

THE ADSORPTION OF Pb(II) AND Cr(III) BY POLYPROPYLICALIX[4]ARENE POLYMER

Adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) oleh Polimer Polipropilikaliks[4]arena

Suryadi Budi Utomo^{1,*}, Jumina², and Tutik Dwi Wahyuningsih²¹Chemical Education Study Program, Department of Mathematics and Natural Science Education, Faculty of Teacher Training and Educational Sciences, Sebelas Maret University, Jl. Ir. Sutami No.36A, Kentingan, Surakarta²Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Gadjah Mada, Bulaksumur, Yogyakarta

Received June 12, 2009; Accepted October 29, 2009

ABSTRACT

A research has been conducted to investigate the adsorption behavior of Pb(II) and Cr(III) onto polypropylcalix[4]arene polymer. The polypropylcalix[4]arene polymer was synthesized in the presence of H₂SO₄ catalyst and chloroform under N₂ condition for 5 h using 25-allyloxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene as the precursor. The Polymer was obtained as yellow crystal with melting point of 288-290 °C and its relative molecular weight was 44.810 g.mol⁻¹. The application of polypropylcalix[4]arene for trapping heavy metal cations and its adsorption model were examined by stirring the suspension of the calixarene in the sample solutions for various pH, time, and concentration of Pb(II) and Cr(III) solution. Effect of pH on batch experiments for the mentioned ions indicated that the optimum pH for metal binding were 5 for lead(II) and chromium(III). The adsorption model of metal ions on polypropylcalix[4]arene followed both the pseudo second order adsorption of Ho's and Langmuir isotherm adsorption kinetics models with rate constant (k) were 6.81 x 10¹ min⁻¹ for Pb(II) and 2.64 x 10⁻² min⁻¹ for Cr(III). The adsorption equilibrium constant, K, were 5.84 x 10⁵ L.mol⁻¹ for Pb(II) and 4.66 x 10⁵ L.mol⁻¹ for Cr(III). The maximum adsorption capacity of polypropylcalix[4]arene to Pb(II) and Cr(III) were 16.31 and 18.14 mg.g⁻¹ with adsorption energy of 32.90 and 32.34 kJ.mol⁻¹, respectively.

Keywords: polypropylcalix[4]arene, adsorption, Pb(II), and Cr(III)

PENDAHULUAN

Pertumbuhan industri di Indonesia telah mampu memberikan kontribusi dalam peningkatan kualitas hidup manusia, namun hal ini juga berdampak negatif bagi lingkungan yang pada akhirnya akan merugikan manusia. Salah satu dampak negatif tersebut adalah terjadinya pencemaran pada lingkungan terutama pencemaran air di mana lingkungan akuatik telah terkontaminasi oleh senyawa dan logam-logam berat yang bersifat toksik seperti timbal dan krom [1-2]. Logam berat tersebut termasuk jenis polutan air yang secara fisik sukar dikenali keberadaannya di mana dalam media air logam ini berbentuk kation (Pb²⁺ dan Cr³⁺) yang tergolong berbahaya [3]. Unsur logam tersebut banyak ditemukan dari limbah pabrik baterai, amunisi, kawat, pencampuran logam, *electroplating*, cat dan pertambangan batu bara serta industri penyulingan minyak bumi [2].

Kontaminan anorganik seperti Pb(II) dan Cr(III) sukar didegradasi menjadi spesies yang tidak berbahaya, sehingga di lingkungan dapat terakumulasi hingga mencapai konsentrasi toksik dan selanjutnya dapat mengakibatkan kerusakan ekologi. Dengan demikian untuk mengolah limbah industri yang

mengandung logam berat tersebut diperlukan teknik pengolahan yang tepat yaitu dengan teknik adsorpsi menggunakan adsorben yang sesuai.

Beberapa tahun terakhir, telah diteliti penggunaan senyawa makrosiklik khas yang mampu mengekstraksi kation logam berat dengan lebih baik. Salah satu kelompok senyawa yang memiliki potensi besar untuk dikembangkan adalah kaliksarena [4-9]. Kelompok senyawa ini memiliki beberapa gugus aktif yang tertata dalam suatu geometri molekul yang unik, yaitu berbentuk seperti vas atau jambangan bunga sehingga memungkinkan untuk digunakan sebagai molekul inang (*host*) untuk kation, anion dan molekul netral. Telah dilaporkan penggunaan senyawa *p-t*-oktilkaliks[4]arena tetrakarboksilat dan *p-t*-oktilkaliks[4]arena tetramida untuk mengekstraksi berbagai kation logam berat seperti Pb²⁺ dan Ag⁺ [10].

Senyawa kaliksarena yang lain baik turunan kaliksarena maupun kaliksresorsinarena juga pernah diujikan untuk adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) [11-12], namun kapasitas adsorpsinya masih di bawah 5 mg/g. Pada publikasi ini akan dipaparkan beberapa hasil penelitian yang telah dilakukan oleh penulis mengenai daya serap senyawa turunan kaliks[4]arena yaitu polimer polipropilikaliks[4]arena terhadap Pb(II) pada

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-271-648939
Email address : sbukim98@yahoo.com

berbagai variasi pH, waktu adsorpsi, dan konsentrasi larutan logam. Polimer polipropilkaliks[4]arena yang digunakan memiliki situs-situs aktif berupa gugus hidroksi (-OH) yang tertata dalam geometri tertentu dan tersebar sepanjang rantai polimer sehingga diharapkan polimer tersebut dapat menjadi *host* makrosiklik yang berkinerja tinggi dan efektif terhadap *guest*/target penjerapan yang dikehendaki yaitu Pb(II) dan Cr(III).

