

Karakteristik C-4-etoksi-3-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena trifenilfosfonium klorida dalam mengadsorpsi anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Characteristic of C-4-ethoxy-3-methoxyphenylcalix[4]resorcinarene triphenylphosphonium chloride in adsorbing $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anion

Rika Wulandari^{*1}, Dwi Siswanta², dan Jumina²

¹ Balai Riset dan Standardisasi Industri Pontianak
Jl. Budi Utomo No. 41, Pontianak, Indonesia

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

* e-mail: wuland_tata@yahoo.co.id

* kontributor utama



INFO ARTIKEL

Sejarah artikel:

Diterima :
29 November 2020
Direvisi :
24 Juni 2021
Diterbitkan :
30 Juni 2021

Kata kunci:

adsorben;
C-4-etoksi-3-
metoksifenilkaliks[4]
resorsinarena
trifenilfosfonium
klorida;
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;
mesopori

Keywords:

adsorbent;
C-4-ethoxy-3-
methoxyphenylcalix
[4]resorcinarene
triphenyl-
phosphonium
chloride;
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;
mesoporous

ABSTRAK

Anion logam berat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ bersifat lebih toksik dibandingkan bentuk kationnya (Cr^{3+}) yang dalam konsentrasi kecil dapat menyebabkan kanker bagi manusia. Salah satu cara yang paling sederhana dalam menyerap zat pencemar yaitu melalui adsorpsi. Senyawa C-4-etoksi-3-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena trifenilfosfonium klorida (CKR) telah digunakan sebagai adsorben $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Dalam penelitian ini dilakukan karakterisasi adsorben CKR lebih lanjut dan interaksinya terhadap $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Metode penelitian yang dilakukan adalah (1) karakterisasi adsorben CKR meliputi titik lebur dan sifat kelarutannya; dan (2) studi spektroskopi CKR dan kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ serta desorpsi. Hasil penelitian menunjukkan CKR memiliki titik lebur 259,7°C dan mampu larut dalam aseton, etanol, metanol, dimetilformamida, dan dimetilsulfoksida serta terdistribusi di dalam air dengan baik. CKR berukuran pori 35,50 Å (mesopori) memiliki luas permukaan spesifik (S_{BET}) sebesar 5,749 m²/g dan total volume pori 10,21×10⁻³ cc/g. Interaksi antara situs aktif gugus fosfonium kuarterner dengan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dalam kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ melalui pergantian unsur Cl pada CKR oleh $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dengan prosentase massa sekitar 0,07%. Regenerasi adsorben CKR melalui desorpsi tunggal belum dapat membebaskan semua $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang telah terikat. Kemisorpsi CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ meliputi 13,16% pertukaran ion dan selebihnya diduga merupakan proses kelasi dengan interaksi logam-adsorben yang lebih kuat.

ABSTRACT

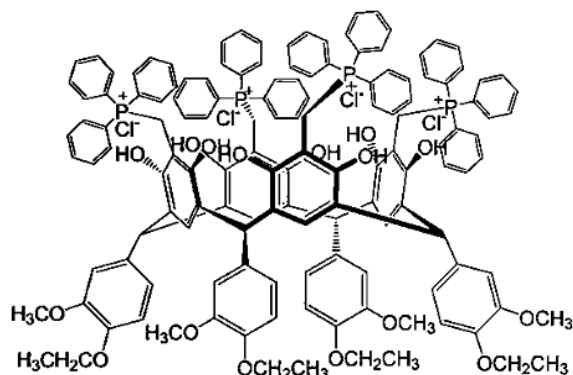
Heavy metal anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ is more toxic than its cation (Cr^{3+}) which in small concentrations can cause cancer in humans. One of the simplest ways to adsorb pollutants is through adsorption. C-4-ethoxy-3-methoxyphenylcalix[4]resorcinarene triphenylphosphonium chloride (CKR) has been used as an adsorbent for $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Based on its ability to adsorb $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, further characterization of the CKR adsorbent and its interaction with $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ was carried out in this study. The research methods used were (1) characterization of the CKR adsorbent including its melting point and solubility properties; and (2) spectroscopic studies of the CKR and CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ complex and desorption. The results showed that CKR had a melting point of 259.7 °C and was able to dissolve in acetone, ethanol, methanol, dimethylformamide, and dimethylsulfoxide and was well distributed in water. Pore size of CKR of 35.50 (mesoporous) with specific surface area (SBET) of 5.749 m²/g and total pore volume of 10.21 × 10⁻³ cc/g. The interaction between the active site of the quaternary phosphonium group with $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in forming the CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ complex is through the substitution of the element Cl in CKR by $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ with a mass percentage of about 0.07%. The regeneration process of CKR adsorbent through single desorption has not been able to free all $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ which has been bound to the adsorbent. CKR - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ chemisorption includes 13.16% ion exchange and the rest is thought to be a chelation process with stronger metal-adsorbent interactions.

