

## EFFECT OF DE-*tert*-BUTYLATION AND FUNCTIONALIZATION WITH AMINE GROUPS AT THE UPPER RIM OF *p-tert*-BUTYLCALIX[4]ARENE TO THE EXTRACTABILITY FOR Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, AND Pb<sup>2+</sup> IONS

*Pengaruh De-t-butilasi dan Fungsionalisasi Gugus atas Cincin p-t-butilkaliks[4]arena dengan Gugus Amina pada Ekstraktabilitas terhadap Ion Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, dan Pb<sup>2+</sup>*

Firdaus<sup>1,\*</sup>, Jumina<sup>2</sup> and Hardjono Sastrohamidjojo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Hasanuddin University, Jl. Perintis Kemerdekaan Km 10 Makassar 90245

<sup>2</sup>Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Gadjah Mada University, Sekip Utara Yogyakarta 55281

Received 2 August 2007; Accepted 1 October 2007

### ABSTRACT

The effects to the extractability forwards Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> ions of de-*tert*-butylation and functionalization with amine groups at the upper rim of *p-tert*-butylcalix[4]arene had been studied by applied the *p-tert*-butylcalix[4]arene (**1**), tetrahydroxycalix[4]arene (**2**), and *p*-(amino)butoxycalixarene (**3**) compounds as extractants for the heavy metals ions. The extraction involved optimise of three parameters, i.e. pH, time, and concentration of extractants. The extraction degrees of the heavy metals ions at optimum conditions were compared each other to decide the effects. Compound **1** showed high extractability to Cr<sup>3+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions over Cd<sup>2+</sup> ion, but compound **2** as the debutylated product of compound **1** showed low extractability to the all of the heavy metals ions. Compound **3** as product of etherification with butyl groups of the lower rim followed functionalization with amine groups of the upper rim of compound **1** showed high extractability to Pb<sup>2+</sup>, but low to Cr<sup>3+</sup> and Cd<sup>2+</sup>. Pursuant to the facts it was concluded that debutylation of compound **1** to compound **2** causing decrease drastically of extractability to the heavy metals ions; functionalization of the upper with amine groups as ionophore (compound **3**) causing increase of the extractability to Pb<sup>2+</sup> ion and decrease of the extractability to Cr<sup>3+</sup> with increasing of separation factor value  $\beta(\text{Pb}^{2+}/\text{Cr}^{3+})$  from 1.74 by compound **1** to 48.00 by compound **3**. By slope analysis, the extracted species and mechanisms of the extractions have been confirmed.

**Keywords:** *p-tert*-butylcalix[4]arene, debutylation, *p*-(amino)butoxycalix[4]arene, extractability, heavy metals, extraction mechanisms.

### PENDAHULUAN

Metode penginderaan dan analisis cepat (*rapid analysis*) terhadap cemaran logam berat pada lingkungan adalah suatu hal yang sangat penting, di samping metode pemindahannya dari lingkungan. Peralatan untuk metode ini memerlukan bahan sensor dengan sifat selektivitas yang tinggi terhadap logam berat. Beberapa golongan senyawa yang telah lama dijadikan sebagai objek penelitian untuk keperluan tersebut, di antaranya adalah eter mahkota, kriptan, siklodekstrin [1-5], poliamina karboksilat linear dan makrosikliknya [6], serta kaliksarena [7].

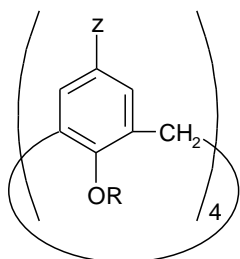
Senyawa induk *p-t*-butilkaliks[4]arena yang masih menjadi obyek penelitian menarik untuk keperluan tersebut, mempunyai empat gugus hidroksil pada bagian bawah cincin dengan posisi yang sangat dekat satu sama lain sehingga dapat digunakan untuk mengikat atau mengangkut kation [8], sedangkan pada bagian atas cincin terdapat rongga hidrofobik yang potensial sebagai pengompleks molekul netral [9]. Senyawa *p-t*-

butilkaliks[4]arena sendiri memperlihatkan derajat selektivitas transport yang tinggi terhadap ion Cs<sup>+</sup> dibandingkan terhadap ion-ion alkali dan alkali tanah yang lain [8].

Penelitian tentang sintesis senyawa turunan kaliks[4]arena dan penggunaannya sebagai ekstraktan ion-ion logam berat baru mencakup modifikasi gugus bawah cincin, yaitu turunan kaliksarena bergugus bawah OCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H dan yang mengandung N seperti gugus azo dan amida [10,11]; sementara penelitian tentang pengaruh gugus atas cincin dan memfungsikannya sebagai ionofor relatif masih kurang. Untuk itu penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh gugus atas cincin *p-t*-butilkaliks[4]arena terhadap kemampuan ekstraksinya, serta kemampuan ekstraksi senyawa turunan amina dan amidanya (Gambar 1) terhadap ion logam berat Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, dan Cd<sup>2+</sup>. Penelitian seperti ini belum pernah dilaporkan.