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi *p-t*-butilfenol, formaldehida, natrium hidroksida, difenil eter, dietil eter, etil asetat, gas nitrogen, fenol, natrium bikarbonat, natrium karbonat, *molecular sieve*, plat KLT, diklorometana, petroleum eter, kalsium klorida anhidrat, silika biru, aluminium klorida anhidrat, natrium sulfat anhidrat, natrium klorida, piridina, benzoil klorida, metanol, kloroform, kalium karbonat, allil bromida, asam sulfat pekat, aseton, tetrahidrofuran, etanol, asam klorida, asam nitrat, timbal nitrat. Semua bahan berasal dari E.Merck dengan kualitas *analytical grade*.

Alat

Peralatan yang digunakan meliputi alat gelas laboratorium, seperangkat alat distilasi, seperangkat alat refluks, evaporator Buchi, timbangan elektronik, eksikator, plat KLT, lampu UV 254 nm dan 366 nm (Camac UV-Cabinet II), pemanas dan pengaduk magnet, *mantle heater*, alat penentu titik lebur (Elektrotermal 9100), pH meter (Lutron-208), spektrometer infra merah (IR, Shimadzu 8201 PC), spektrometer resonansi magnet inti proton (¹H-NMR, JEOL-MY500), spektrometer serapan atom (AAS, AA-6650-F Shimadzu), dan perangkat keras komputer *processor* Intel Centrino Duo @ 1,66 GHz (2 CPU) dengan RAM 1016 MB, serta program perangkat lunak HyperChem versi 7 dengan menggunakan metode Mekanika Molekul-Amber96 (MM-Amber96).

Prosedur Kerja

Sintesis 25-alliloksi-26,27,28-trihidroksi-kaliks[4]arena

Senyawa 25-alliloksi-26,27,28-trihidroksi kaliks[4]arena disintesis dari *p-t*-butilfenol menurut prosedur yang telah dilakukan oleh Gutsche, dan Lin [13] serta Utomo dkk [14]

Sintesis polimer polipropilkaliks[4]arena

Sebanyak 0,15 g (0,323 mmol) senyawa 25-alliloksi-26,27,28-trihidroksi kaliks[4]arena dilarutkan

dengan menggunakan pelarut kloroform sebanyak 15 mL di dalam labu leher tiga 100 mL yang dilengkapi dengan pendingin bola dan pipa pengalir gas nitrogen. Selanjutnya ke dalam larutan tersebut ditambahkan asam sulfat pekat sebanyak 0,4 mL. Penambahan asam sulfat pekat dilakukan empat kali setiap 30 menit proses polimerisasi masing-masing sebanyak 0,1 mL. Setelah penambahan asam sulfat pekat yang terakhir, proses polimerisasi dilanjutkan selama 3 jam (waktu polimerisasi total adalah 5 jam) hingga noda bahan dasar pada plat KLT telah hilang. Polimerisasi dihentikan melalui proses terminasi dengan penambahan 0,5 mL metanol. Campuran didekantir, endapan yang terbentuk dilarutkan dengan dietil eter dan dicuci dengan air hingga netral. Lapisan kloroform juga dicuci dengan air hingga netral. Lapisan kloroform dan dietil eter yang sudah netral digabung dan dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrat. Selanjutnya pelarut dievaporasi dan polimer dikeringkan dalam eksikator.

Penentuan berat molekul relatif dari polipropil kaliks[4]arena dengan viskometer Ubbelohde

Kristal polipropilkaliks[4]arena sebanyak 0,1 g dilarutkan dalam pelarut toluena hingga konsentrasi 0,01 g/mL. Dari larutan polimer tersebut dibuat sederetan larutan polimer dengan konsentrasi yang bervariasi yaitu : 0,008; 0,006; 0,004 dan 0,002 g/mL. Waktu alir pelarut murni (toluena) dan masing-masing larutan polimer ditentukan dengan menggunakan viskometer Ubbelohde sedemikian hingga diperoleh waktu alir t_0 , t_1 , t_2 , t_3 , t_4 , dan t_5 . Melalui perhitungan diperoleh η_{relatif} (η_{rel}) dan η_{spesifik} (η_{sp}). Selanjutnya dibuat kurva η_{sp}/C lawan C sesuai dengan persamaan Huggin. Harga $[\eta]$ dapat diperoleh sebagai intersep dari kurva tersebut. Dengan menggunakan persamaan Mark-Houwink maka berat molekul relatif dari polimer dapat ditentukan dengan mengetahui K dan α yang sesuai dengan jenis polimer.

Penentuan pH optimum adsorpsi

Disiapkan suatu seri larutan Pb(II) 8 ppm masing-masing sebanyak 10 mL dengan pH 1, 2, 3, 4, 5, dan 6. Ke dalam seri larutan masing-masing ditambahkan 0,008 g polipropilkaliks[4]arena. Larutan diaduk selama 3 jam pada temperatur 25 °C. Di samping itu juga disiapkan larutan blanko dengan perlakuan pengadukan yang sama. polipropilkaliks[4]arena kemudian disaring dan cairannya diperiksa absorbansinya untuk selanjutnya ditentukan konsentrasi Pb(II) yang masih tersisa dalam larutan sampel. Konsentrasi Pb(II) yang diserap oleh polimer dihitung dari selisih konsentrasi awal dengan konsentrasi tersisa dalam larutan. Penentuan konsentrasi Pb(II) dalam larutan dilakukan dengan

menggunakan metode spektrometri serapan atom (AAS). Percobaan yang sama dilakukan pula terhadap Cr(III).