1. Pendahuluan

Kromium merupakan salah satu jenis logam berat yang sering dijumpai dalam ekosistem perairan dan banyak digunakan dalam berbagai bidang industri seperti *electroplating* (Zakkiyah, 2018), pigmen dan pewarnaan (Natalina and Firdaus, 2018), penyamakan kulit, dan *finishing* logam (Daneshvar et al., 2019). Meskipun kromium memiliki bilangan valensi mulai dari -2 hingga $+6$, namun bentuk Cr (III) dan Cr (VI) relatif lebih stabil di lingkungan dibandingkan bentuk lainnya (Huggins et al., 2016; Pradhan et al., 2017).

United States Environmental Protection Agency (USEPA) mengklasifikasikan kromium dalam grup A yang bersifat karsinogenik (Shen et al., 2019), beracun dan menyebabkan mutagenik pada hewan dan manusia serta dapat mengganggu pertumbuhan dan perubahan morfologi pada tanaman (Gupta and Rastogi, 2008; Jayakumar et al., 2015). Cr (VI) seperti $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ bersifat lebih toksik dibandingkan bentuk kationnya (Cr^{3+}) (Huggins et al., 2016) dan mudah larut (Shen et al., 2019). World Health Organization (WHO) memberikan batasan konsentrasi Cr(VI) yang diperbolehkan dalam air minum yaitu sebesar 50 ppb (Sessarego et al., 2019).

Berbagai usaha telah dilakukan untuk mengurangi konsentrasi pencemar di perairan, salah satunya adalah adsorpsi. Adsorpsi merupakan cara paling sederhana dalam menyerap zat pencemar kation maupun anion (Efimova et al., 2017; Jumin et al., 2019). Senyawa kaliksarena seperti C-4-etoksi-3-metoksifenilkaliks[4]-resorsinarena (CKR) telah digunakan sebagai adsorben $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Gambar 1). Bentuk molekul CKR yang menyerupai mangkuk atau keranjang memungkinkannya untuk digunakan sebagai inang (*host*) bagi berbagai tamu (*guest*).



Gambar 1. Adsorben C-4-etoksi-3-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena (Wulandari et al., 2013)

Berdasarkan penelitian sebelumnya diketahui bahwa energi adsorpsi CKR terhadap anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sebesar $-28,76$ kJ/mol. Proses adsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ secara efektif terjadi pada pH 4 dengan waktu kontak selama 180 menit dan konsentrasi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 40 mg/L. Konstanta laju adsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sebesar $2,528 \times 10^{-2}$ g mol $^{-1}$ menit $^{-1}$ dan kapasitas adsorpsi maksimum 24,37 mg/g. Interaksi yang terjadi mengikuti kinetika orde kedua Ho dan McKay dan model isoterm adsorpsi Langmuir (Wulandari et al., 2013). Proses adsorpsi terjadi pada lapisan (*monolayer*).

