



29 OKTOBER 2016

SEMINAR NASIONAL

KIMIA

2016

Sinergi Pendidikan dan Penelitian Kimia untuk
Mendukung Pembentukan Karakter Mandiri
dan Berprestasi di Era Global

PROSIDING

ISBN: 978-602-14548-3-1

SINTESIS DAN KARAKTERISASI SENYAWA 5, 11,17,23-tetra(*t*-butil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena: KAJIAN ADSORBSI KATION LOGAM Pb(II)

Busroni^{1,2}, Jumina³, Santosa, S.J.³, Siswanta,D.³

¹Postgraduate Student of Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Yogyakarta Indonesia 55281

²Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Jember University Jl. Kalimantan 37, Jember Indonesia 681752

³Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Sekip Utara Kotak Pos BLS 21, Yogyakarta Indonesia 55281
bush_yogyakarta@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan kajian pemanfaatan senyawa 5, 11,17,23-tetra(*t*-butil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (TBCA) untuk penjerap kation logam berat pada berbagai variasi pH. Konsentrasi kation logam sebelum dan sesudah interaksi dengan adsorben dianalisis dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). Hasil penelitian menunjukkan bahwa 5, 11,17,23-tetra(*t*-butil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena dapat mengadsorpsi kation logam serta dilakukan kajian kapasitas adsorpsi terhadap kation logam Pb²⁺. Hasil dari sintesis dilakukan karakterisasi menggunakan IR dan ¹H-NMR (CDCl₃ 400 MHz) spektroskopi. Hasil akhir adalah senyawa TBCA berupa kristal putih cerah, dengan titik leleh adalah 342-345°C dengan rendemen adalah 46,07%. Kajian kapasitas adsorpsi maksimum terhadap kation logam Pb²⁺ pada pH=5 dengan kapasitas adsorpsi adalah 10,52 mg/g

Kata Kunci: *t*-butilikaliks[4]arena, adsorpsi, kation logam Pb(II)

PENDAHULUAN

Banyak upaya telah dilakukan untuk mengurangi konsentrasi kation logam berat, karena dilandasi oleh sejumlah fakta tentang akibat yang ditimbulkan oleh keberadaan kation logam berat, khususnya di perairan. Timbal banyak digunakan pada pabrik cat, bahan bakar, industri baterai serta amunisi peluru. Racun oleh timbal sangatlah berpengaruh pada anak-anak, disebabkan cat banyak digunakan pada rumah tinggal. Jika logam ini berada dalam darah sampai 10 µg / mL, dapat menyebabkan penyakit Syntoms oleh Roundhill [2]. Suatu basa menyebabkan terjadinya kondensasi antara senyawa *p*-tert.butylphenol dan formaldehida akan dihasilkan senyawa tert.butylkaliks[4]arena [1]. Senyawa kaliksarena adalah bentuk metasiklophanes phenolic dengan struktur yang rigid dan kaku, yang mana senyawa ini didefinisikan melalui posisi upper rim dari ring aromatis dan posisi lower rim didefinisikan adanya atom oksigens. Bentuk-bentuk konformasi dari kaliksarena memperbolehkan adanya

formasi/bentuk-bentuk kompleks dengan suatu kation, anion, dan molekul-molekul netral [1]. Senyawa kaliksarena adalah senyawa unik, sebab senyawa kaliksarena adalah senyawa makrosiklik yang memiliki rongga.

APPARATUS DAN METODE

Apparatus

FTIR Shimadzu-PRESTIGE 21 SPEKTROMETER dengan KBr, Elektrotermal Digital Point, H-NMR Merek AGILENT Varian 400 MHz.

Metoda

1. Sintesis 5,11,17,23-Tetra-tert.butyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arena

Senyawa tb-kaliks[4]arena disintesis mengikuti prosedur yang dilaporkan mengikuti [1]. Rekristalisasi dilakukan dengan campuran Kloroform-metanol, rendemen 46,07% berupa padatan Kristal putih, mp. 342-345⁰C, IR spectra menggunakan SHIMADZU PRESTIGE 21 spectrometer, FTIR (KBr/ cm⁻¹), VOH 3232,70 cm⁻¹, VC=C 3055,24 cm⁻¹ and 1604,77 cm⁻¹, VCH₂ 1458,18 cm⁻¹, VCH₃ 1365,6 cm⁻¹. H-NMR spectra menggunakan AGILENT Varian NMR 400 MHz Proton Resonansi Nuclear Magnetic Spectrometer, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃). 4,3848: 4,3805 and 3,4124; 3,4816 (two pairs of d, 8H, ArCH₂Ar, J=13 Hz and J=14 Hz), pergeseran proton yang sangat khas untuk senyawa TBCA.

