH optimum larutan. Larutan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ dalam kondisi pH optimum akan memberikan hasil pengukuran absorbansi dengan kepekaan yang tinggi ditunjukkan dengan nilai absorbansi tertinggi (Umaniyah, 2010). Variasi yang digunakan dalam optimasi pH pada penelitian ini 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; dan 8,0. Pengkondisian pH larutan dilakukan dengan penambahan larutan buffer. Fungsi larutan buffer selain untuk mengetahui pH optimum $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$, juga berfungsi untuk mempertahankan pH larutan, sehingga dapat mempertahankan stabilitas pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ (Kumar, 2005). Pengukuran

dilakukan pada rentang waktu kestabilan dengan λ_{maks} $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$, yaitu 508,9 nm. Hasil pengukuran absorbansi kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ dengan variasi pH ditunjukkan pada Gambar 4.6:



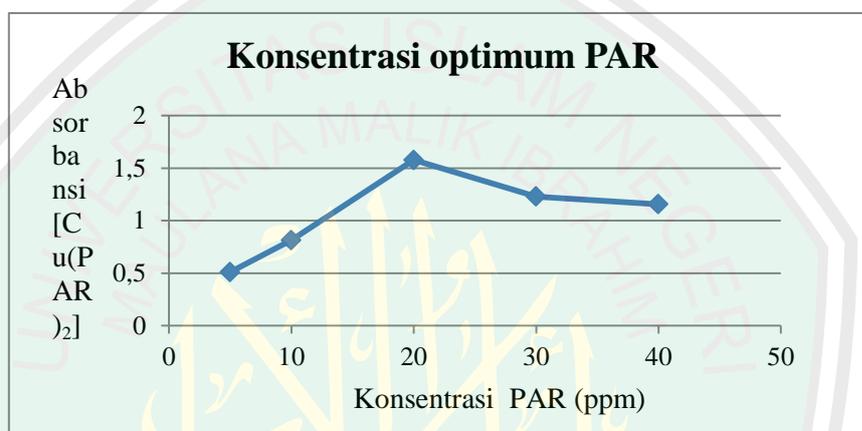
Gambar 4.6 Grafik absorbansi kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ terhadap variasi pH

Gambar 4.6 menunjukkan bahwa pH optimum yang dibutuhkan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ dalam membentuk kompleks paling optimum adalah pH 7,0, hal ini ditandai dengan nilai absorbansi tertinggi. Demikian juga hasil penelitian Paula (2004) menyebutkan bahwa pH optimum pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ adalah pH 7,0. Absorbansi bernilai rendah ketika berada pada kondisi asam karena ion H^+ yang dihasilkan bersaing dengan Cu^{2+} dalam membentuk ikatan dengan PAR (Pavasant, dkk., 2006). Absorbansi juga mengalami penurunan pada kondisi pH 8,0. Hal ini dikarenakan pada kondisi basa Cu^{2+} akan mengalami proses pengendapan, sehingga konsentrasi Cu^{2+} berkurang dan mengurangi absorbansi (Crane, dkk., 1995).

4.1.5 Penentuan Konsentrasi Optimum Reagen PAR

Pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ yang maksimum juga dipengaruhi oleh konsentrasi reagen PAR. Konsentrasi PAR yang optimum akan menghasilkan pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ yang optimum. Hal ini ditunjukkan dengan intensitas

warna merah dan nilai absorbansi tertinggi. Konsentrasi optimum reagen PAR ditentukan dengan mengukur absorbansi larutan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ pada kondisi pH 7,0 yang merupakan pH optimum dengan variasi konsentrasi reagen PAR 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; dan 40,0 ppm. Pengukuran dilakukan pada rentang waktu kestabilan dengan λ_{maks} $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$, yaitu 508,9 nm. Hasil pengukuran absorbansi kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ dengan variasi konsentrasi ditunjukkan pada Gambar 4.5:



Gambar 4.7 Grafik absorbansi kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ terhadap variasi konsentrasi

Gambar 4.7 menunjukkan bahwa konsentrasi optimum reagen PAR dalam membentuk $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ adalah 20,0 ppm yang ditandai dengan nilai absorbansi tertinggi. Absorbansi bernilai rendah ketika konsentrasi PAR yang ditambahkan sebesar 5,0 dan 10,0 ppm karena jumlah PAR sebagai ligan lebih sedikit dibandingkan jumlah Cu^{2+} yang ada dalam larutan, sehingga tidak semua Cu^{2+} bereaksi dengan PAR membentuk $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$. Reagen PAR yang ditambahkan dengan konsentrasi 30,0 dan 40,0 ppm juga mengalami penurunan absorbansi. Hal ini dikarenakan PAR tergolong ligan yang ruah, sehingga dalam keadaan berlebihan akan menghalangi reaksi pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ dan mengurangi intensitas warna merah yang dihasilkan.

4.2 Uji Interferensi (Uji selektivitas)

Uji selektivitas berfungsi untuk mengetahui kemampuan sensor kimia stik yang mengandung PAR dalam proses analisis Cu^{2+} dengan adanya gangguan dari logam lain, yaitu Zn^{2+} . Hal ini ini dikarenakan, logam Zn^{2+} dapat bereaksi dengan PAR membentuk $[\text{Zn}(\text{PAR})_2]$ (Rossi dan Tubino, 2003). Selain itu, nilai absorptivitas molar (ϵ) $[\text{Zn}(\text{PAR})_2]$, yaitu $9,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ lebih besar dibandingkan nilai ϵ $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$, yaitu $4,9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Marczenko dan Maria, 2000). Semakin tinggi nilai ϵ , maka semakin besar intensitas cahaya yang diserap oleh senyawa, sehingga absorbansi $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ akan terganggu dengan adanya pembentukan $[\text{Zn}(\text{PAR})_2]$.