Berdasarkan kemampuannya dalam mengadsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ maka di dalam penelitian ini dilakukan karakterisasi CKR lebih lanjut terhadap titik lebur, sifat kelarutan, serta melalui studi spektroskopi terhadap CKR dan interaksi dalam kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

2. Metode

Metode penelitian yang dilakukan adalah (1) karakterisasi adsorben CKR meliputi titik lebur dan sifat kelarutannya; dan (2) interaksinya terhadap $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ melalui studi spektroskopi kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dan desorpsi. Bahan dalam penelitian ini adalah adsorben C-4-etoksi-3-metoksifenilkaliks[4] resorsinarena (CKR) yang diperoleh dari penelitian sebelumnya (Wulandari et al., 2013), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Merck), H_2O , NaCl (Merck), NaOH (Merck), Na_2SO_4 (Merck), NaF (Merck), dan NaNO_3 (Merck). Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik, pH meter, elektrotermal 9100, Spektrometer Infra Merah (IR, Shimidzu 8201 PC), Spektroskopi Serapan Atom (GBC-AAS), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) and *Energy-Dispersive X-Ray* (EDX) *Spectroscopy* (JEOL JSM-6510LA), Brunauer-Emmett-Teller (BET, Quantachrome-Nova Win2).

2.1. Karakterisasi adsorben

Karakterisasi adsorben CKR dilakukan terhadap titik lebur menggunakan elektrotermal 9100 dan sifat kelarutannya dalam berbagai pelarut seperti diklorometana, kloroform, etil asetat, aseton, etanol, metanol, dimetilformamida, dimetilsulfosida, dan distribusi CKR di dalam air. Pengamatan sifat kelarutan dilakukan dengan melarutkan 0,1 mg CKR ke dalam 10 mL pelarut. Selain itu, CKR dikarakterisasi juga menggunakan BET melalui adsorpsi dan desorpsi isotermis gas N_2 untuk mengetahui luas permukaan spesifik, total volume pori, dan ukuran pori adsorben (Saha and Orvig, 2010).

2.2. Studi spektroskopi kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Kajian adsorpsi terhadap kompleks CKR dengan anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dilakukan dengan mengamati melalui spektroskopi IR dan SEM-EDX. Instrumen yang digunakan dalam penelitian ini adalah SEM-EDX merk JEOL seri JD-2300. Kondisi operasi dilakukan pada tegangan 15 keV dan pembesaran 10.000 kali.

2.3. Desorpsi

Kajian desorpsi dilakukan melalui proses adsorpsi dan desorpsi dengan berbagai larutan pendesorpsi. Percobaan desorpsi dalam penelitian ini dilakukan menggunakan pelarut tunggal. Pelarut desorpsi yang digunakan yaitu NaCl, NaF, NaNO_3 , H_2O , Na_2SO_4 , dan KSCN. Pemilihan pelarut tunggal ini didasarkan pada logam kromium yang digunakan dalam adsorpsi yaitu memiliki valensi 6 yang merupakan logam yang bermuatan negatif (anion) dalam suasana asam ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Adsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oleh CKR dilakukan pada pH, waktu, dan konsentrasi optimum adsorbat. Setelah proses

interaksi, filtrat dan endapan dipisahkan menggunakan kertas saring Whatman 42. Endapan dicuci dengan akuades dan dikeringkan pada temperatur 60 °C. Kandungan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang terserap ditentukan menggunakan spektrometer AAS. Kemudian proses desorpsi dilakukan dengan menambahkan reagen pendesorpsi pada endapan yang diperoleh dari proses adsorpsi. Waktu interaksi yang digunakan dalam proses desorpsi sama dengan proses adsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sebelumnya. Selanjutnya kandungan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dalam filtrat ditentukan menggunakan spektrometer AAS.