Firdaus *et al.* [12] telah berhasil mensintesis konformer *partial cone* senyawa *p*-(amino)butoksi-kaliks[4]arena (**3**) dari *p-t*-butilkaliks[4] arena (**1**)

\* Corresponding author. Tel/Fax : +62411586498  
Email address : firdaus\_taddaga@yahoo.co.id



Senyawa 1 : R = H, Z = *t*-Bu  
 Senyawa 2 : R = H, Z = H  
 Senyawa 3 : R = *n*-Bu, Z = NH<sub>2</sub>

**Gambar 1.** Senyawa induk kaliks[4]arena dan turunannya

melalui urutan reaksi-reaksi eterifikasi gugus bawah, nitrasi gugus atas dengan metode *ipso* nitrasi, dilanjutkan dengan mereduksi gugus nitro menggunakan reduktor SnCl<sub>2</sub>/HCl. Di dalam sintesis tersebut, senyawa 1 diperoleh dengan metode Gutsche *et al.* [13] dengan rendemen reaksi sebesar 70,7%, serta senyawa tetrahidroksikaliks[4]arena (2) diperoleh melalui reaksi de-*t*-butilasi menggunakan metode Gutsche, *et al.* [14] dengan rendemen reaksi sebesar 72,1%.

Fungsionalisasi gugus atas cincin kaliks[4]arena sebagai ionofor mempunyai keunggulan bila dibanding dengan kaliks[4]arena dengan ionofor gugus bawah cincin di dalam hal terapan yang memerlukan immobilisasi kaliks[4]arena. Pada proses immobilisasi *p*-*t*-butilikaliks[4]arena di atas permukaan silika yang telah dilakukan oleh Katz *et al.* [15]; gugus yang berinteraksi dengan silika sebagai fasa pendukung adalah gugus hidroksil (gugus bawah). Di dalam kondisi seperti itu, gugus hidroksil tersebut tidak akan aktif lagi di dalam pembentukan kompleks dengan ion logam. Keberadaan gugus aktif lain pada bagian atas cincin kaliks[4]arena menyebabkan senyawa tersebut tetap mempunyai kemampuan membentuk kompleks dengan ion-ion logam. Di samping itu, immobilisasi dapat pula dilakukan melalui gugus amina bilamana yang dikehendaki gugus bawah cincin kaliks[4]arena yang tetap aktif.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Larutan baku Cr(III) 1000 ppm p.a (Merck), larutan baku Pb(II) 1000 ppm p.a (Merck), larutan baku Cd(II) 1000 ppm p.a (Merck), HNO<sub>3</sub> 65% p.a (Merck), larutan NaOH 2, 0,1 M, dan 0,01 M, *p*-*t*-butilikaliks[4]arena (hasil sintesis), tetrahidroksikaliks[4]arena (hasil sintesis), *p*-(amino)butoksikaliks[4]arena (hasil sintesis).

### Peralatan

Spektrofotometer serapan atom (AAS, Perkin Elmer model 3110), pH meter (Hanna HI 8314), Mesin *shaker*, neraca analitik (Mettler AT 200), pipet volume, labu ukur, Erlenmeyer kapasitas 50 mL, tabung reaksi

25 mL, pipet tetes, dan pengaduk magnet.

## Prosedur Kerja

### Pembuatan larutan ekstraktn

Larutan ekstraktn 1,0 x 10<sup>-3</sup> M masing-masing dibuat dengan cara melarutkan sejumlah tertentu ekstraktn (yakni 64,89 mg *p*-*t*-butilikaliks[4]arena, 42,45 mg tetrahidroksikaliks[4]arena, dan 70,90 mg *p*-(amino)butoksi-kaliks[4]arena) ke dalam 100 mL pelarut kloroform. Larutan ekstraktn 1,0 x 10<sup>-3</sup> M yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk membuat larutan dengan konsentrasi yang lebih rendah sesuai dengan yang dikehendaki.

### Ekstraksi dengan variasi pH larutan logam

Sederet larutan contoh logam dengan pH 2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; dan 6,0 dengan konsentrasi tertentu (Cr<sup>3+</sup> 5,0 ppm atau 9,62 x 10<sup>-5</sup> M, Cd<sup>2+</sup> 2,0 ppm atau 1,78 x 10<sup>-5</sup> M, dan Pb<sup>2+</sup> 10,0 ppm atau 4,83 x 10<sup>-5</sup> M) yang dibuat dari larutan logam baku 1000 ppm dengan metode pengenceran serta pengaturan pH menggunakan larutan NaOH masing-masing dipipet 10 mL ke dalam erlenmeyer kapasitas 50 mL. Ke dalam masing-masing larutan contoh tersebut ditambah 10 mL larutan ekstraktn dengan konsentrasi tertentu (1,0 x 10<sup>-4</sup> M untuk ekstraksi Cr<sup>3+</sup>, 2,0 x 10<sup>-5</sup> M untuk ekstraksi Cd<sup>2+</sup>, dan 5,0 x 10<sup>-5</sup> M untuk ekstraksi Pb<sup>2+</sup>); sedangkan ke dalam sederet larutan duplikat masing-masing contoh ditambah dengan 10 mL kloroform (larutan blangko). Semua larutan dikocok dengan mesin *shaker* dan pada kecepatan 125 per menit selama 1,5 jam. Setelah pengocokan, lapisan air dari masing-masing larutan dipisahkan, ditambah dengan 1 tetes HNO<sub>3</sub> pekat, selanjutnya dianalisis dengan spektrofotometer AAS.