Uji selektivitas dilakukan dengan menambahkan larutan Zn^{2+} kedalam larutan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ pada kondisi optimum. Perbandingan konsentrasi antara Cu^{2+} dan Zn^{2+} adalah 1:1; 1:10; 1:100. Larutan diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 508,9 nm. Nilai absorbansi yang didapatkan dibandingkan dengan absorbansi pada larutan Cu^{2+} dengan perlakuan sama tanpa penambahan Zn^{2+} . Hasil uji selektivitas terhadap logam Zn^{2+} dapat dilihat pada Tabel 4.1:

Tabel 4.1 Hasil pengukuran absorbansi pada uji selektivitas

Perbandingan Konsentrasi Cu^{2+} dan Zn^{2+} (ppm)	Absorbansi
1:0	0,5423
1:1	0,7097
1:10	1,1127
1:100	1,0836

Hasil uji selektivitas berdasarkan pengukuran absorbansi pada Tabel 4.1 menunjukkan bahwa logam Zn^{2+} dapat mengganggu reaksi antara Cu^{2+} dengan

PAR, hal ini ditunjukkan dengan adanya peningkatan nilai absorbansi. Berdasarkan hasil perhitungan selektivitas (lampiran 7), logam Zn^{2+} sudah mulai mengganggu pada perbandingan 1:1 dengan persentase melebihi 3 % .

4.2.1 Optimasi Konsentrasi Na_2HPO_4 untuk Pemisahan Logam Cu^{2+} Terhadap Zn^{2+}

Gangguan logam Zn^{2+} dalam proses analisis Cu^{2+} menggunakan sensor kimia stik dapat dikurangi dengan menambahkan larutan Na_2HPO_4 . Logam Zn^{2+} akan lebih mudah mengendap dibanding dengan Cu^{2+} jika bereaksi dengan Na_2HPO_4 . Hal ini dikarenakan, nilai hasil kali kelarutan (Ksp) $Zn_3(PO_4)_2$, yaitu $9,1 \times 10^{-37}$ lebih kecil dibanding Ksp $Cu_3(PO_4)_2$, yaitu $1,3 \times 10^{-33}$ (Murov, 2004). Berdasarkan nilai Ksp tersebut, jika Na_2HPO_4 ditambahkan dalam jumlah berlebih dapat dimungkinkan Cu^{2+} akan bereaksi juga dengan Na_2HPO_4 . Sehingga, perlu dilakukan optimasi konsentrasi Na_2HPO_4 . Optimasi Na_2HPO_4 dilakukan dengan variasi konsentrasi 0,25; 0,5; dan 0,75 M. Larutan dengan tiga variasi konsentrasi tersebut dilakukan pengukuran absorbansi. Selanjutnya hasil yang didapat dibandingkan dengan absorbansi $[Cu(PAR)_2]$. Hasil pengukuran absorbansi dapat dilihat pada Tabel 4.2:

Tabel 4.2 Hasil pengukuran absorbansi pada optimasi konsentrasi Na_2HPO_4

Konsentrasi Na_2HPO_4 (M)	Absorbansi
0	0,8167
0,25	0,5898
0,5	0,5758
0,75	0,3997

Tabel 4.2 menunjukkan bahwa konsentrasi optimum Na_2HPO_4 yang dapat ditambahkan kedalam larutan adalah 0,5 M. Hal ini dikarenakan, pada konsentrasi tersebut memiliki absorbansi yang paling mendekati dengan absorbansi

[Cu(PAR)₂], yaitu 0,5693. Hasil nilai absorbansi yang didapatkan pada penambahan Na₂HPO₄ 0,25 M belum optimum. Sedangkan pada penambahan konsentrasi Na₂HPO₄ 0,75 M, jumlah logam Cu²⁺ dalam larutan ikut berkurang, hal ini ditandai dengan nilai absorbansi yang lebih kecil dibandingkan absorbansi [Cu(PAR)₂]. Selanjutnya, konsentrasi optimum Na₂HPO₄ yang diperoleh dapat digunakan dalam proses preparasi untuk mengurangi kandungan Zn²⁺ dalam sampel.

4.3 Pembuatan Sensor Kimia Stik Cu²⁺

4.3.1 Pembuatan sensor kimia stik

Pembuatan sensor kimia stik diawali dengan pembuatan lapisan gel yang mengandung reagen PAR menggunakan metode sol-gel melalui dua tahap reaksi, yaitu hidrolisis dan kondensasi. Lapisan gel dibuat dengan mencampurkan reagen PAR kondisi optimum kedalam *tetraetilortosilika* (TEOS), akuademin, dan HCl. Kemudian gel dilapiskan pada kertas *whatmann* sebagai material pendukung dan didiamkan selama 24 jam menggunakan suhu ruang.