3. Hasil dan pembahasan

Adsorben CKR memiliki titik lebur 259,7 °C dengan sifat kelarutan seperti yang terangkum dalam Tabel 1. Berdasarkan sifat kelarutannya maka CKR bersifat semipolar dan kemampuannya terdistribusi dalam air dengan baik mendukung kemampuannya sebagai adsorben. Karakterisasi adsorben selanjutnya dilakukan dengan analisis BET melalui adsorpsi dan desorpsi isoteremis gas N_2 untuk mengetahui luas permukaan spesifik, total volume pori, dan ukuran pori adsorben.

Tabel 1
Sifat kelarutan adsorben CKR

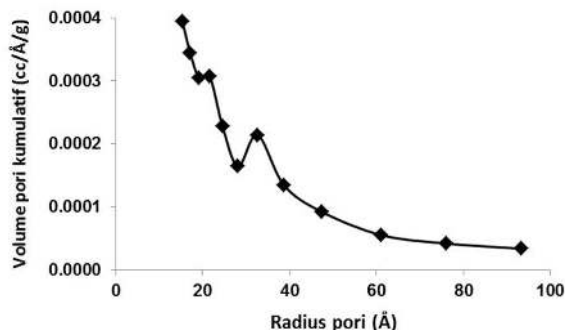
Pelarat	Kelarutan
Diklorometana	Larut sebagian
Kloroform	Tidak larut
Etil asetat	Tidak larut
Aseton	Larut
Etanol	Larut
Metanol	Larut
Dimetilformamida	Larut
Dimetilsulfoksida	Larut
Akuades	Tidak larut
Distribusi dalam air	baik

Distribusi ukuran pori adsorben dirangkum pada Gambar 2. Gambar 2 menunjukkan bahwa distribusi pori adsorben paling banyak memiliki ukuran < 100 Å. Berdasarkan klasifikasi *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), material berdiameter pori (d) < 20 Å termasuk material mikropori, 20 Å < d < 500 Å termasuk material mesopori, dan > 500 Å termasuk material makropori (Anovitz and Cole, 2015; Szekeres et al., 2002).

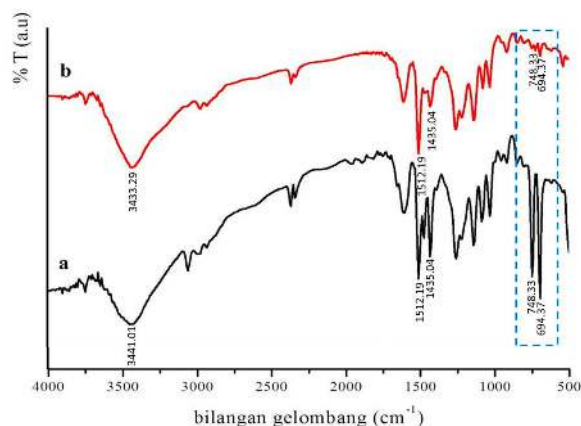
Dari hasil penelitian dan klasifikasi tersebut, dapat disimpulkan bahwa adsorben ini berukuran mesopori dengan luas permukaan spesifik (S_{BET}) sebesar 5,749 m^2/g , total volume pori $10,21 \times 10^{-3} \text{ cc/g}$, dan ukuran pori 35,50 Å. Konfirmasi adanya interaksi antara adsorben CKR dengan anion target pengebakan ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) dilakukan melalui studi spektroskopik menggunakan metode spektrometri IR dan SEM-EDX.

Spektrum IR menunjukkan bahwa kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dan adsorben yang belum berinteraksi dengan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ memiliki perbedaan serapan pada bilangan gelombang tertentu (Gambar 3). Pada Gambar 3 (b), terlihat berkurangnya serapan pada daerah bilangan gelombang antara 748 dan 694 cm^{-1} (Lin, 2000). Hal ini mengindikasikan bahwa fosfonium kuarterner telah berinteraksi dengan anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dan menyisakan

gugus hidroksi yang masih terbaca pada 3433 cm^{-1} . Dengan demikian kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ telah terbentuk.