### Ekstraksi dengan variasi waktu

Sederet larutan logam dengan konsentrasi tertentu (Cr<sup>3+</sup> 5,0 ppm atau 9,62 x 10<sup>-5</sup> M, Cd<sup>2+</sup> 2,0 ppm atau 1,78 x 10<sup>-5</sup> M, dan Pb<sup>2+</sup> 10,0 ppm atau 4,83 x 10<sup>-5</sup> M) dan pH tertentu (pH ekstraksi optimum) yang dibuat dengan cara yang serupa dengan prosedur 2 di atas, masing-masing dipipet 10 mL ke dalam erlenmeyer kapasitas 50 mL dan ditambah dengan 10 mL larutan ekstraktn dengan konsentrasi tertentu (1,0 x 10<sup>-4</sup> M untuk ekstraksi Cr<sup>3+</sup>, 2,0 x 10<sup>-5</sup> M untuk ekstraksi Cd<sup>2+</sup>, dan 5,0 x 10<sup>-5</sup> M untuk ekstraksi Pb<sup>2+</sup>), sedangkan larutan duplikat contoh masing-masing ditambah dengan 10 mL kloroform. Semua larutan dikocok dengan mesin *shaker* dengan kecepatan 125 per menit. Setiap 30 menit ekstraksi, 1 larutan contoh dan 1 larutan blangko diambil, lapisan air dipisahkan dan ditambah dengan 1 tetes HNO<sub>3</sub> pekat, kemudian dianalisis dengan spektrofotometer AAS.

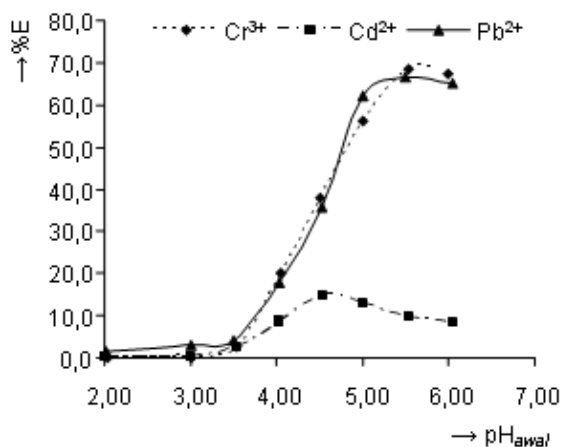
### Ekstraksi dengan variasi konsentrasi ekstrak

Sederet larutan logam dengan konsentrasi tertentu ( $\text{Cr}^{3+}$  5,0 ppm atau  $9,62 \times 10^{-5}$  M,  $\text{Cd}^{2+}$  2,0 ppm atau  $1,78 \times 10^{-5}$  M, dan  $\text{Pb}^{2+}$  10,0 ppm atau  $4,83 \times 10^{-5}$  M) dan pH tertentu (pH ekstraksi optimum) yang dibuat dengan cara yang serupa dengan prosedur 2 di atas, masing-masing dipipet 10 mL ke dalam erlenmeyer kapasitas 50 mL dan ditambah dengan 10 mL larutan ekstrak dengan konsentrasi yang berbeda-beda (untuk ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$ :  $1,0 \times 10^{-5}$ ;  $2,0 \times 10^{-5}$ ;  $3,0 \times 10^{-5}$ ;  $4,0 \times 10^{-5}$ ;  $5,0 \times 10^{-5}$ ;  $6,0 \times 10^{-5}$ ;  $7,0 \times 10^{-5}$ ;  $8,0 \times 10^{-5}$ ;  $9,0 \times 10^{-5}$ ; dan  $1,0 \times 10^{-4}$  M; dan untuk ekstraksi  $\text{Cd}^{2+}$ :  $0,5 \times 10^{-5}$ ;  $1,0 \times 10^{-5}$ ;  $1,5 \times 10^{-5}$ ;  $2,0 \times 10^{-5}$ ; dan  $3,5 \times 10^{-5}$  M); sedangkan larutan duplikat contoh masing-masing ditambah dengan 10 mL kloroform. Semua larutan dikocok dengan mesin *shaker* dengan kecepatan 125 per menit selama waktu tertentu (waktu ekstraksi optimum). Setelah pengocokan, lapisan air dipisahkan dan ditambah dengan 1 tetes  $\text{HNO}_3$  pekat, kemudian dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom (AAS).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Ekstraksi $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , dan $\text{Pb}^{2+}$ dengan senyawa 1 dan 2

Ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  dengan senyawa 1 ekstraksi mulai terjadi pada pH 3,00 (Gambar 2); dan persentase ekstraksi meningkat seiring dengan peningkatan pH larutan logam sampai mencapai keadaan optimum. Ekstraksi  $\text{Cd}^{2+}$  optimum pada pH 4,50 dengan persentase ekstraksi 14,9%, sedangkan ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  optimum pada pH 5,50 dengan persentase ekstraksi masing-masing sebesar 68,3% dan 66,7%. Derajat ekstraksi tersebut menggambarkan bahwa senyawa *p-t*-butilikaliks[4]arena lebih selektif terhadap  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  daripada terhadap  $\text{Cd}^{2+}$ . Penambahan waktu ekstraksi ternyata dapat



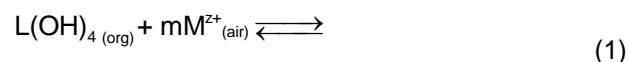
**Gambar 2.** Hubungan antara  $\text{pH}_{\text{awal}}$  dengan persentase ekstraksi ion  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  di dalam ekstraksi dengan senyawa 1

meningkatkan persentase ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$ ; ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$  mencapai waktu optimum pada 2 jam dengan persentase ekstraksi 80,3%, sedangkan  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  optimum pada 3 jam ekstraksi dengan persentase ekstraksi masing-masing sebesar 40,2% dan 73,0%.