Kinetika adsorpsi

Percobaan dilakukan dalam suatu reaktor sistem *batch* dengan menggunakan erlenmeyer dalam penangas air temperatur 25 °C. Prosedur sampling dilakukan secara berurutan yaitu sejumlah volume tertentu dari sampel uji diambil secara periodik dalam waktu tertentu. Polipropilkaliks[4]arena 0,018 g ditambahkan ke dalam 30 mL larutan sampel yang mengandung Pb(II) (8 ppm). Keasaman larutan sampel diatur pada pH optimum hasil percobaan sebelumnya. Larutan sampel yang telah ditambah polipropilkaliks[4]arena diaduk secara terus-menerus. Pada waktu pengadukan yang telah ditentukan yaitu 5, 15, 45, 135, dan 405 menit, larutan sampel bebas polipropilkaliks[4]arena diambil 1 mL dengan pipet ukur. Konsentrasi Pb(II) dalam larutan ditentukan dengan metode spektrometri serapan atom (AAS). Konsentrasi kation logam yang diteliti yang ada pada larutan blanko dan sampel ditentukan pada kondisi yang sama. Konsentrasi ion logam yang terserap ke dalam polipropilkaliks[4]arena dihitung berdasarkan perbedaan antara konsentrasi awal (C_0) dengan konsentrasi sisa dalam larutan pada waktu t (C_a). Percobaan yang sama dilakukan pula terhadap Cr(III).

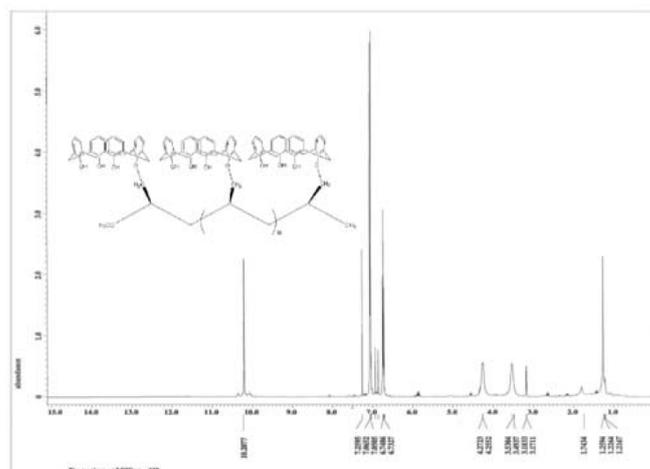
Pengaruh variasi konsentrasi larutan logam terhadap daya adsorpsi polipropilkaliks[4]arena pada temperatur 25 °C

Dimasukkan ke dalam 5 (lima) buah reaktor ukuran 10 mL masing-masing sebanyak 5 mL larutan Pb(II) dengan konsentrasi yang bervariasi yaitu 4, 8, 12, 16, dan 20 mg/L. Ke dalam 5 (lima) buah reaktor tersebut ditambahkan polipropilkaliks[4]arena sebanyak 0,004 g. Disamping itu juga disiapkan lima buah deretan larutan yang sama sebagai blanko. Selanjutnya baik campuran logam maupun blanko diaduk sesuai dengan waktu dan pH optimum pada temperatur isothermis 25 °C. Campuran disaring kemudian konsentrasi logam dalam filtrat dan konsentrasi logam dalam blanko ditentukan dengan metode spektrometri serapan atom (AAS). Percobaan yang sama dilakukan pula terhadap Cr(III).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Polimer Polipropilkaliks[4]arena

Sintesis senyawa polimer polipropilkaliks[4]arena dilakukan dengan melibatkan reaksi polimerisasi dengan bantuan katalis asam sulfat pekat. Reaksi pembentukan senyawa polimer diperkirakan mengikuti reaksi polimerisasi adisi yaitu polimerisasi kationik. Hasil dari



Gambar 1. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) polipropilkaliks[4]arena

polimerisasi diperoleh produk yang berupa kristal kuning bening dengan titik lebur 288-290 °C dalam konformasi kerucut (*cone*).

Hasil analisis dengan spektrometer IR diperoleh spektrum IR (KBr) dengan ν (cm^{-1}): 3170 (-OH), 1596 (C-C aromatis) 2923 dan 2862 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1465 (Ar-CH₂-Ar), serta 1380 (-CH₃). Identifikasi produk yang dilakukan dengan spektrometer $^1\text{H-NMR}$ 500 MHz menghasilkan temuan spektrum yang menunjukkan adanya 5 kelompok serapan yang cukup dominan dan satu serapan lemah (Gambar 1). Dari spektrum $^1\text{H-NMR}$ tersebut mengindikasikan bahwa produk yang dianalisis memiliki sedikitnya 5 jenis proton dengan lingkungan kimia yang berbeda. Data $^1\text{H-NMR}$ polipropilkaliks[4]arena menunjukkan puncak-puncak pada δ (ppm): 10,2 (3H,s,OH), 6,7-7,1 (12H,m,Ar-H), 3,9 (8H,d of d,Ar-CH₂-Ar), 3,2 (2H,d, $J = 6,1$ Hz, -O-CH₂-), dan 1,2-1,7 (5H,m,rantai polimer)