Gambar 2. Distribusi ukuran pori adsorben CKR

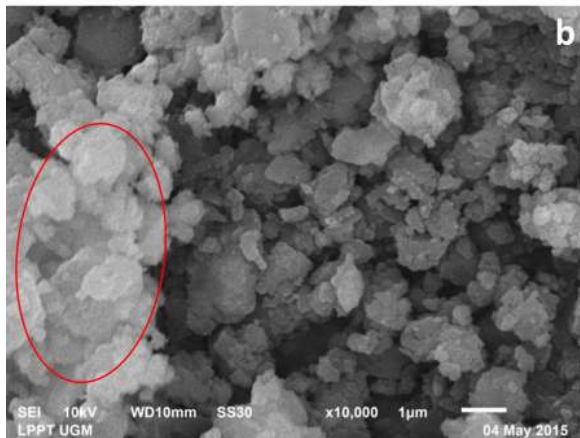
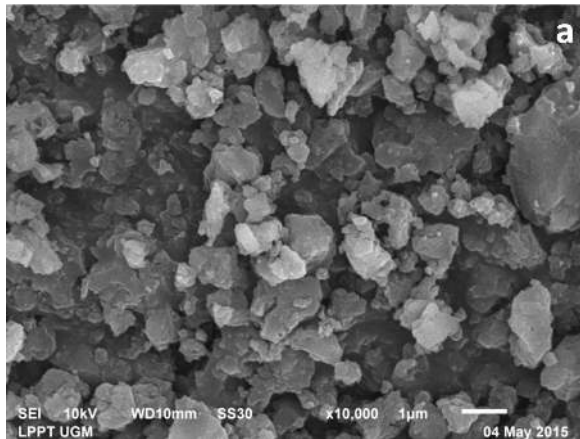


Gambar 3. Perbandingan spektrum IR CKR (a) dan kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (b)

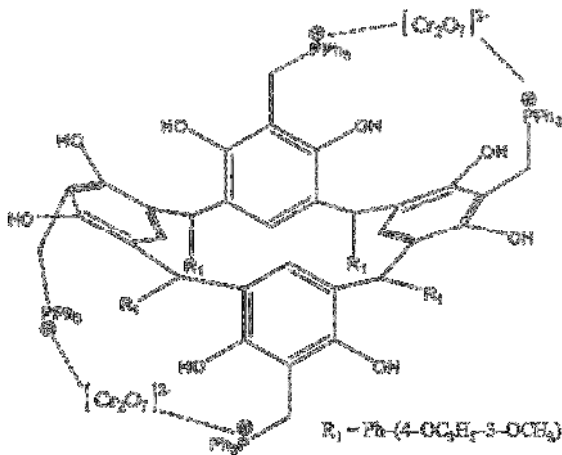
Berdasarkan citra SEM dengan pembesaran 10.000 kali pada Gambar 4 terlihat jelas adanya perbedaan kenampakan struktur mikro dari CKR sebelum dan sesudah mengadsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Sifat logam yang terlihat mengkilat saat terkena cahaya dalam hal ini logam Cr dari $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ memberikan pengaruh terhadap morfologi CKR yang terlihat lebih cerah dibandingkan citra SEM sebelum mengadsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Hal ini mengindikasikan bahwa kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ telah terbentuk (Gambar 5). Terbentuknya kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ selanjutnya dibuktikan melalui analisis elemental untuk mengetahui kandungan unsur-unsur dan senyawa dalam kompleks tersebut melalui analisis kuantitatif EDX. Analisis ini dilakukan untuk mengetahui kandungan unsur baik dalam adsorben CKR maupun CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ terhadap citra SEM pembesaran 10.000 kali. Hasil analisis EDX secara lengkap dirangkum dalam Gambar 6.