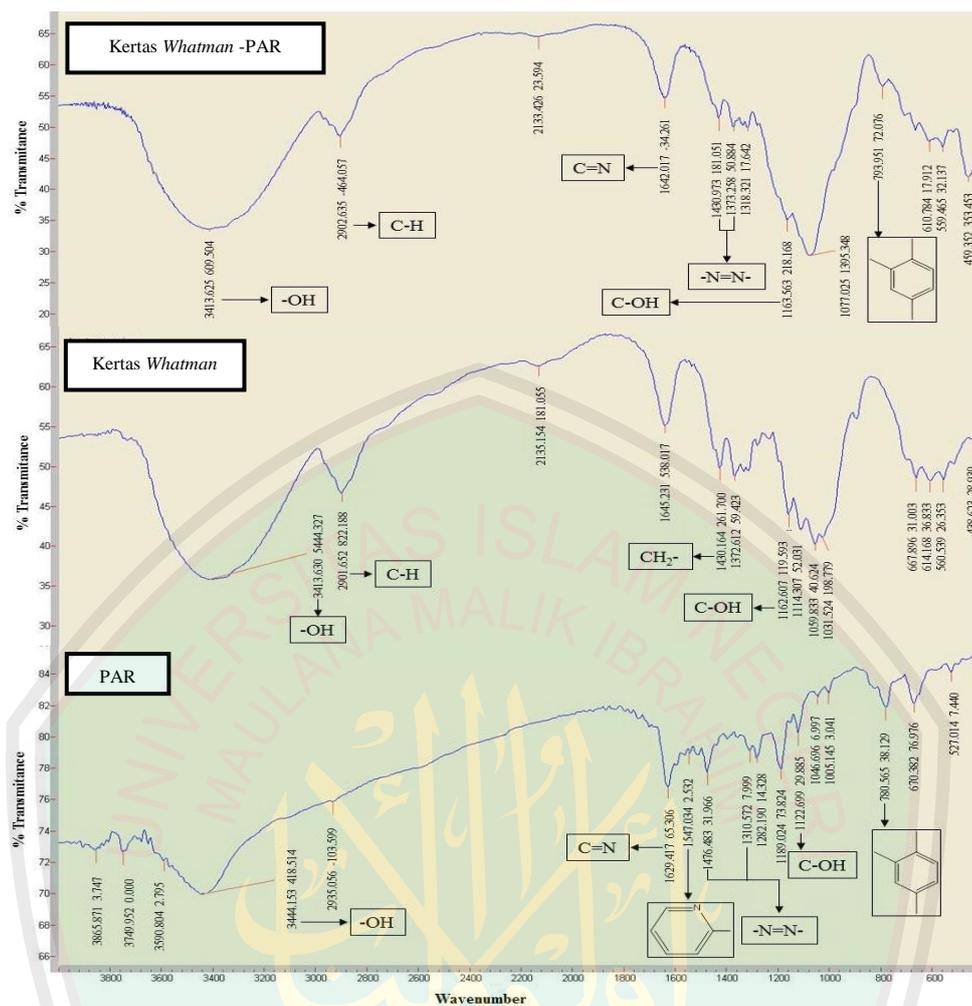
TEOS merupakan alkoksilan yang sering digunakan sebagai prekursor dalam pembuatan lapisan gel. Hal ini dikarenakan, TEOS memiliki rantai cabang lebih sedikit dibandingkan jenis alkoksilan lain, sehingga akan lebih mudah mengalami proses hidrolisis (Milea, 2011). Proses hidrolisis TEOS terjadi karena adanya air dan akan dipercepat dengan katalis asam, yaitu HCl. Penggunaan katalis asam, yaitu HCl akan menghasilkan gel yang memiliki kerapatan lebih tinggi dibandingkan dengan menggunakan katalis basa (Buckle, 1994). Proses hidrolisis menyebabkan seluruh gugus alkoksi pada TEOS digantikan dengan gugus hidroksil, sehingga terbentuk silanol. Silanol yang terbentuk akan

mengalami reaksi kondensasi dengan melibatkan gugus hidroksil dan dipercepat dengan adanya katalis HCl untuk membentuk struktur polimer melalui ikatan siloksan (Si-O-Si). Polimer atau jaringan terpadu yang terbentuk akan menjebak reagen, sehingga didapatkan gel yang mengandung reagen PAR.

Proses selanjutnya, gel dilapiskan dan dikeringkan pada suhu ruang untuk mengurangi kadar air. Pengeringan dilakukan pada suhu ruang karena diharapkan gel yang terbentuk adalah *xerogel*. Menurut Buckle (1994), bentuk *xerogel* lebih diharapkan karena memiliki kerapatan lebih tinggi dibandingkan *aerogel*. Gel dengan kerapatan tinggi akan mengurangi kemungkinan adanya reagen PAR terlepas dari jaringan polimer yang menyebabkan intensitas warna merah berkurang setelah bereaksi dengan Cu^{2+} .

4.3.2 Waktu Respon

Waktu respon ditentukan untuk mengetahui waktu pertama kali sensor mengalami perubahan warna karena adanya reaksi antara reagen PAR dengan analit Cu^{2+} . Waktu respon ditentukan berdasarkan waktu pertama muncul perubahan warna dari kuning menjadi merah pada sensor kimia stik setelah berinteraksi dengan Cu^{2+} . Sensor kimia stik memiliki waktu respon yang baik dalam beraksi dengan Cu^{2+} dengan waktu rata-rata 14 detik. Proses pembacaan pada tahap selanjutnya dilakukan setelah ditunggu selama 3 menit. Hal ini dikarenakan, sensor kimia stik membutuhkan waktu untuk menghasilkan warna merah yang merata pada seluruh permukaan sensor.