2 Preparasi larutan kation Pb²⁺

Sebelum digunakan untuk membuat larutan Pb²⁺ 100 mg/L, serbuk Pb(NO₃)₂.4H₂O dikeringkan terlebih dahulu pada suhu 110 °C selama 60 menit, kemudian dimasukkan dalam desikator hingga mencapai suhu kamar. Larutan induk Pb²⁺ 100 mg/L dibuat dengan cara melarutkan 0,195 g timbal nitrat {Pb(NO₃)₂.4H₂O} ke dalam sekitar 300 mL larutan 1% (v/v) HNO₃ pada labu 1000 mL. Selanjutnya ditambahkan larutan 1% (v/v) HNO₃ sampai tanda batas pada ukuran labu 1000 mL.

Hipotesis

Hipotesis 1.

Jika senyawa prekursor dikondisikan dalam pelarut difenil eter (titik didih 250⁰C) dan dilakukan proses refluks selama 6 jam pada penangas pasir 240⁰C, maka senyawa oligomer

siklik atau oktamer akan mengalami fragmentasi menghasilkan senyawa p-tert-butilkaliks[4]arena

Hipotesis 2

Jika ke tiga gugus -OH (fenolik) dari senyawa 1 merupakan nukleofil yang lebih reaktif dari pada cincin aromatik, maka senyawa 1 dapat bereaksi dengan kation logam $Pb(2+)$

Dasar pemikiran 3

Species Pb^{2+} memiliki jumlah maksimal (100%) pada daerah pH 1- 6 dan mulai mengalami penurunan species Pb^{2+} di atas pH 6. Species $Pb(OH)^+$ juga mulai terbentuk pada pH di atas 6. Oleh karena itu untuk mengetahui keberadaan jumlah Pb^{2+} dalam air, proses adsorpsi dilakukan pada range pH 1 – 6 atau pada range pH 2-6 dengan menganggap bahwa species Pb^{2+} berada dalam keadaan maksimum (100%) sehingga dapat dipastikan pada keadaan antara pH 1- 6 atau pH 2-6 akan terjadi adsorpsi yang maksimum.

Hipotesis 3:

Jika semakin besar nilai pH larutan, maka jumlah kation Pb^{2+} yang teradsorpsi oleh adsorben TBCA akan mengalami peningkatan hingga mencapai kondisi optimum.

METODE PENELITIAN

Metode penelitian menggambarkan seluruh Penelitian Disertasi disajikan dalam bagan metode Penelitian Disertasi Doktor yang terdiri lima tahapan, yaitu:

1. Sintesis 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]arena (TBCA)
2. Kajian adsorpsi pada variasi pH.

Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang diperlukan pada penelitian ini meliputi:
p-tert-butilfenol p.a. (Merck); formaldehida 37% p.a. (Merck); NaOH p.a. (Merck); KOH p.a. (Merck); HCl p.a. (Merck); Difenileter p.a. (Merck); Timbal nitrat p.a. (Merck); Metanol p.a. (Merck); gas Nitrogen; Na_2SO_4 anhidrous; Khloroform p.a. (Merck); Aceton p.a. (Merck);
Lokasi penelitian Laboratorium Kimia Organik, FMIPA – Univ. Jember dan FMIPA-UGM

Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan: alat-alat gelas laboratorium, penangas es, pengaduk magnet, satu set alat refluks, penangas listrik, lemari asam, penyaring Buchner, timbangan analitis

(Libror EB-30 Shimadzu), satu alat Dean-Stark; desikator, evaporator Buchii (R-124), termometer 250°C, pendingin bola, kolom kromatografi, alat penentu titik lebur (Electrothermal-9100), spektrofotometer inframerah (FTIR, Shimadzu-8201PC), spektrometer merk H-NMR (AGILENT Varian NMR 400 MHz Proton Magnetik Spektrometer), spektrofotometer serapan atom (AAS, Buck Scientific, lampu Cu-AA-283,2-Lib3, lampu Pb-AA-283,2-Lib3, pH Meter: JANWAY 3505 pH METER