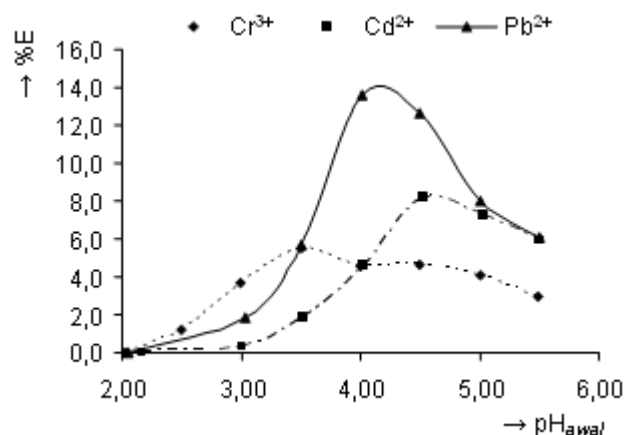
Pelepasan gugus *t*-butil dari senyawa 1 menjadi senyawa 2 ternyata mengakibatkan penurunan yang sangat drastis pada kemampuan ekstraksinya terhadap  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$ . Pada penggunaan senyawa 2 sebagai ekstrak, ekstraksi ion  $\text{Cr}^{3+}$  optimum pada pH 3,50 dengan persentase ekstraksi 5,6%,  $\text{Cd}^{2+}$  optimum pada pH 4,50 dengan persentase ekstraksi 8,2%, serta  $\text{Pb}^{2+}$  optimum pada 4,00 dengan persentase ekstraksi 13,6% (Gambar 3).

Penambahan waktu untuk ekstraksi yang dilakukan pada pH optimum masing-masing ekstraksi ion logam berat tersebut tidak memberikan peningkatan yang berarti pada persentase ekstraksinya. Ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  optimum pada 1,5 jam ekstraksi dengan persentase ekstraksi masing-masing sebesar 5,4% dan 13,8%; sedangkan ekstraksi  $\text{Cd}^{2+}$ , optimum pada 2,0 jam ekstraksi dengan persentase ekstraksi sebesar 8,9%.

Seperti halnya di dalam penggunaan senyawa 1, ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  dengan senyawa 2 memperlihatkan penurunan pH fase air, meskipun penurunan yang terjadi relatif kecil. Penurunan ini berindikasi pada terjadinya pelepasan proton dari ekstrak ke fase air selama berlangsungnya ekstraksi. Berdasarkan fakta tersebut maka di dalam ekstraksi ion logam  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  terdapat kesetimbangan seperti berikut.



$$K_{\text{eks}} = \frac{[\text{L}(\text{OH})_{4-mz}(\text{O}^-)_{mz}(\text{M}^{z+})_{m(\text{org})}][\text{H}^+]_{\text{air}}^{mz}}{[\text{L}(\text{OH})_{4(\text{org})}][\text{M}^{z+}]_{\text{air}}^{mz}} \quad (2)$$



**Gambar 3.** Pengaruh pH di dalam ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  dengan senyawa 2

dengan  $K_{eks}$  adalah tetapan kesetimbangan ekstraksi (perbandingan antara konsentrasi produk di bagi dengan reaktan),  $[L(OH)_4]_{org}$  adalah konsentrasi ekstrak fase organik,  $[M^{z+}]_{air}$  adalah konsentrasi ion logam dalam fase air,  $[L(OH_{4-mz})(O^-)_{mz}(M^{z+})_m]_{org}$  adalah konsentrasi kompleks kaliksarena-logam dalam fase organik,  $[H^+]$  adalah konsentrasi  $H^+$ ,  $mz$  adalah jumlah proton ( $n$ ) yang dilepaskan ekstrak di dalam pembentukan kompleks.

Persamaan 1 memberikan konsekuensi akan terjadinya kenaikan pH larutan di dalam proses ekstraksi. Substitusi suku-suku yang sesuai dengan  $D$  ke dalam persamaan 2 serta mengganti  $mz$  dengan  $n$  maka diperoleh persamaan 3.

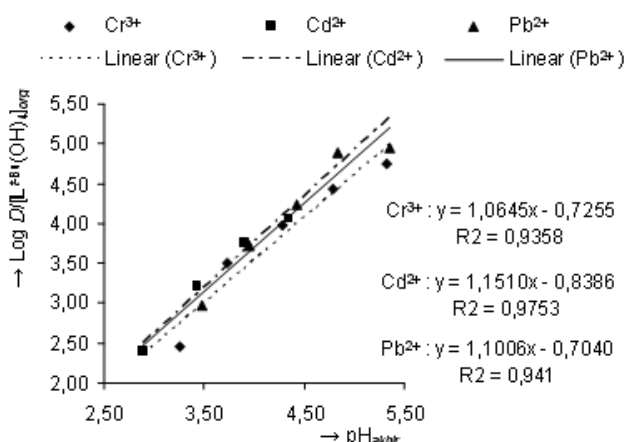
$$K_{eks} = D \times \frac{[H^+]_{air}^n}{[L(OH)_4]_{org}} \quad (3)$$