Grafik hasil *elemental scanning* menunjukkan bahwa unsur yang dominan adalah C, O, dan P serta sedikit unsur Cl yang terdapat pada CKR. Petunjuk penting dari analisis SEM-EDX adalah tergantikannya unsur Cl pada CKR oleh anion kromium dengan prosentase massa sekitar 0,07% (Tabel 2 dan 3). Hal ini menunjukkan adanya interaksi CKR dengan anion kromium dan sebagai bukti terbentuknya kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Hasil analisis SEM-EDX ini menunjukkan bahwa $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ telah teradsorpsi oleh adsorben CKR.



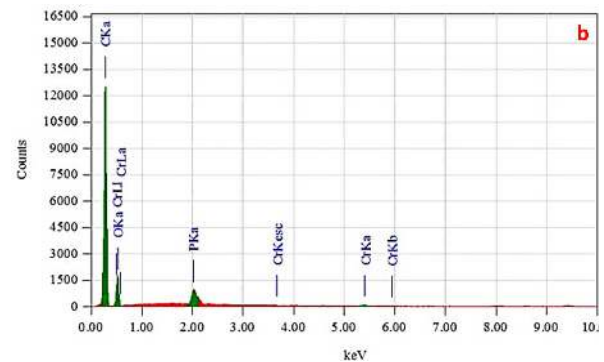
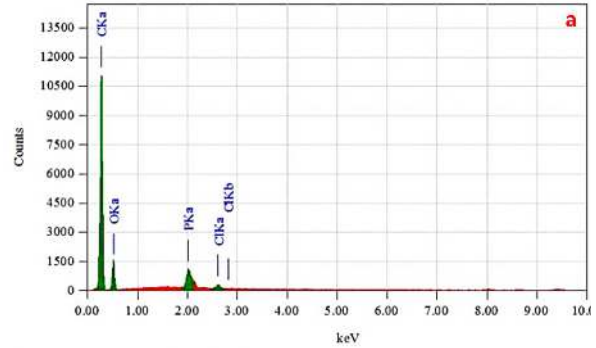
Gambar 4. Citra SEM dari CKR (a) dan kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (b) pembesaran 10.000 kali



Gambar 5. Model interaksi anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -CKR dalam suasana asam (Utomo et al., 2013)

Grafik hasil *elemental scanning* menunjukkan bahwa unsur yang dominan adalah C, O, dan P serta sedikit unsur Cl yang terdapat pada CKR. Petunjuk penting dari analisis SEM-EDX adalah tergantikannya unsur Cl pada

CKR oleh anion kromium dengan prosentase massa sekitar 0,07% (Tabel 2 dan 3). Hal ini menunjukkan adanya interaksi CKR dengan anion kromium dan sebagai bukti terbentuknya kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Hasil analisis SEM-EDX ini menunjukkan bahwa $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ telah teradsorpsi oleh adsorben CKR.



Gambar 6. Hasil elemental scanning EDX CKR (a) dan kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (b)

Tabel 2.

Kandungan unsur dalam CKR

Unsur Teridentifikasi	Energi (KeV)	% Massa	% Error	% At
C	0,277	71,93	0,13	78,32
O	0,525	26,62	0,25	18,73
P	2,013	1,13	0,02	2,31
Cl	2,621	0,31	0,01	0,61

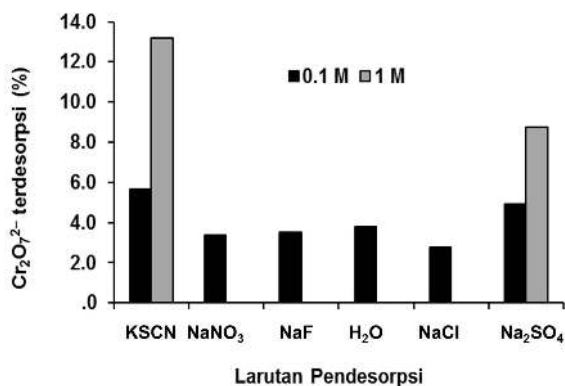
Tabel 3.