HASIL DAN PEMBAHASAN

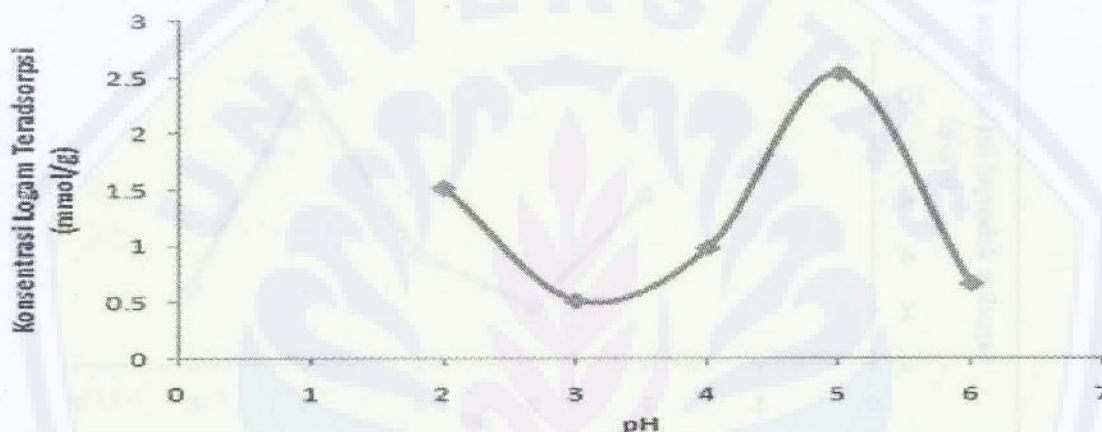
Untuk kation Pb(II) terhadap adsorben TBCA

Untuk melakukan penelitian proses adsorpsi antara kation Pb(II) oleh adsorben **5,11,17,23-Tetra(t-butyl)-25-26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (TBCA)** pada berbagai nilai pH sangat perlu dilakukan, agar data penelitian dapat mengetahui komposisi spesies secara riil kation logam Pbd(II) didalam larutan pada pH tertentu. Data hasil pengamatan tentang pengaruh pH terhadap jumlah adsorbat kation Pb(II) yang teradsorpsi oleh adsorben TBCA. Perbedaan nilai pH terhadap proses adsorpsi kation logam Pb(II) perlu dilakukan kajian pada pH=2 hingga pH=6. Pemilihan variabel nilai pH antara pH 2-6 tersebut didasarkan pada teori yang telah dilakukan kajian sebelumnya oleh Rosas [3], dilaporkan bahwa kondisi Pb(II) dibawah nilai pH 8 jumlah spesies Pb(II) adalah 100%, maka spesies kation Pb(II) yang dominan adalah dalam bentuk spesies yang diinginkan yaitu logcadmium dalam bentuk kation Pb(II). Sedangkan kondisi logam cadmium di atas pH 6 kemungkinan terdapat spesies logam Pb(II) dalam bentuk $PbOH^+$, spesies ini dapat mengganggu proses interaksi kation Pb(II) dengan situs situs pada adsorben TBCA. Pada umumnya spesies kation Pb(II) berada pada sistem aqueous pada nilai pH rendah. Pada penentuan pengaruh pH, dilakukan pengadukan selama 3 jam. Pengaruh keasamaan terhadap adsorpsi kation Pb(II) oleh adsorben 5,11,17,23-tetra(t-butyl)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena, pada Tabel 4.1 berikut:

Tabel. 4.1 Pengaruh pH larutan terhadap adsorpsi dan kapasitas adsorpsi Pb(II) dengan adsorben TBCA

pH	Co g/L	Ca (mg/L)	C _{teradsorp} (mg/L)	C _{teradsorp} (mmol/g) $\times 10^{-2}$	% adsorp	Kapasitas Adsorpsi mg/g
2	7.68	4.52	3.16	1.52	41.14	6.32
3	6.94	5.86	1.08	0.52	15.56	2.16
4	7.68	5.61	2.07	0.99	26.95	4.14
5	7.68	2.42	5.26	2.54	68.49	10.52
6	7.36	5.96	1.4	0.67	19.02	2.88