Penerapan fungsi logaritme terhadap persamaan 3 menghasilkan persamaan 4.

$$\log D = \log K_{eks} + \log [L(OH)_4]_{org} + n \text{ pH} \quad (4)$$

Pada kondisi  $[L(OH)_4]_{org}$  tetap, pengaluran antara  $\log D$  lawan pH akan memberikan alur linear dengan kemiringan yang sama dengan nilai  $n$ . Demikian pula pada kondisi di mana pH larutan logam tetap, pengaluran antara  $\log D$  lawan  $[L(OH)_4]_{org}$  akan menghasilkan harga kemiringan yang sesuai dengan jumlah molekul ekstrak yang terlibat di dalam pembentukan kompleks tersebut.

Penerapan senyawa-senyawa turunan kaliks[4]arena sebagai ekstrak ion logam  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , dan  $Pb^{2+}$  di dalam penelitian ini dimaksudkan untuk melihat sejauh mana kemampuan senyawa-senyawa tersebut mengekstraksi ion-ion logam tersebut sehingga konsentrasi ekstrak yang diterapkan dibuat sebanding dengan konsentrasi larutan logam dan pH dibiarkan berubah apa adanya. Oleh karena itu, untuk penerapannya maka persamaan 4 diubah menjadi



**Gambar 4.** Hubungan antara  $\log D/[L^{tBu}(OH)_4]_{org}$  dengan  $pH_{akhir}$  ekstraksi di dalam ekstraksi  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , dan  $Cr^{3+}$  dengan senyawa 1 ( $L^{tBu}(OH)_4$ ) persamaan 5 seperti berikut.

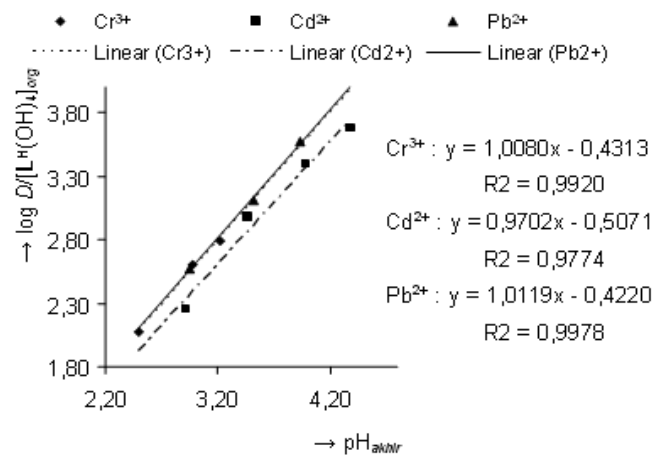
$$\log \frac{D}{[L(OH)_4]_{org}} = \log K_{eks} + n \text{ pH} \quad (5)$$

Nilai kemiringan alur  $\log D/[L(OH)_4]_{org}$  lawan pH akhir ekstraksi menyatakan jumlah proton yang terlibat di dalam pembentukan kompleks. Di dalam hal ini, suku  $[L(OH)_4]_{org}$  dapat diganti dengan  $\{[L(OH)_4]_{awal} - [M^{z+}]_{org}\}$ . Untuk mengetahui jumlah molekul ligan (ekstraktan) yang terlibat di dalam pembentukan kompleks maka persamaan 4 diubah menjadi persamaan 6 seperti berikut. Nilai kemiringan alur antara  $\log D - n \text{ pH}$  lawan  $\log [L(OH)_4]_{org}$  menyatakan jumlah molekul ligan yang terlibat di dalam pembentukan kompleks.

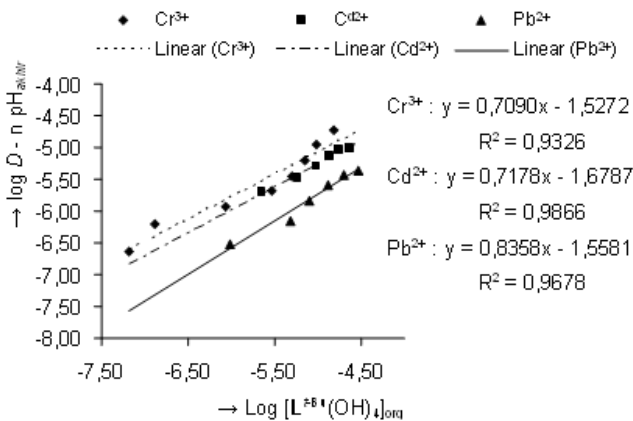
$$\log D - n \text{ pH} = \log K_{eks} + \log [L(OH)_4]_{org} \quad (6)$$

Keterlibatan proton di dalam proses ekstraksi dengan senyawa 1 dan senyawa 2 telah dipelajari melalui pembuatan alur antara  $\log D/[L(OH)_4]_{org}$  lawan  $pH_{akhir}$  ekstraksi. Baik ekstraksi dengan senyawa 1 maupun dengan senyawa 2, alur-alur yang terbentuk semuanya merupakan garis linear dengan nilai kemiringan mendekati satu (Gambar 4 dan Gambar 5). Hal ini berarti bahwa setiap pembentukan senyawa kompleks antara ion logam  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , dan  $Pb^{2+}$  dengan senyawa 1 atau senyawa 2 sebagai ekstrak selalu disertai dengan terjadinya transfer satu proton dari senyawa 2 ke dalam fase air.