Gambar 4.9 Hasil spektra IR reagen PAR, kertas *whatman*, dan kertas *whatman*-PAR

Berdasarkan Gambar 4.9 dapat diketahui gugus fungsi yang terdapat pada reagen PAR adalah:

Tabel 4.3 Hasil uji interaksi menggunakan IR pada reagen PAR

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Gugus Fungsi
Literatur	Hasil Penelitian	
3575 – 3125*	3444,154	-OH
1631**	1629,417	C=N
1575-1480*	1547,034	2-monosubtituen piridin
1477 dan 1384***	1476,483 dan 1310,572	N=N azo
1400-1000*	1122,699	C-O (O dari OH)
790-750*	780,565	subtituen benzena (tri-1,2,4)

* Socrates, 2007

** Karipcin, 2007

*** Husein, 2008

Tabel 4.3 menunjukkan adanya gugus -OH (melebar) pada bilangan gelombang 3444,154 cm^{-1} , C=N pada bilangan gelombang 1629,417 cm^{-1} , 2-monosubstituen piridin (*stretch*) pada bilangan gelombang 1547,034 cm^{-1} , N=N azo pada bilangan gelombang 1476,483 dan 1310,572 cm^{-1} , C-O (O dari OH) alkohol sekunder (*stretch*) pada bilangan gelombang 1122,699 cm^{-1} , dan substituen benzena (tri-1,2,4) pada bilangan gelombang 780,565 cm^{-1} . Hasil uji interaksi menggunakan IR pada kertas *whatman* dapat dilihat pada Tabel 4.4:

Tabel 4.4 Hasil uji interaksi menggunakan IR pada kertas *whatman*

Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Gugus Fungsi
Literatur	Hasil Penelitian	
3575 – 3125*	3413,63	-OH
3000 – 2850*	2901,652	C-H (sp^3)
1480 – 1430*	1430,164	CH ₂ -
1400-1000*	1162,607	C-O (O dari OH)

* Socrates, 2007

Tabel 4.4 menunjukkan adanya gugus -OH (melebar) pada bilangan gelombang 3413,63 cm^{-1} , C-H (sp^3) pada bilangan gelombang 2901,652 cm^{-1} , CH₂- pada bilangan gelombang 1430,164 cm^{-1} , dan C-O (O dari OH) alkohol sekunder (*stretch*) pada bilangan gelombang 1162,607 cm^{-1} . Hasil uji interaksi menggunakan IR pada kertas *whatman*-PAR dapat dilihat pada Tabel 4.5:

Tabel 4.5 Hasil uji interaksi menggunakan IR pada kertas *whatman*-PAR

Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Gugus Fungsi
Socrates, 2007	Hasil Penelitian	
3575 – 3125*	3413,625	-OH
3000 – 2850*	2902,635	C-H (sp^3)
1631**	1642,071	C=N
1477 dan 1384***	1430,973 dan 1373,258	N=N azo
1400-1000*	1163,583	C-O (O dari OH)
790-750*	793,951	substituen benzena (tri-1,2,4)

* Socrates, 2007

** Karipcin, 2007

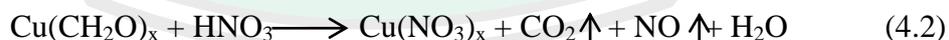
*** Husein, 2008

Tabel 4.5 menunjukkan adanya gugus –OH (melebar) pada bilangan gelombang 3413,625 cm^{-1} , C-H (sp^3) pada bilangan gelombang 2902,635 cm^{-1} , C=N pada bilangan gelombang 1642,017 cm^{-1} , N=N azo 1430,973 dan 1373,258 cm^{-1} , C-O (O dari OH) alkohol sekunder (*stretch*) pada bilangan gelombang 1163,583 cm^{-1} , dan substituen benzena (tri-1,2,4) pada bilangan gelombang 793,951 cm^{-1} . Spektra IR kertas *whatman*-PAR menunjukkan bahwa interaksi yang terjadi antara reagen kertas *whatman* dan PAR adalah interaksi fisik. Hal ini dikarenakan tidak terdapat puncak baru yang muncul.

4.5 Uji Kinerja Sensor Terhadap Air Limbah Industri Kertas

4.5.1 Preparasi Sampel

Sampel limbah industri kertas proses *deinking* sebelum dianalisis perlu dilakukan preparasi dengan cara destruksi untuk memutus ikatan organologam menjadi ion bebas (Wulandari, 2012). Proses destruksi dilakukan dengan penambahan asam nitrat (HNO_3) 1 % dan dipanaskan. Penambahan HNO_3 1% dengan proses pemanasan dapat mempercepat pemutusan ikatan organologam tersebut. Berikut reaksi yang terjadi dalam proses destruksi (Wulandari dan Sukei, 2013):



Senyawa organik dimisalkan dengan $(\text{CH}_2\text{O})_x$ akan didekomposisi oleh HNO_3 sehingga logam Cu akan terlepas ikatannya dari senyawa organik. Selanjutnya, Cu akan diubah kedalam bentuk garamnya menjadi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_x$ yang mudah larut dalam air. Proses destruksi juga menghasilkan gas CO_2 dan NO (Wulandari dan Sukei, 2013).

menggunakan sensor kimia stik. Hasil analisis kadar Cu^{2+} menggunakan SSA dapat dilihat pada Tabel 4.6:

Tabel 4.6 Hasil analisis kadar Cu^{2+} menggunakan SSA

Sampel	Konsentrasi Cu^{2+} Hasil Uji SSA (ppm)	Konsentrasi Cu^{2+} Hasil Uji Sensor Kimia Stik (ppm)
A	0,3	0,25
B	0,24	0,25
C	0,88	1,0

Hasil penentuan kadar Cu^{2+} pada Tabel 4.6 jika dibandingkan dengan hasil penentuan kadar dengan sensor kimia stik memiliki hasil yang hampir sama karena dapat disimpulkan bahwa kadar Cu^{2+} dalam limbah industri kertas proses *deinking* di kota Kediri tidak melebihi ambang batas.