Kenampakan sepasang doublet (*doublet of doublet*) pada 3,9 ppm pada Gambar 1 dapat memberikan informasi bahwa 8 proton pada keempat kedudukan metilen terbagi ke dalam dua lingkungan kimia yang berbeda masing-masing 4 proton ekuivalen yaitu 4 proton terikat keluar cincin (pada kedudukan ekso) dan 4 proton terikat ke dalam cincin kaliks[4]arena (pada kedudukan endo). Dengan demikian besar kemungkinan polipropilkaliks[4]arena berada dalam konformasi *cone* (kerucut)

Dengan demikian dari hasil penentuan titik lebur dan analisis spektrum IR serta $^1\text{H-NMR}$ dapat disimpulkan bahwa senyawa produk yang dianalisis adalah polipropilkaliks[4]arena. Dari hasil penelitian diperoleh polimer dengan berat molekul relatif sebesar 44,810 g/mol.

Penentuan pH optimum adsorpsi

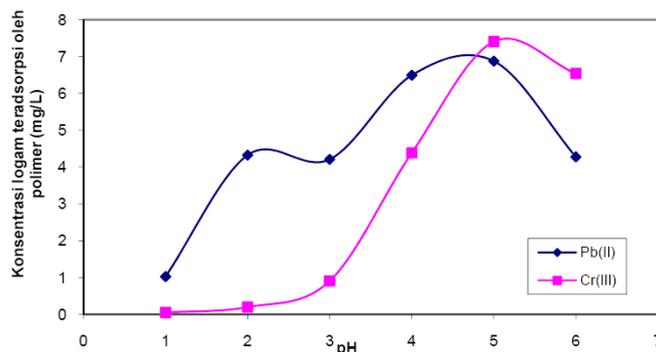
Kajian interaksi antara ion logam dengan situs aktif pada polipropilkaliks[4]arena dilakukan dengan mengevaluasi data pengamatan pengaruh pH larutan terhadap jumlah logam yang teradsorpsi. Pengaruh pH terhadap proses adsorpsi ion logam dipelajari pada rentang pH 1 hingga 6. Alasan pemilihan rentang pH tersebut didasarkan atas pertimbangan bahwa pada pH di bawah 6, baik timbal maupun krom spesies yang dominan adalah dalam bentuk yang diinginkan yaitu kation Pb^{2+} dan Cr^{3+} . Sementara pada larutan di atas pH 6 akan terdapat spesies timbal dan krom yang lain yaitu $PbOH^+$, $PbCO_3^0$, $PbHCO_3^+$, dan $[Cr(H_2O)_3(OH)_3]_{(s)}$ yang dapat mengganggu interaksi ion Pb^{2+} dan Cr^{3+} dengan polimer. Di samping itu pada umumnya limbah logam berat yang dihasilkan oleh industri mempunyai pH relatif rendah.

Pada penentuan pengaruh pH, pengadukan dilakukan selama 3 jam pada temperatur konstan 25 °C. Waktu pengadukan ini dipilih dengan berdasarkan pada penelitian Oscik [15] yang menyatakan bahwa kesetimbangan adsorpsi ion-ion logam pada berbagai adsorben tercapai setelah interaksi kurang lebih 1 jam. Kurva hubungan antara banyaknya Pb(II) dan Cr(III) yang teradsorpsi dengan variasi pH larutan ditunjukkan pada Gambar 2.

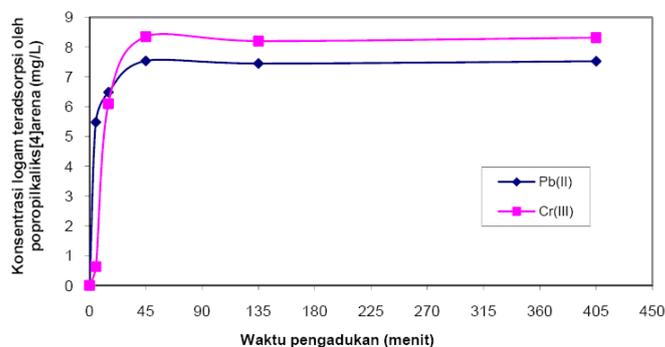
Dari Gambar 2 tersebut dapat diinterpretasikan bahwa konsentrasi Pb(II) dan Cr(III) yang teradsorpsi paling tinggi adalah pada daerah pH 5. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa pH sekitar 5 merupakan pH optimum terjadinya adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) oleh polipropilkaliks[4]arena. Perolehan hasil penelitian ini sejalan dengan kenyataan di mana pada pH ini spesies timbal dan krom yang dominan adalah dalam bentuk kationnya serta jumlah ion logam Pb^{2+} dan Cr^{3+} dalam larutan sampel tidak banyak yang mengendap.