Kandungan unsur dalam kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Unsur Teridentifikasi	Energi (KeV)	% Massa	% Error	% At
C	0,277	71,06	0,03	76,97
O	0,525	27,80	0,09	22,61
P	2,013	0,85	0,01	0,36
Cr	5,411	0,29	0,01	0,07

Desorpsi

Recovery resorsinarena merupakan bagian penting untuk menurunkan biaya penanganan yang terlalu tinggi dan memberikan kemungkinan untuk memperoleh kembali anion logam terekstrak dalam fasa cair. Profil desorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dengan pelarut tunggal secara lengkap dirangkum dalam Gambar 7.



Gambar 7. Profil desorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dengan larutan pendesorpsi tunggal

Data desorpsi tersebut menunjukkan bahwa kemampuan desorpsi Na_2SO_4 , NaCl , NaF , NaNO_3 , dan H_2O terhadap $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ relatif lebih kecil dibandingkan dengan KSCN . Hal ini disebabkan oleh sifat anion SCN^- yang lebih lipofil dari pada SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , NO_3^- , dan OH^- sedemikian sehingga lebih suka terikat pada resorsinarena. Dengan demikian SCN^- lebih efektif menggeser $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dari pada SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , NO_3^- , dan OH^- .

Daya desorpsi anion-anion SCN^- dan SO_4^{2-} semakin tinggi dengan adanya kenaikan konsentrasi larutan pendesorpsi. Proses regenerasi adsorben CKR melalui desorpsi tunggal belum dapat membebaskan semua $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang telah terikat pada adsorben tersebut. Kemisorpsi CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ meliputi 13,16% pertukaran ion dan selebihnya diduga merupakan proses kelasi dengan interaksi logam-adsorben yang lebih kuat. Dengan kata lain untuk mendesorpsi semua $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dari kompleks adsorben tidaklah mudah, diperlukan kelator lain yang kuat. Proses desorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang relatif sulit juga telah dilaporkan oleh beberapa peneliti sebelumnya. Utomo melaporkan bahwa hanya mampu meregenerasi adsorben resorsinarena sekitar 29,53 % (Utomo et al., 2013). Kesulitan meregenerasi kompleks adsorben dari serat sawit juga telah dilaporkan dan hanya sekitar 10% anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang dapat dibebaskan oleh pendesorpsi NaOH 0,1 M (Wulandari et al., 2013).

4. Kesimpulan

Adsorben CKR memiliki titik lebur 259,7 °C dan mampu larut dalam aseton, etanol, metanol, dimetilformamida, dan dimetilsulfoksida serta terdistribusi di dalam air dengan baik. CKR berukuran mesopori dengan luas permukaan spesifik (S_{BET}) sebesar 5,749 m^2/g , total volume pori $10,21 \times 10^{-3} \text{ cc/g}$, dan ukuran pori 35,50 Å. Interaksi antara situs aktif gugus fosfonium kuarterner dengan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dalam membentuk kompleks CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yaitu melalui pergantian unsur Cl pada CKR oleh anion kromium dengan prosentase massa sekitar 0,07%. Proses regenerasi adsorben CKR secara kemisorpsi CKR- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sebesar 13,16 % melalui pertukaran ion.

Ucapan terima kasih

Terima kasih kepada Kementerian Perindustrian RI dan Laboratorium Kimia Organik Universitas Gadjah Mada.