4.6 Konservasi Lingkungan dalam Perspektif Islam

Industri kertas merupakan salah satu industri di Indonesia yang akhir-akhir ini mengalami peningkatan dalam jumlah produksinya. Peningkatan jumlah produksi ini memiliki dampak positif karena dapat meningkatkan perekonomian nasional. Secara nyata dapat dilihat bahwa dengan adanya peningkatan produksi kertas juga memiliki dampak negatif, yaitu kerusakan lingkungan. Kerusakan lingkungan ini diakibatkan limbah yang dibuang masih mengandung logam berat dengan kadar tinggi. Perlu diingat bahwa manusia diperintahkan oleh Allah SWT untuk menghindarkan diri dari perbuatan terlarang seperti membuat kerusakan lingkungan. Hal ini dijelaskan dalam Q.S al-Qashash (28): 77,

وَابْتَغِ فِيمَا آتَاكَ اللَّهُ الدَّارَ الْآخِرَةَ ۗ وَلَا تَنْسَ نَصِيبَكَ مِنَ الدُّنْيَا ۗ وَأَحْسِنَ
كَمَا أَحْسَنَ اللَّهُ إِلَيْكَ ۗ وَلَا تَبْغِ الْفَسَادَ فِي الْأَرْضِ ۗ إِنَّ اللَّهَ لَا يُحِبُّ الْمُفْسِدِينَ ﴿٧٧﴾

“Dan carilah pada apa yang telah dianugerahkan Allah kepadamu (kebahagiaan) negeri akhirat, dan janganlah kamu melupakan bahagianmu dari (kenikmatan) duniawi dan berbuat baiklah (kepada orang lain) sebagaimana Allah telah berbuat baik, kepadamu, dan janganlah kamu berbuat kerusakan di (muka) bumi. Sesungguhnya Allah tidak menyukai orang-orang yang berbuat kerusakan”.

Kata *wabtaghi* (dan carilah) dalam ayat tersebut menjelaskan bahwa Allah SWT telah memerintahkan manusia untuk mencari, menikmati dan memanfaatkan semua hasil ciptaan-Nya untuk diberikan kepada manusia tanpa melupakan-Nya. Allah SWT juga telah memperingatkan manusia untuk tidak berbuat kerusakan (Shihab, 2002), akan tetapi kenyataan saat ini banyak diantara manusia yang membuang hasil limbah industri kertas yang masih mengandung Cu^{2+} di atas ambang batas ke lingkungan. Allah SWT menciptakan segala sesuatu dengan kadar dan ukuran tertentu, sehingga bermanfaat bagi makhluk hidup. Hal ini dijelaskan dalam Q.S. al-Furqan (25): 2,

الَّذِي لَهُ مُلْكُ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ وَلَمْ يَتَّخِذْ وَلَدًا وَلَمْ يَكُنْ لَهُ شَرِيكٌ فِي الْمُلْكِ
وَخَلَقَ كُلَّ شَيْءٍ فَقَدَرَهُ تَقْدِيرًا ﴿٢﴾

“Yang kepunyaan-Nya-lah kerajaan langit dan bumi, dan dia tidak mempunyai anak, dan tidak ada sekutu baginya dalam kekuasaan(Nya), dan dia Telah menciptakan segala sesuatu, dan dia menetapkan ukuran-ukurannya dengan serapi-rapinya.”

Kata *qaddara* berarti kadar tertentu yang tidak bertambah atau berkurang, atau berarti ketentuan dari sistem yang ditetapkan terhadap segala sesuatu. Ayat ini menyangkut pengaturan Allah SWT serta keseimbangan yang dilakukan-Nya antar makhluk. Artinya tidak ada satu pun ciptaan-Nya yang bernilai sia-sia sebab semuanya memiliki potensi yang sesuai dengan kadar yang cukup (Shihab, 2002). Dalam ilmu kimia, kadar menunjukkan banyaknya zat yang terdapat di dalam sejumlah campuran (Mulyono, 2005). Logam Cu^{2+} merupakan unsur mineral

mikro esensial yang dalam kadar tertentu dibutuhkan dalam proses metabolisme tubuh, akan tetapi dalam jumlah berlebih menyebabkan gejala keracunan, seperti sakit perut, mual, muntah, diare, dan dalam beberapa kasus dapat menyebabkan gagal ginjal hingga kematian (Rahmayani, 2009). Sehingga perlu diketahui kadar Cu^{2+} dalam limbah industri kertas sebelum dibuang ke lingkungan agar tidak memberikan dampak negatif. Oleh karena itu, sebagai manusia yang diciptakan dan diberikan gelar *ulul albab* oleh Allah SWT hendaknya wajib berfikir untuk dapat mengurangi atau mencegah adanya pencemaran lingkungan akibat logam Cu^{2+} . Hal ini dijelaskan dalam Q.S. Ali Imron (3): 190–191,