Kinetika adsorpsi Pb(II)

Adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) oleh polipropilkaliks[4]arena dilakukan secara isotermis yaitu adsorpsi pada temperatur konstan 25 °C. Pola adsorpsi ion logam pada polipropil kaliks[4]arena dipengaruhi oleh waktu. Pengaruh waktu kontak terhadap pola adsorpsi ion logam disajikan pada Gambar 3. Gambar 3 tersebut menunjukkan bahwa semakin lama waktu pengadukan, semakin banyak Pb(II) dan Cr(III) yang teradsorpsi sampai tercapai keadaan setimbang. Dengan tidak adanya peningkatan adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) setelah waktu pengadukan 45 menit, maka diperkirakan pada waktu tersebut telah tercapai kesetimbangan adsorpsi.



Gambar 2. Hubungan antara konsentrasi logam yang teradsorpsi dengan pH larutan.



Gambar 3. Pola adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) terhadap waktu kontak.

Perubahan pola adsorpsi terhadap waktu memerlukan pendekatan model kinetika. Dari data yang diperoleh pada Gambar 3, dilakukan kajian kinetika adsorpsi dengan mengacu pada beberapa model kinetika yaitu adsorpsi ion tunggal dari Santosa dkk [16], model kinetika order satu dari Lagergren, dan order dua dari Ho [17].

Rumusan model kinetika yang digunakan oleh Santosa didasarkan pada konsentrasi adsorbat dalam larutan dengan asumsi bahwa adsorpsi tersebut merupakan adsorpsi order satu yang mencapai kesetimbangan. Berbeda dengan model kinetika Santosa, model kinetika Lagergren dan Ho didasarkan pada konsentrasi adsorbat pada adsorben. Untuk membedakan kedua model kinetika baru ini dengan model kinetika yang didasarkan pada konsentrasi adsorbat dalam larutan, maka model kinetika order satu Lagergren disebut pseudo order satu Lagergren, demikian pula untuk model kinetika order dua Ho yang dikenal sebagai pseudo order dua Ho.

Berdasarkan data pada Tabel 1 menunjukkan bahwa kurva yang dihasilkan dari persamaan model kinetika Ho memiliki tingkat linieritas yang paling tinggi bila dibandingkan dengan model kinetika adsorpsi Santosa dan kurva adsorpsi pseudo order satu Lagergren. Dengan demikian dari uji data kinetika

Tabel 1. Model kinetika dan parameter adsorpsi

Model kinetika	Persamaan	Konstanta laju adsorpsi, <i>k</i> (menit ⁻¹)	Linieritas grafik, R ²
Santosa	$\ln\left(\frac{C_0}{C_a}\right) = k_1 \frac{t}{C_a} + K$	Pb(II): 6,8 x 10 ⁻³ Cr(III): 3,6 x 10 ⁻³	Pb(II): 0,4105 Cr(III): 0,3723
Lagergren	Log (q _e - q _t) = log q _e - kt	Pb(II): 5,3 x 10 ⁻⁶ Cr(III): 5,0 x 10 ⁻⁶	Pb(II): 0,9170 Cr(III): 0,8009
Ho	$2tkq_e^2 = \frac{q_e q_t}{q_e - q_t}$	Pb(II): 6,81 x 10 ¹ Cr(III): 2,64 x 10 ⁻²	Pb(II): 0,9474 Cr(III): 0,9905

Tabel 2. Data adsorpsi isoterm Langmuir dan Freundlich untuk Pb(II)

No	C _e (mol/L) x10 ⁻⁷	q _e (mg/L)	q _e (mol/L) x10 ⁻⁵	C _e /q _e x10 ⁻²	log C _e (mol/L)	log q _e (mol/L)
1	0,46	3,47	1,68	0,27	-7,34	-4,78
2	8,76	7,54	3,64	2,41	-6,06	-4,44
3	138,23	9,23	4,46	31,01	-4,86	-4,35
4	202,31	11,79	5,69	35,53	-4,69	-4,24
5	361,04	13,03	6,29	57,41	-4,44	-4,20

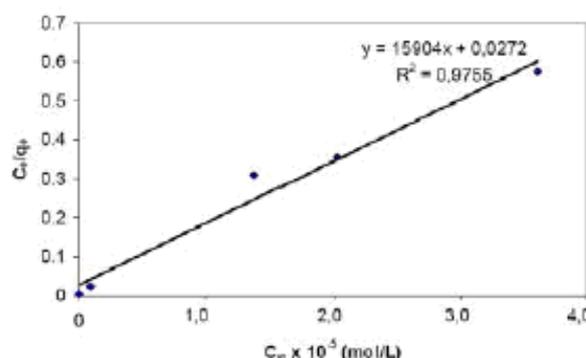
Tabel 3. Data adsorpsi isoterm Langmuir dan Freundlich untuk Cr(III)

No	C _e (mol/L) x10 ⁻⁵	q _e (mg/L)	q _e (mol/L) x10 ⁻⁵	C _e /q _e x10 ⁻²	log C _e (mol/L)	log q _e (mol/L)
1	0,041	4,7807	9,1937	0,4492	-6,384	-4,036
2	0,239	5,7974	11,15	2,14	-5,622	-3,953
3	0,217	7,1634	13,78	1,57	-5,664	-3,861
4	6,087	12,9218	24,85	24,5	-4,216	-3,605
5	12,245	13,4239	25,62	47,42	-3,912	-3,591