Daftar pustaka

- Anovitz, L.M., Cole, D.R., 2015. Characterization and analysis of porosity and pore structures. *Rev. Mineral. Geochemistry* 80, 61–164. <https://doi.org/10.2138/rmg.2015.80.04>
- Daneshvar, E., Zarrinmehr, M.J., Kousha, M., Hashtjini, A.M., Saratale, G.D., Maiti, A., Vithanage, M., Bhatnagar, A., 2019. Hexavalent chromium removal from water by microalgal-based materials: Adsorption, desorption and recovery studies. *Bioresour. Technol.* 293, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122064>
- Efimova, N. V., Krasnopyorova, A.P., Yuhno, G.D., Scheglovskaya, A.A., 2017. Sorption of heavy metals by natural biopolymers. *Adsorpt. Sci. Technol.* 35, 595–601. <https://doi.org/10.1177/0263617417703113>
- Gupta, V.K., Rastogi, A., 2008. Sorption and desorption studies of chromium(VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass. *J. Hazard. Mater.* 154, 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.032>
- Huggins, F.E., Rezaee, M., Honaker, R.Q., Hower, J.C., 2016. On the removal of hexavalent chromium from a Class F fly ash. *Waste Manag.* 51, 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.038>
- Jayakumar, R., Rajasimman, M., Karthikeyan, C., 2015. Sorption and desorption of hexavalent chromium using a novel brown marine algae *Sargassum myriocystum*. *Korean J. Chem. Eng.* 32, 2031–2046. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0036-8>
- Jumina, Siswanta, D., Nofiaty, K., Imawan, A.C., Priastomo, Y., Ohto, K., 2019. Synthesis of C-4-hydroxy-3-methoxyphenylcalix[4]resorcinarane and its application as adsorbent for lead(II), copper(II) and chromium(III). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 92, 825–831. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180323>
- Lin, S.-K., 2000. *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms. Fourth Edition.* by Francis A. Carey. *Molecules* 5, 1528–1529. <https://doi.org/10.3390/51201528>
- Natalina, N., Firdaus, H., 2018. Penurunan kadar kromium heksavalen (Cr^{6+}) dalam limbah batik menggunakan limbah udang (kitosan). *Teknik* 38, 99–102. <https://doi.org/10.14710/teknik.v38i2.13403>
- Pradhan, D., Sukla, L.B., Sawyer, M., Rahman, P.K.S.M., 2017. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 55, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.040>
- Saha, B., Orvig, C., 2010. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coord. Chem. Rev.* 254, 2959–2972. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.06.005>
- Sessarego, S., Rodrigues, S.C.G., Xiao, Y., Lu, Q., Hill, J.M., 2019. Phosphonium-enhanced chitosan for

- Cr(VI) adsorption in wastewater treatment. *Carbohydr. Polym.* 211, 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.003>
- Shen, L., Saky, S.A., Yang, Z., Ho, S.H., Chen, C., Qin, L., Zhang, G., Wang, Y., Lu, Y., 2019. The critical utilization of active heterotrophic microalgae for bioremoval of Cr(VI) in organics co-contaminated wastewater. *Chemosphere* 228, 536–544. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.152>
- Szekeres, M., Tóth, J., Dékány, I., 2002. Specific surface area of stoeber silica determined by various experimental methods. *Langmuir* 18, 2678–2685. <https://doi.org/10.1021/la011370j>
- Utomo, S.B., Jumina, Siswanta, D., Mustofa, 2013. Synthesis of tetrakis-N,N,N-trimethylammonium-methyl-C-3,4-dimethoxyphenylcalix[4]resorcinarene iodide based vanillin and its antidote activity for chromium(VI) intoxication. *Indones. J. Chem.* 13, 158–165. <https://doi.org/10.22146/ijc.21299>
- Wulandari, R., Jumina, J., Siswanta, D., 2013. Synthesis and adsorption study of C-4-ethoxy-3-methoxyphenylcalix[4] resorcinarene Triphenylphosphonium Chloride on $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. *Int. Conf. Chem. Biol. Environ. Eng.* 58, 100–104. <https://doi.org/10.7763/IPCBE>
- Zakkiyah, A., 2018. Analisis sistem alir multi-communication untuk penentuan kromium heksavalen (Cr^{6+}) pada limbah elektroplating secara spektrometri., in: Digital Repository Universitas Jember . Indonesia.