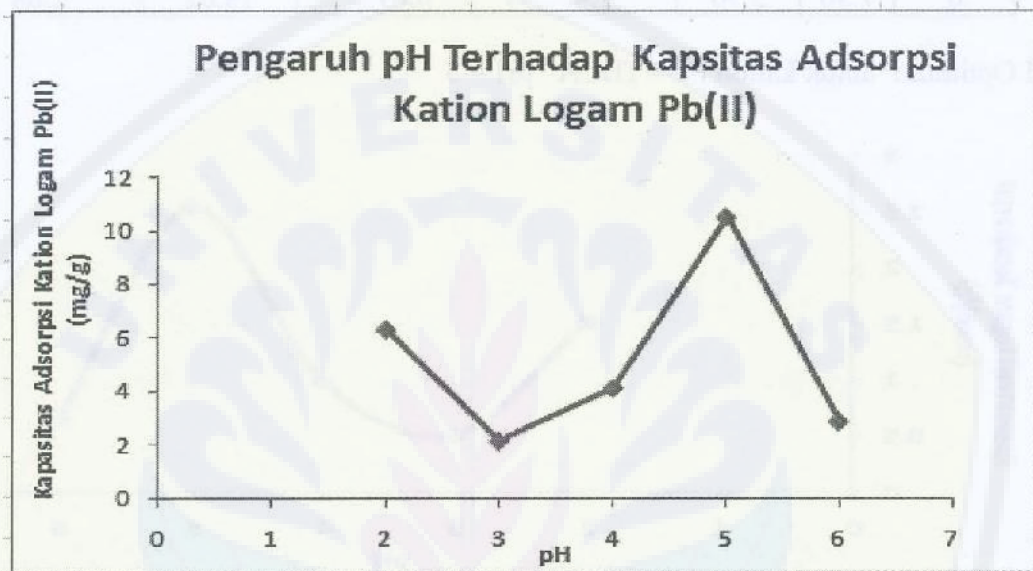
pH Optimum untuk kation Pb – TBCA pH = 5



Gambar 4.1 Pengaruh keasaman terhadap adsorpsi Pb(II) menggunakan oleh adsorben TBCA

Dari Gambar 4.1 di atas terlihat bahwa variasi nilai pH (perbedaan tingkat keasaman) akan memberikan perbedaan jumlah kation Pb(II) yang teradsorpsi. Dalam hal ini mengindikasikan bahwa perbedaan sedikit yaitu keasaman sangat berpengaruh dalam proses adsorpsi kation Pb(II) oleh TBCA. Pada pH=2 terlihat jumlah kation Pb(II) yang dapat teradsorpsi relatif sedikit yaitu 0,0152 mmol.g⁻¹, sedangkan pada adsorbat pada pH=3 dan pH=4 ada begitu juga pada penurunan sedikit yang dapat teradsorp yaitu 0,0052 mmol.g⁻¹ hal ini dikarenakan pada pH 3 dan pH=4 terjadi persaingan antara ion H⁺ terjadi persaingan keta kation Pb(II) yaitu 0.0099 dan ion H⁺ pada pH=5 jumlah kation Pb(II) yang teradsorp adalah 0,0254 mmol.g⁻¹. Sedangkan pada pH=6 jumlah kation logam Pb(II) yang teradsorpsi sedikit menurun yaitu 0.0067 mmol.g⁻¹, dikarenakan nilai pH yang tinggi akibatnya jumlah ion H⁺ sangatlah sedikit dan jumlah kation Pb(II) sangat terbatas, sehingga terjadi kompetisi antara

ion H^+ dan kation $Pb(II)$ untuk melakukan interaksi dengan situs aktif / gugus OH pada adsorben TBCA. Kenaikan nilai pH dalam sistem aqueous menyebabkan jumlah ion H^+ dalam sistem aqueous menjadi sangat berkurang atau tidak lagi dominan, akibatnya gugus aktif pada adsorben TBCA menjadi bebas untuk mengadakan interaksi dengan kation $Pb(II)$ dan melakukan adsorpsi kation logam $Pb(II)$. Hal ini dapat diperlihatkan pada Gambar 4.2 pada berikut:



Gambar 4.2 Pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi $Pb(II)$ menggunakan oleh adsorben TBCA