إِنَّ فِي خَلْقِ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ وَاخْتِلَافِ اللَّيْلِ وَالنَّهَارِ لَآيَاتٍ لِّأُولِي الْأَلْبَابِ ﴿١٩٠﴾
 الَّذِينَ يَذْكُرُونَ اللَّهَ قِيَمًا وَقُعُودًا وَعَلَىٰ جُنُوبِهِمْ وَيَتَفَكَّرُونَ فِي خَلْقِ السَّمَوَاتِ
 وَالْأَرْضِ رَبَّنَا مَا خَلَقْتَ هَذَا بَطْلًا سُبْحَانَكَ فَقِنَا عَذَابَ النَّارِ ﴿١٩١﴾

“Sesungguhnya dalam penciptaan langit dan bumi, dan silih bergantinya malam dan siang terdapat tanda-tanda bagi orang-orang yang berakal. (yaitu) orang-orang yang mengingat Allah sambil berdiri atau duduk atau dalam keadaan berbaring dan mereka memikirkan tentang penciptaan langit dan bumi (seraya berkata): “Ya Tuhan Kami, Tiadalah Engkau menciptakan ini dengan sia-sia, Maha suci Engkau, Maka peliharalah Kami dari siksa neraka.”

Kata *ulul albab* (orang-orang yang berakal) dalam ayat di atas dapat diartikan sebagai orang-orang yang mendalami pemahamannya, berpikir tajam, serta mau menggunakan pikirannya, mengambil manfaat dari apa yang telah diciptakan oleh Allah SWT dan senantiasa mengingat Allah SWT dalam keadaan apapun, baik dalam keadaan berdiri, duduk maupun berbaring (Shihab, 2002). Selain itu, ayat tersebut juga menerangkan bahwa tidak ada ciptaan Allah SWT yang sia-sia atau tidak memiliki manfaat.

Senyawa *pyridin* termasuk salah satu ciptaan Allah SWT yang memiliki banyak manfaat, manfaat *pyridin* dan golongan senyawa turunannya seperti 4-(2-*pyridylazo*) *resorcinol* (PAR) dapat ditingkatkan dengan jalan berfikir. PAR dapat merupakan reagen yang sensitif bereaksi logam Cu^{2+} (Suwanto, 2006). Reagen PAR diimobilisasikan ke dalam suatu jaringan terpadu berupa gel untuk membuat dalam bentuk stik. Pembuatan sensor kimia stik yang mengandung reagen PAR ini dapat dimanfaatkan untuk membantu proses analisis kandungan Cu^{2+} dalam sampel limbah industri kertas proses *deinking* sebelum dibuang ke lingkungan, sehingga dapat mengurangi adanya pencemaran lingkungan. Anjuran untuk menjaga lingkungan juga dijelaskan dalam sebuah hadis riwayat Abu Dawud dan Tirmidzi yang telah dishahihkan oleh Imam Al Albani dalam *Shahih Tirmidzi* 2/180

إِرْحَمُوا مَنْ فِي الْأَرْضِ يَرْحَمْكُمْ مَنْ فِي السَّمَاءِ

“Sayangilah semua yang ada di bumi niscaya semua yang ada dilangit akan menyayangi kalian”(H.R. Abu Dawud, nomor: 1941 dan Tirmidzi, nomor: 924).

Hadis di atas menjelaskan bahwa ajaran Islam yang dibawa Nabi Muhammad SAW mengajarkan untuk menyayangi segala sesuatu yang ada di bumi dan memperhatikan keberlangsungan makhluk hidup.

BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian, maka dapat disimpulkan beberapa hal sebagai berikut:

1. Pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})]_2$ yang stabil terjadi dalam rentang waktu 40 – 240 menit dalam kondisi optimum, yaitu pH 7,0 dan konsentrasi PAR 20,0 ppm.
2. Sensor kimia stik kurang selektif karena adanya Zn^{2+} dengan persentase gangguan diatas 3%, sehingga perlu ditambahkan Na_2HPO_4 0,5 M untuk meningkatkan selektivitas. Sensor kimia stik memiliki waktu respon 14 detik dan perlu ditunggu selama 3 menit untuk proses pembacaan.
3. Sensor kimia stik dapat menghasilkan intensitas warna merah yang menunjukkan terjadinya reaksi pembentukan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$, kandungan Cu^{2+} dalam sampel limbah industri kertas proses *deinking* A, B, dan C tidak melebihi ambang batas, yaitu sebesar 0,25; 0,25; dan 1,0 ppm.

5.2 Saran

1. Penelitian lebih lanjut tentang pengaruh logam lain seperti Pb, Cr, Ni, dan Cd perlu dilakukan untuk meningkatkan selektivitas dari sensor stik menggunakan PAR untuk analisis Cu^{2+} .
2. Parameter yang meliputi presisi, akurasi, linearitas, limit deteksi, sensitivitas, *recovery*, dan *life time* perlu ditentukan untuk mengetahui performansi sensor stik.

3. Reagen PAR perlu digunakan sebagai blanko untuk mengurangi pengaruh munculnya absorbansi PAR pada setiap pengukuran.
4. Optimasi komposisi bahan dalam pembuatan sensor stik menggunakan metode sol-gel perlu dilakukan untuk mendapatkan karakter lapisan gel yang lebih elastis
5. Penambahan transduser optik dapat dilakukan untuk mendapatkan hasil penentuan kadar Cu^{2+} yang lebih akurat.