Pada percobaan variasi konsentrasi senyawa 1 yang dilakukan pada kondisi pH dan waktu optimum ekstraksi dari masing-masing ion logam tampak tidak memberikan dampak yang berarti pada peningkatan derajat ekstraksi, bahkan ekstraksi  $Cr^{3+}$  optimum pada penggunaan konsentrasi ekstrak di mana mol ekstrak belum ekuivalen dengan mol logam di dalam contoh, yakni pada konsentrasi  $8,00 \times 10^{-5} \text{ M}$  dengan persentase ekstraksi 83,8% ( $D = 5,16$ ).



**Gambar 5.** Hubungan antara  $\log D/[L^H(OH)_4]_{org}$  dengan  $pH_{akhir}$  ekstraksi di dalam ekstraksi  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , dan  $Pb^{2+}$  dengan senyawa 2 ( $L^H(OH)_4$ )



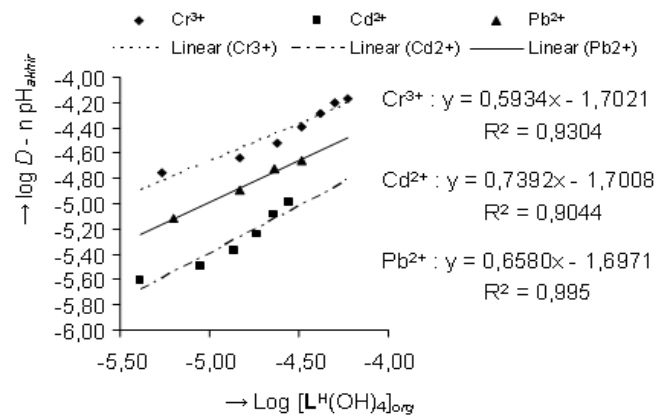
**Gambar 6.** Hubungan antara  $\log D - n \text{pH}_{\text{akhir}}$  dengan  $\log [\text{L}^{\text{t-Bu}}(\text{OH})_4]_{\text{org}}$  di dalam ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  dengan senyawa 1 ( $\text{L}^{\text{t-Bu}}(\text{OH})_4$ )

Ekstraksi  $\text{Cd}^{2+}$  optimum pada konsentrasi ekstrak 3,00 x 10<sup>-5</sup> M dengan persentase ekstraksi 43,9% ( $D = 0,78$ ); dan ekstraksi  $\text{Pb}^{2+}$  optimum pada konsentrasi 6,00 x 10<sup>-5</sup> M dengan persentase ekstraksi 74,8% ( $D = 2,97$ ). Untuk ekstraksi dengan menggunakan senyawa 2 sebagai ekstrak, peningkatan konsentrasi senyawa 2 dari 2,00 x 10<sup>-5</sup> M menjadi 3,00 x 10<sup>-5</sup> M (konsentrasi optimum) hanya diikuti dengan peningkatan persentase ekstraksi ion logam  $\text{Cd}^{2+}$  dari 8,9% menjadi 13,2% ( $D = 0,15$ ); sedangkan ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  optimum sebelum konsentrasi ekstrak pada konsentrasi di mana mol senyawa 2 ekuivalen dengan mol logam di dalam larutan; yaitu ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$  optimum pada konsentrasi ekstrak 7,00 x 10<sup>-5</sup> M dengan persentase ekstraksi sebesar 11,4% ( $D = 0,13$ ), dan ekstraksi  $\text{Pb}^{2+}$  optimum pada konsentrasi ekstrak 4,00 x 10<sup>-5</sup> M dengan persentase ekstraksi 15,0% ( $D = 0,18$ ).

Persamaan 4 mengandung asumsi bahwa setiap pembentuk kompleks antara ion logam  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  dengan senyawa 1 atau senyawa 2 sebagai ekstrak hanya melibatkan satu senyawa ekstrak. Asumsi ini telah dibuktikan melalui pembuatan alur berdasarkan persamaan 6, yaitu alur antara  $\log D - n \text{pH}_{\text{akhir}}$  lawan  $\log [\text{L}^{\text{t-Bu}}(\text{OH})_4]_{\text{org}}$  yang menghasilkan garis linear dengan nilai kemiringan yang masing-masing mendekati satu (Gambar 6 dan Gambar 7). Berdasarkan nilai intercept garis-garis linear tersebut maka tetapan kesetimbangan ekstraksi ( $K_{\text{eks}}$ ) ion logam tersebut menggunakan senyawa 1 adalah 2,97 x 10<sup>-2</sup> untuk  $\text{Cr}^{3+}$ ; 2,10 x 10<sup>-2</sup> untuk  $\text{Cd}^{2+}$ ; dan 2,77 x 10<sup>-2</sup> untuk  $\text{Pb}^{2+}$ ; sedangkan ekstraksi dengan menggunakan senyawa 2 masing-masing adalah 5,93 x 10<sup>-2</sup> untuk ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$ ; 7,39 x 10<sup>-2</sup> untuk ekstraksi  $\text{Cd}^{2+}$ ; dan 6,58 x 10<sup>-2</sup> untuk ekstraksi  $\text{Pb}^{2+}$ .