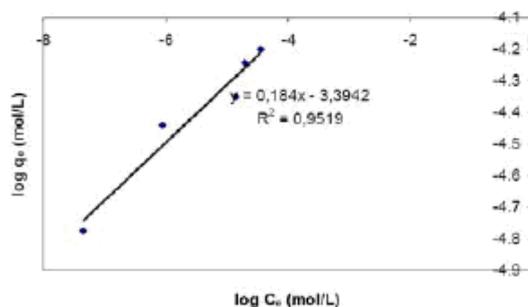
adsorpsi menggunakan beberapa model persamaan kinetika di atas, dapat disimpulkan bahwa pola adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) ke dalam polimer polipropilkaliks[4]arena sesuai dan mengikuti kinetika adsorpsi pseudo order dua Ho. Dari persamaan garis lurus yang diperoleh dapat ditentukan harga konstanta laju adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) ke dalam polipropilkaliks[4]arena (*k*) sebagai slope yaitu masing-masing sebesar 6,81 x 10¹ dan 2,64 x 10⁻² menit⁻¹.

Pengaruh variasi konsentrasi logam terhadap daya adsorpsi polipropilkaliks[4]arena pada temperatur 25 °C

Pada temperatur tetap, hubungan antara banyaknya logam yang teradsorpsi oleh polimer dengan konsentrasi logam dalam fasa cair pada keadaan setimbang disebut adsorpsi isotermis. Pada penelitian ini untuk tiap-tiap perlakuan dihitung isoterm adsorpsinya baik menurut adsorpsi isoterm Langmuir maupun Freundlich. Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh beberapa data pendukung dan disajikan sebagai data adsorpsi isoterm Langmuir serta data



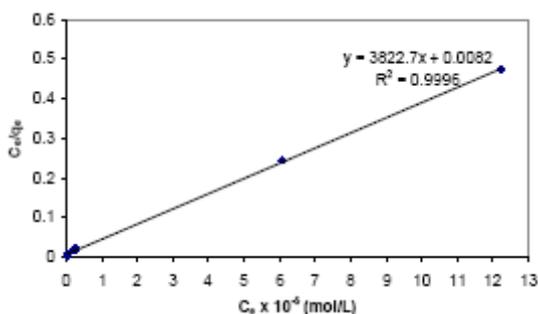
Gambar 4. Adsorpsi isoterm Pb(II) pada polipropilkaliks[4]arena menurut Langmuir



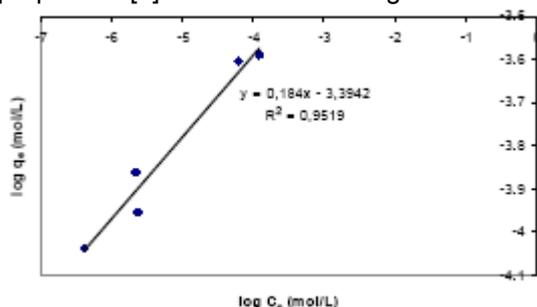
Gambar 5. Adsorpsi isoterm Pb(II) pada polipropilkaliks[4]arena menurut Freundlich

adsorpsi isoterm Freundlich untuk masing-masing logam (Tabel 2 dan 3). Berdasarkan data pada Tabel 2 dan 3, dengan menggunakan persamaan adsorpsi isoterm Langmuir: 1/q_e = 1/(X_m.K.C_e) + 1/X_m dan persamaan Freundlich: log q_e = log K + 1/n log C_e dapat dibuat grafik sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 4, 5, 6, dan 7.

Tingkat linieritas grafik adsorpsi isoterm model Langmuir lebih tinggi dibandingkan dengan tingkat linieritas grafik adsorpsi isoterm model Freundlich baik untuk Pb(II) maupun Cr(III). Dengan demikian pola adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) pada polipropilkaliks[4]arena lebih sesuai dan cenderung mengikuti model adsorpsi isoterm Langmuir. Hal ini berarti bahwa proses adsorpsi terjadi pada lapisan (*monolayer*), dengan pola adsorpsi mengikuti adsorpsi isoterm Langmuir yang



Gambar 6. Adsorpsi isoterm Cr(III) pada polipropilkaliks[4]arena menurut Langmuir



Gambar 7. Adsorpsi isoterm Cr(III) pada polipropilkaliks[4]arena menurut Freundlich

mempunyai asumsi bahwa adsorpsi maksimum terjadi saat semua situs aktif adsorben diisi oleh adsorbat membentuk *monolayer*.

Kesimpulan di atas sejalan dengan kenyataan pada pembahasan sebelumnya mengenai pendekatan model kinetika yang menyebabkan perubahan pola adsorpsi terhadap waktu, yang menyatakan bahwa pola adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) ke dalam polipropilkaliks[4]arena sesuai dan mengikuti kinetika adsorpsi pseudo order dua Ho. Jika dilihat dari persamaan model adsorpsi isoterm Langmuir, $1/q_e = 1/(X_m \cdot K \cdot C_e) + 1/X_m$, maka model persamaan tersebut menunjukkan dan mengarah kepada model persamaan kinetika orde dua. Dengan demikian dari konfirmasi data-data pola adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) yang terjadi pada polipropilkaliks[4]arena dengan menggunakan berbagai tinjauan model kinetika diperoleh suatu kesimpulan yang konsisten dan tidak bertentangan satu sama lain.