DAFTAR PUSTAKA

- Al-Qarni, A. 2007. *Tafsir Muyassar*. Jakarta: Qisthi Press.
- Andrianto, A. 2008. Penentuan Unsur Cu, Cd dan Pb dalam Sampel Limbah (Sludge) Industri Kertas Secara Spektrofotometri Serapan Atom (AAS). Di dalam: *Prosiding Seminar Penelitian dan Pengelolaan Perangkat Nuklir Yogyakarta, 28 Agustus 2008*. Yogyakarta: Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan. Halaman: 160-163.
- Arifin, Z., Darmono, Agus S., dan Rina P. 2006. Validasi Metode Analisis Logam Copper (Cu) dan Plumbum (Pb) dalam Jagung dengan Cara Spektrofotometer Serapan Atom. *Teknologi Peternakan Dan Veteriner*. Jakarta: Fakultas Farmasi Universitas Pancasila.
- Awadallah, R. M. 1992. Conductometric and Spectrophotometric Studies on Copper(II), Zinc (II), and Cadmium(II) Complexes of 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol. *Asian Journal of Chemistry*. Volume 4, Nomor 3: 511 – 517.
- Badawy, N., Mahmoud, A. R., dan Rania, H., 2013. Separation of Some Heavy Metal Species From Electroplating Rinsing Solutions By Ion Exchange Resin. *International Journal of Hazardous Material Research*. Volume 1, Nomor 1: 1-15.
- Buckley, A.M. dan Greenblatt, M. J. 1994. Sol-Gel Preparation of Silica Gel. *Chemical Education*. Volume 7. Nomor 71.
- Crane, L. G., Daoxin, W. L., dan Malia, S. 1995. *SERS Surfaces Modified with a 4-(2-Pyridylazo)resorcinol Disulfide Derivative: Detection of Copper, Lead, and Cadmium*. Volume 67, Nomor 2: 351 – 384.
- Daekim, G., Dong-A, L., Ji-Woong, M., Jae-Dong, K., Ji-Ae, P. 1999. Synthesis and Application of TEOS/ PDMS Hybrid Material by the Sol-Gel Process. *Applied Organometallic Chemistry*. Nomor 13: 361 – 372.
- Effendy. 2007. *Kimia Koordinasi Jilid 1*. Malang: Bayu Media Publishing.
- Effendy. 2010. *Spektroskopi UV/ Vis Senyawa Koordinasi*. Malang: Bayu Media Publishing.
- Fahmiati, Nuryono, dan Narsito. 2006. Termodinamika Adsorpsi Cd(II), Ni(II), dan Mg(II) pada Silika Gel yang Terimobilisasi Merkaptol-1,2,4-triazol. *Indo. J. Chem*. Volume 6. Nomor 1: 52 – 55.
- Fernandez, Benny Rio. 2011. *Sintesis Nanopartikel* (Makalah). Padang: Universitas Andalas.
- Gandjar, I. G. dan Abdul R. 2007. *Kimia Farmasi Analisis*. Yogyakarta: Pustaka Pelajar.

- Hardiani, H. 2009. Potensi Tanaman dalam Mengakumulasi Logam Cu pada Media Tanah Terkontaminasi Limbah Padat Industri Kertas. *BS*. Volume 44, Nomor 1: 27 – 40.
- Hayati, N. 2011. *Uji Efektivitas Wastetreatment Untuk Bioremediasi Logam Berat Dalam Sludge Pabrik Kertas Deinking* (Skripsi). Bogor: Program Studi Manajemen Sumberdaya Lahan Departemen Ilmu Tanah Dan Sumberdaya Lahan Fakultas Pertanian Institut Pertanian Bogor.
- Hussein, K. B. 2008. Preparation and Characterization of Trivalent Lanthanide Ion Complexes With Tridentate Mono Azo Ligand. *Wasit Journal for Science and Medicine*. Volume 1, Nomor 2: 31-34.
- Karipcin, F. dan Eser, K. 2007. Spectroscopic and Thermal Studies on Solid Complexes of 4-(2-pyridylazo)resorcinol with Some Transition Metals. *Acta Chim*. Nomor 54: 242 – 247.
- Khusna, H. 2012. *Analisis Kandungan Kimia dan Pemanfaatan Sludge Industri Kertas Sebagai Bahan Pembuatan Batako* (Skripsi). Semarang: Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
- Kumar, T. N. K dan Revanasiddappa, H. D. 2005. Spectrophotometric Determination of Vanadium Using Variamine Blue and Its Application to Synthetic, Environmental and Biological Sample. *Iranian Chemical Society*. Volume 2, Nomor 2.
- Kuswandi, B. 2010. *Sensor Kimia: Teori, Praktek, dan Aplikasi*. Jember: Jember University Press.
- Lalena, J. N., David A. C., Everett E. C., dan Nancy F. D. 2008. *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*. Canada: John Wiley and Sons, Inc.
- Marczenko, Z. dan Maria, B. 2000. *Separation, Preconcentration, and Spectrophotometry in Inorganic Analysis*. Amsterdam: Elsevier Science B. V.
- Milea, C.A., C. Bogatu, dan A. Duta. 2011. The Influence of Parameters in Silica Sol-Gel Process. *Transilvania*. Volume 4, Nomor 1: 59 – 66.
- Murov, Steven L. 2004. *Experiments in General Chemistry Sixth Edititon*. USA: Cengage Learning.
- Neilsen, S. S. 2010. *Food Analysis Fourth Edition*. New York: Springer.
- Noor, I. 2010. *Isolasi dan Karakterisasi β -Glukan dari Tubuh Buah Jamur Tiram Putih dengan Metode Spektroskopi UV-Vis dan FTIR* (Skripsi). Jakarta: Departemen Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Syarif Hidayatullah.