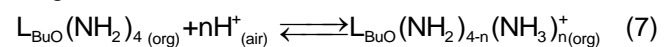
### Ekstraksi $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , dan $\text{Pb}^{2+}$ dengan ekstrak p-(amino)butoksi-kaliks[4]arena (3)

Proses ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  dengan senyawa 3 memperlihatkan fenomena perubahan pH



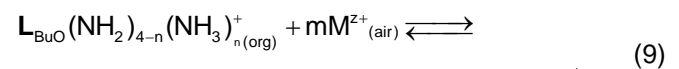
**Gambar 7.** Hubungan antara  $\log D - n \text{pH}_{\text{akhir}}$  dengan  $\log [\text{L}^{\text{H}}(\text{OH})_4]_{\text{org}}$  di dalam ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  dengan senyawa 2 ( $\text{L}^{\text{H}}(\text{OH})_4$ )

yang berbeda dengan ekstraksi yang menggunakan senyawa 1 dan 2 sebelumnya. Sebagaimana dijelaskan di atas bahwa di dalam proses ekstraksi yang menggunakan senyawa 1 dan 2 sebagai ekstrak, terjadinya ekstraksi disertai dengan penurunan pH di dalam fase air; sedangkan di dalam proses ekstraksi dengan senyawa 3, perubahan ini terjadi ke arah yang sebaliknya, terutama ekstraksi yang dilakukan pada pH rendah. Fenomena ini memberikan indikasi tentang adanya perbedaan mekanisme ekstraksi dari dua kelompok ekstrak tersebut. Kenaikan pH pada awal ekstraksi ekstrak dengan senyawa 3 terjadi karena ekstrak mengalami protonasi dari larutan logam, akan tetapi proton tersebut sebagian dilepaskan kembali pada proses pembentukan kompleks dengan ion logam. Dengan demikian, di dalam ekstraksi ini diasumsikan terdapat sekurang-kurangnya dua kesetimbangan, pertama adalah kesetimbangan protonasi senyawa 3 dengan asam,



$$K_1 = \frac{[\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_{4-n}(\text{NH}_3)_n^+]_{\text{org}}}{[\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{air}}^n} \quad (8)$$

dan kedua adalah kesetimbangan pembentukan kompleks antara logam dengan amina kaliks[4]arena yang disertai dengan pelepasan proton kembali,



$$\log D = \frac{[\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_{4-n+mz}(\text{NH}_3)_{n-mz}^+(\text{M}^{z+})_m]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{air}}^{mz}}{[\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_{4-n}(\text{NH}_3)_n]_{\text{org}} [\text{M}^{z+}]_{\text{air}}^m} \quad (10)$$

Perkalian antara Persamaan (8) dengan Persamaan (10) menghasilkan tetapan kesetimbangan ekstraksi ( $K_{\text{eks}}$ ) sebagai berikut:

$$K_{\text{eks}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{air}}^{mz-n}}{[\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4]_{\text{org}}} \times D \quad (11)$$

Penerapan fungsi logaritma pada persamaan 11 menghasilkan persamaan 12 seperti berikut.

$$\log D = \log K_{\text{eks}} + \log [\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4]_{\text{org}} + (mz - n)\text{pH} \quad (12)$$

Pada kondisi percobaan di mana konsentrasi ekstraktn tidak dapat di anggap tetap, dan menggunakan asumsi bahwa  $m = 1$  maka persamaan 12 diubah menjadi persamaan 13.

$$\log \frac{D}{[\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4]_{\text{org}}} = \log K_{\text{eks}} + (z - n)\text{pH} \quad (13)$$

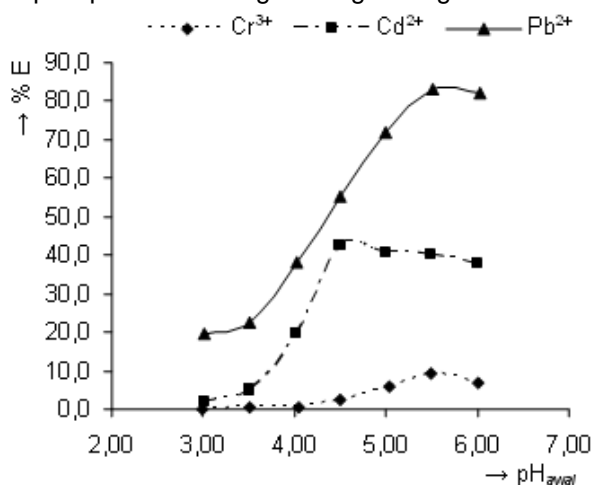
Di dalam hal ini, nilai suku  $[\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4]_{\text{org}}$  sama dengan  $\{[\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4]_{\text{awal}} - [\text{M}^{z+}]_{\text{org}}\}$ . Jumlah proton (nilai  $n$ ) yang terlibat di dalam proses ekstraksi dapat diketahui dari nilai kemiringan alur  $\log D/[\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4]_{\text{org}}$  lawan pH.