Kapasitas adsorpsi maksimum serta energi adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) pada polipropilkaliks[4]arena dapat ditentukan berdasarkan pola adsorpsi Langmuir, dengan mengubah bentuk persamaan Langmuir menjadi:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{X_m \cdot K} + \frac{C_e}{X_m} \quad (1)$$

Dengan berdasar pada persamaan (1), dari plot C_e/q_e terhadap C_e akan diperoleh suatu grafik seperti ditunjukkan pada Gambar 4 dan 6. Dengan demikian

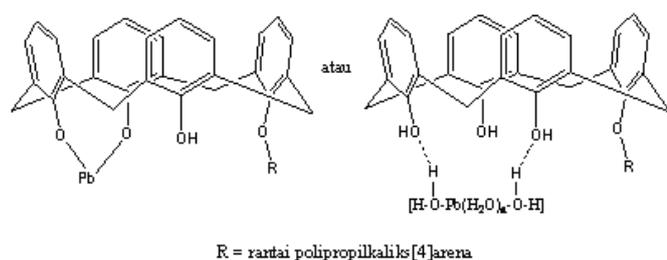
harga konstanta kesetimbangan (K) dan kapasitas adsorpsi maksimum dapat ditentukan dari intersep dan slope dari persamaan garis lurus yang diperoleh. Dari hasil perhitungan yang telah dilakukan diperoleh harga konstanta kesetimbangan untuk Pb(II) dan Cr(III) masing-masing sebesar $5,84 \times 10^5$ dan $4,66 \times 10^5$ L/mol. Sedangkan kapasitas adsorpsi maksimumnya sebesar 16,31 mg/g untuk Pb(II) dan 18,14 mg/g untuk Cr(III).

Bila dibandingkan dengan kemampuan adsorpsi dari beberapa senyawa kaliksarena yang lain terhadap ion logam yang sama maka kapasitas adsorpsi maksimum polipropilkaliks[4]arena yang disintesis ternyata jauh lebih besar. Sebagai contoh senyawa C-metilkaliks[4]resorsinarena dilaporkan hanya mampu menyerap ion Pb^{2+} sebanyak 0,6 mg/g adsorben [11]. Sementara itu *p*-(bromopropil) kaliks[6]arena memiliki kemampuan menyerap ion Pb^{2+} sebesar 0,45 mg/g [12]. Hal ini terjadi karena polipropilkaliks[4]arena memiliki situs-situs aktif untuk terjadinya pengikatan terhadap Pb(II) dan Cr(III) yang lebih banyak dan tersebar merata dalam suatu rantai polimer. Dengan demikian adsorpsi menggunakan polipropilkaliks[4]arena akan berlangsung dengan lebih efektif.

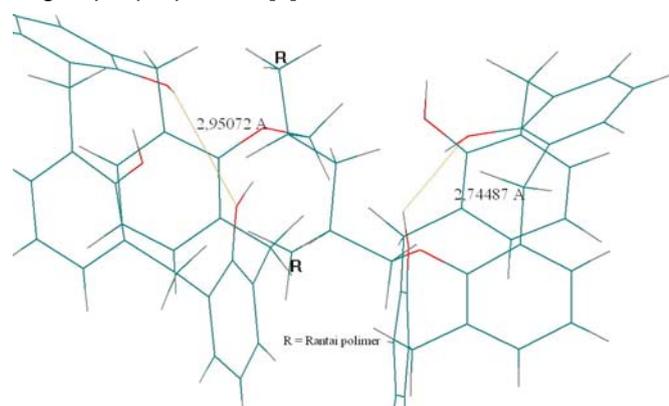
Harga energi adsorpsi ditentukan berdasarkan persamaan energi bebas Gibbs. Energi adsorpsi = $\Delta G^{\circ}_{ads} = -R T \ln K$, dengan R adalah tetapan gas universal ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T adalah temperatur (Kelvin), dan K harga kesetimbangan adsorpsi. Hasil penentuan energi adsorpsi Pb(II) dan Cr(III) pada polipropilkaliks[4]arena masing-masing sebesar 32,90 dan 32,36 kJ/mol. Menurut Adamson [18], batas minimal energi adsorpsi kimia adalah 5 kkal/mol atau 20,92 kJ/mol. Dengan demikian proses adsorpsi tersebut dapat digolongkan sebagai adsorpsi kimia.

Interaksi antara ion logam dengan polipropilkaliks[4]arena dapat dipandang sebagai proses adsorpsi kimia, karena polipropilkaliks[4]arena memiliki situs-situs aktif berupa gugus hidroksi (-OH) yang dapat berinteraksi dengan ion Pb^{2+} dan Cr^{3+} . Jumlah situs-situs aktif tersebut sebanding dengan luas permukaan adsorben. Dengan demikian jika luas permukaan adsorben meningkat maka kemungkinan ion Pb^{2+} dan Cr^{3+} yang berhasil diikat oleh situs-situs aktif tersebut juga meningkat.

Dengan adanya situs aktif gugus hidroksi pada polipropilkaliks[4]arena dapat diusulkan model interaksi yang terjadi antara ion Pb^{2+} dan Cr^{3+} dengan polipropilkaliks[4]arena sebagai interaksi kimia. Interaksi antara situs aktif dengan ion logam berupa ikatan kovalen koordinasi atau dengan Pb^{2+} terhidrat melalui ikatan hidrogen (Gambar 8). Terjadinya penjebakan Pb(II) sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 8 tersebut biasa disebut dengan pengikatan



Gambar 8. Model usulan untuk interaksi ion logam Pb^{2+} dengan polipropilkaliks[4]arena



Gambar 9. Ukuran rongga kaliks[4]arena pada polipropilkaliks[4]arena

secara ekso-kaliks yaitu penjebakan di luar rongga melalui interaksi dengan situs aktif yang ada pada kaliksarena.