- Patnaik, P. 2003. *Handbook of Inorganic Chemicals*. New York: Mc Graw-Hill.
- Paula, C.A., Alberto, N., dan Celio, P. I. 2004. Direct Determination of Copper in Urine Using a Sol-Gel Optical Sensor Coupled to a Multicommuted Flow System. *Anal Bioanal Chem*. Nomor 308: 108-114.
- Pavasant, P., Ronbanchob, A., Vimonrat, S., Prateep, S., Suraphong, W., Taha, F. M. 2006. Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} Using Dried Marine Green Macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*. Nomor 97: 2321 – 2329.
- Prabowo, I. E., Ganden S., dan Yanuardi R. 2013. *Sensor Kimia Bentuk Stik Menggunakan Reagen $\text{Zn}(\text{CNS})_2$ untuk Mendeteksi Rhodamin B dalam Sampel Makanan*. Surabaya: Departemen Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga.
- Rahmatulloh, A. 2011. *Sensor Kimia untuk Mendeteksi Kromium (VI) dalam Limbah Elektroplating Menggunakan Reagen Diphenylcarbazine (Skripsi)*. Surabaya: Departemen Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga.
- Rahmayani, F. 2009. Analisa Kadar Besi (Fe) dan Tembaga (Cu) dalam Air Zamzam secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA). *Karya Ilmiah*. Medan: FMIPA USU.
- Rossi, A.V. dan Tubino. 2003. About The Kinetics and Mechanism of The Reactions of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol, With Zn^{2+} , Cu^{2+} And $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ Equimolar Mixtures, In Aqueous Solutions. *Ecletica Quimica*. Volume 28, Nomor 1: 55 – 62.
- Sari, Y. 2008. *Flowchat-sol-gel*. <http://.files.wordpress.com//10/.jpg>. Diakses pada tanggal 24 Oktober 2014.
- Shihab, M.Q. 2002. *Tafsir Al-Mishbah Pesan, Kesan, dan Keserasian al-Qur'an*. Jakarta: Lentera Hati.
- Shihab, M.Q. 2003. *Tafsir Al-Mishbah*. Jakarta: Lentera Hati.
- Skoog, D. A. 1991. *Fundamental of Analytical Chemistry 7th Edition*. New York: Saunders College Publishing.
- Socrates, G. 2007. *Infrared Characteristic Group Frequencies Second Edition*. New York: John Willey and Sons.
- Standar Nasional Indonesia (SNI). 2004. *Cara Uji Tembaga (Cu) dengan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-Nyala*. BSN.
- Sukmawati, D. 2007. *Ekstraksi Cu^{2+} Menggunakan Metode Transport Membran Cair Dengan Pembentukan Kompleks Cu-Oksinat (Skripsi)*. Surakarta: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sebelas Maret.

- Supriyanto, C dan Susana T.S. 2006. Validasi Metode F-AAS untuk Memperoleh Jaminan Mutu pada Analisis Unsur Cd, Cu, Cr, Pb, dan Ni dalam Contoh Uji Limbah Cair. Di dalam: *Prosiding IPPI-PDIPTN 2006*. Yogyakarta: Pustek Akselerator dan Proses Bahan.
- Suwanto, S. 2006. *Studi Kinerja Optoda dari Oktiltrietoksisilan dan Aminopropiltrimetoksisilan dengan Kromoionofor 4-(2-Piridilazo)Resorcinol untuk Sensor Optik Ion Logam Cu(II) dan Cd(II)* (Skripsi). Surakarta: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sebelas Maret.
- Svehla, G. 1990. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro Edisi ke Lima*. Jakarta: PT. Kalman Media Pustaka.
- Tavallalli, H. dan Maryam, N. 2013. Determination of Cu^{2+} and Zn^{2+} using a 4-(2-Piridilazo)Resorcinol as a Ligand by Cloud Point Extraction Method. *Chemtech*. Volume 5, Nomor 5: 2492 – 2496.
- Umaniyah, L., Irmina, K. M., Didik, P. 2010. *Peningkatan Kualitas Kayu Intsia bijuga dengan Adsorpsi Senyawa Kompleks Fe-SCN* (Prosiding Skripsi). Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh November.
- Underwood, A. L. dan Day, R. A. 2002. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Jakarta: Erlangga.
- Wulandari, D. R. 2012. *Pembuatan Sensor Kimia Untuk Analisis Cu(II) dalam Air Limbah Industri Kertas dengan Teknik Spot Test Menggunakan Reagen 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR)* (Skripsi). Surabaya: Departemen Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga.
- Wulandari, E. K. Dan Sukei. 2013. Preparasi Penentuan Kadar Logam Pb, Cd, dan Cu dalam Nugget Ayam Rumput Laut Merah. *Sains dan Seni Pomits*. Volume 2. Nomor 2: 2337 – 3520.
- Yunianti, S. dan Dina, K. M. 2012. Pemanfaatan Membran Kitosan-Silika untuk Menurunkan Kadar Ion Logam Pb(II) dalam Larutan. *Chemistry*. Volume 1, Nomor 1: 108 – 115.