Gambar tersebut diatas bahwa terlihat pada $pH=5$ bahwa jumlah kation logam $Pb(II)$ yang teradsorpsi adalah $0,0254 \text{ mmol.g}^{-1}$. Kenaikan nilai pH seperti pada Gambar 4.2 terlihat tidak linier dan cenderung naik turun artinya jumlah kation logam $Pb(II)$ yang dapat teradsorpsi semakin berkurang artinya ada sebagian spesies $Pb(II)$ mengalami perubahan spesies (adanya perubahan nilai pH mendekati basis). Pada Gambar 4.2 terlihat pada $pH = 5$ mempunyai nilai dimana jumlah kation logam yang teradsorpsi paling banyak adalah pH optimum. Dalam hal ini untuk kation $Pb(II)$ dapat diadsorpsi oleh adsorben 5,11,17,23-tetra(t-butyl)-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]arena (TBCA) pada penelitian ini pH optimum adalah daerah $pH = 5$ dan kapasitas adsorpsi adsorben TBCA terhadap kation $Pb(II)$ mengikuti rumus (Yang, F. F., et al. 2010), Kapasitas Adsorpsi : $(C_o - C_a) \cdot V/W$

Dimana : C_o = konsentrasi larutan $Pb(II)$ tanpa adsorben TBCA,

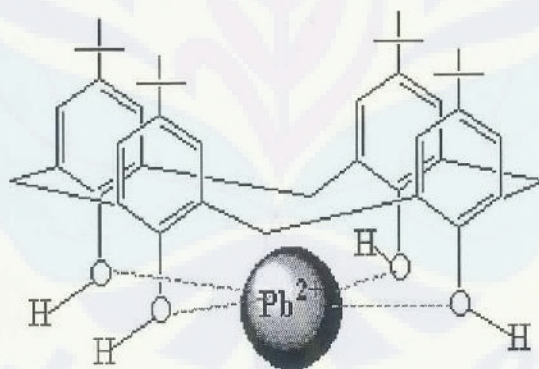
C_a = Konsentrasi larutan $Pb(II)$ setelah penambahan adsorben TBCA

V = Volume larutan uji

W = massa adsorben yang digunakan

$$\begin{aligned} \text{Kapasitas Adsorpsi} &= (C_o - C_a) \cdot V / W \text{ (larutan Pb(II) pada pH optimum, pH=5)} \\ &= \{(7,68 \text{ mg/L} - 2,42 \text{ mg/L}) \times 10 \text{ mL}\} / 0,005 \text{ g} \\ &= \{(0,00526 \text{ mg/mL}) \times 10 \text{ mL}\} / 0,005 \text{ g} \\ &= 10,52 \text{ mg/g} \end{aligned}$$

Kesuaian konsep HSAB (asam basa keras lunak), konsep HSAB dapat dijadikan acuan untuk menyimpulkan fakta sesungguhnya yang terjadi, untuk mendukung besarnya kapasitas adsorpsi. Dari hasil investigasi bahwa adsorben TBCA (5,11,17,23-tetra(t-butil)-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]arena **merupakan basa keras** dapat berinteraksi dengan baik dengan kation logam Pb(II) yang merupakan **asam menengah** tetapi interaksi cukup baik. Kompleksasi yang terjadi antara kation logam Pb²⁺ dengan adsorben TBCA. Mekanisme pembentukan kompleks antara kation logam Pb(II) dengan adsorben diperkirakan dapat berupa ikatan kovalen koordinasi antar orbital kosong pada kation Pb(II) dengan pasangan electron bebas dari gugus -OH sebagai ligan.



Gambar 4.3 Perkiraan model kompleksasi kation logam Pb(II) dengan adsorben TBCA

KESIMPULAN

Senyawa 5,11,17,23-tetra(t-butil)-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]arena (TBCA) telah disintesis menggunakan tert-butylphenol dengan formaldehide dengan katalis NaOH dengan pelarut difenil eter dan direfluks selama 6 jam. Hasil sintesis berupa Kristal putih cerah dengan mp. 342-345⁰C. dan dapat dimanfaatkan sebagai adsorben.

DAFTAR PUSTAKA

- 1 Gutsche, C.D and M. Iqbal, 1993, Organic Synthesis, Inc. All Rights Reserved, Coll. 8, 75
- 2.Roundhill, D. M., 2004, Strategies for The Removal of Toxic Metal from Soils and Waters, Journal of Chemical Education, 81, (2),275-282
- 3 Rosas, C. C., 2010, Synthesis and Application of Manganese Dioxide Coated Magnetite for Removal of Metal Ions from Aqueous solutions, Dissertation Doctor
- 4 Yang, F. F., Zhao, X., Huang, S. Z., Zhang, X. Y., Guo, H. Y., **2010**, Thiocalix[4]amido-based Netty Polymer: Novel Sorbent for Heavy Metal Cations and Derivatives of Aniline, Iranian Polymer Journal, Vol. 19, No. 4, pp 309-318