Penjebakan $Pb(II)$ diduga juga dapat terjadi secara endo-kaliks yaitu penjebakan di dalam rongga kaliks[4]arena. Hal ini dapat terjadi karena kesesuaian ukuran rongga dengan kation logam yang dijebak. Ukuran rongga kaliks[4]arena mampu mengakomodasi masuknya kation logam Pb^{2+} dan Cr^{3+} . Kation logam Pb^{2+} dan Cr^{3+} masing-masing memiliki ukuran dengan diameter sebesar 2,4 dan 1,28 Å. Hasil pengukuran secara teoritis melalui optimasi geometri dengan menggunakan metode MM-Amber96 menunjukkan bahwa ukuran rongga dari kaliks[4]arena pada polipropilkaliks[4]arena berkisar antara 2,74 – 2,95 Å (Gambar 9).

KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa polipropilkaliks[4]arena memiliki kemampuan yang cukup tinggi untuk menjebak $Pb(II)$ dan $Cr(II)$ pada pH optimum 5. Pola adsorpsi $Pb(II)$ dan $Cr(III)$ oleh polimer polipropilkaliks[4]arena sesuai dengan kinetika adsorpsi pseudo order dua H_0 dengan konstanta laju adsorpsi masing-masing sebesar $6,81 \times 10^1$ dan $2,64 \times 10^{-2}$ menit⁻¹.

Polipropilkaliks[4]arena yang disintesis memiliki kapasitas adsorpsi maksimum terhadap $Pb(II)$ dan $Cr(III)$ masing-masing sebesar 16,31 dan 18,14 mg/g dengan konstanta kesetimbangan adsorpsi sebesar $5,84 \times 10^5$ dan $4,66 \times 10^5$ L/mol. Adsorpsi $Pb(II)$ dan $Cr(III)$ oleh polipropilkaliks[4]arena terjadi melalui interaksi kimia dengan energi adsorpsi masing-masing sebesar 32,90 dan 32,36 kJ/mol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi yang telah mendanai penelitian ini melalui Program Penelitian Hibah Bersaing XIV.

DAFTAR PUSTAKA

- Supriyanto, C. and Sunardi, 2009, *Analisis Sebaran Logam Berat dalam Cuplikan Sedimen Sungai Gajah Wong secara SSA*, Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia, Universitas Sebelas Maret, Surakarta, 18 Maret 2009, 289-299.
- Supriyanto, G., Handajani, U.S., Istanti, and Abdillah, M.J., 2005, *Jurnal Kimia Lingkungan*, 7, 1, 19-23.
- Groyer, R.A., 1991, *Toxicology Effect of Metal*, Chapter 19 of Casarett and Doull's Toxicology, 4th ed., Pergamon Press, 623-680.
- Fox, O.D., Cookson, J., Wilkinson, E.J.S., Drew, M.G.B., MacLean, E.J., Teat, S.J., and Beer, P.D., 2006, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 6990.
- Sliwa, W and Deska, M., 2008, *ARKIVOC*, i, 87-127.
- Jumina, Triwulandari, E., and Anwar, C., 2005, *Indo. J. Chem.*, 5, 1, 58-65.
- Jumina, Sarjono, R.E., Paramita, B.W., Siswanta, D., Santosa, S.J., Anwar, C., Sastrohamidjojo, H., Ohto, K., and Oshima, T., 2007, *J. Chin. Chem. Soc.*, 54, 5, 1167-1178.
- Firdaus, Jumina, and Sastrohamidjojo, H., 2007, *Indo. J. Chem.*, 7, 2, 166-171.
- Maming, Jumina, Siswanta, D., and Sastrohamidjojo, H., 2007, *Indo. J. Chem.*, 7, 2, 172-179.
- Ohto, K., Fujimoto, Y., and Inoue, K., 1999, *Anal. Chem. Acta.*, 387, 61-69.
- Ayu, Y.P., 2006, *Study of The Adsorption of Lead (II), Copper (II), and Chromium (III) Metals Ion on C-Methylcalix[4]resorcinarene*, Undergraduate Thesis, Gadjah Mada University, Yogyakarta.
- Jumina, Sarjono, E.S., Matsyeh, S., and Kumar, N., 2001, *BMIPA*, 11, 3, 35-51.

13. Gutsche, C.D. and Lin, L.G., 1986, *Tetrahedron*, 42, 1633-1640.
14. Utomo, S.B., Jumina, and Wahyuningsih, T.D., 2007, *Synthesis of 25-allyloxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene from 25,26,27,28-tetrahydroxy calix[4]arene Using K_2CO_3 as the Catalyst*, Proseeding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia, Jurdik Kimia FMIPA UNY, Yogyakarta, 17 Nopember 2007.
15. Oscik, J., 1982, *Adsorption*, Ellis Horwood Limited, England.
16. Santosa, S.J., Narsito, and Lesbani, A., 2003, *J. Ion Exch.*, 14, 89.
17. Ho, Y.S., 2004, *Scientometrics*, 59, 1, 171-177.
18. Adamson, A.W., 1990, *Physical Chemistry of Surface*, 5th ed., John Wiley and Sons, New York, 381-382