Persamaan 12 dapat pula digunakan untuk menentukan jumlah senyawa ekstraktn yang terlibat di dalam pembentukan kompleks dengan ion logam melalui metode analisis kemiringan alur antara antara  $\log D$  lawan  $\log [\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4]_{\text{org}}$ . Akan tetapi, untuk kondisi percobaan di mana pH tidak tetap maka persamaan 12 diubah menjadi persamaan 14. Nilai kemiringan alur  $\log D - (z - n)\text{pH}$  lawan  $\log [\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4]_{\text{org}}$  menyatakan jumlah senyawa ekstraktn yang terlibat di dalam pembentukan kompleks dengan ion logam.

$$\log D - (z - n)\text{pH} = \log K_{\text{eks}} + \log [\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4]_{\text{org}} \quad (14)$$

Ekstraksi ion logam  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  dengan senyawa **3** mulai terjadi pada  $\text{pH} \geq 3,5$  (Gambar 8). Ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  mencapai optimum pada pH 5,50 dengan persentase ekstraksi masing-masing sebesar 9,1% dan 83,1%, sedangkan ekstraksi  $\text{Cd}^{2+}$  mencapai optimum pada pH yang lebih rendah, yakni pada pH 4,50 dengan persentase ekstraksi sebesar 42,6%.

Penambahan waktu untuk ekstraksi yang dilakukan pada pH optimum masing-masing ion logam berat

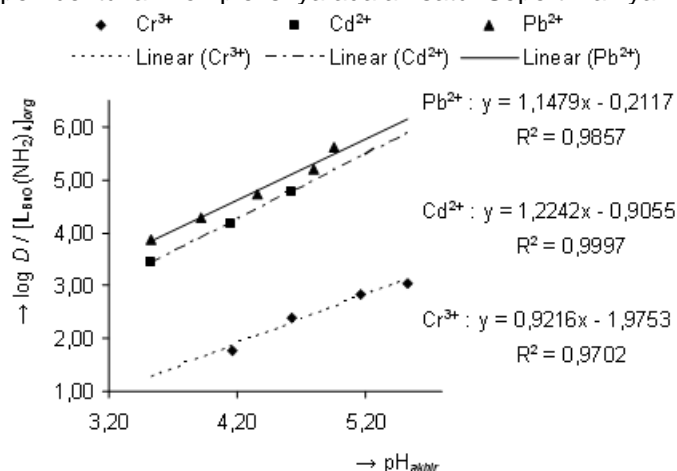


**Gambar 8.** Pengaruh pH di dalam ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  dengan senyawa **3**

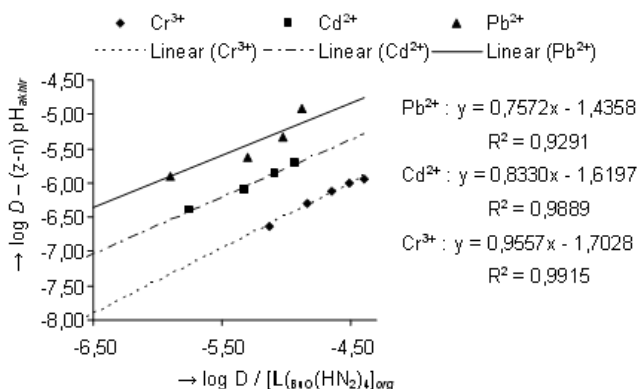
ekstraksi yang relatif kecil. Hasil pengaluran antara tersebut hanya diikuti dengan peningkatan persentase waktu ekstraksi dengan persentase ekstraksi memperlihatkan bahwa ekstraksi  $\text{Pb}^{2+}$  optimum pada waktu 2 jam dengan persentase ekstraksi sebesar 86,4%, sedangkan ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  optimum pada waktu 2,5 jam dengan persentase ekstraksi masing-masing sebesar 10,6% dan 47,0%.

Pengaruh konsentrasi senyawa **3** di dalam ekstraksi ion logam  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$  juga telah dipelajari pada kondisi pH dan waktu optimum ekstraksi masing-masing ion logam tersebut. Pada alur antara konsentrasi awal ekstraktn lawan persentase ekstraksi tampak bahwa ekstraksi  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  masing-masing optimum pada konsentrasi ekstraktn 2,00 x 10<sup>-5</sup> M dengan persentase ekstraksi 47,2% ( $D = 0,89$ ) dan 5,00 x 10<sup>-5</sup> M dengan persentase ekstraksi 86,2% ( $D = 6,24$ ). Pada konsentrasi tersebut jumlah mol ekstraktn senyawa **3** ekuivalen dengan jumlah mol ion logam bersangkutan di dalam larutan contoh. Akan tetapi pada ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$ , ekstraksi optimum pada konsentrasi ekstraktn di mana jumlah mol senyawa **3** jauh lebih rendah daripada jumlah mol  $\text{Cr}^{3+}$  di dalam larutan contoh, yakni pada konsentrasi 5,00 x 10<sup>-5</sup> M dengan persentase ekstraksi 11,6% ( $D = 0,13$ ).

Jumlah proton yang mengakibatkan perubahan pH larutan pada pembentukan senyawa kompleks di dalam ekstraksi ini telah dipelajari melalui pengaluran antara nilai  $\log D/[\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4]_{\text{org}}$  lawan pH akhir ekstraksi (Persamaan 13). Pada Gambar 9 tampak jelas bahwa semua alur linear mempunyai nilai kemiringan  $z - n$  ( $z$  adalah muatan ion dan  $n$  adalah jumlah proton) mendekati satu. Oleh karena  $\text{Cr}^{3+}$  mempunyai harga  $z = 3$  maka jumlah proton ( $n$ ) yang terlibat di dalam pembentukan kompleksnya adalah dua; sedangkan  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  yang mempunyai harga  $z = 2$ , maka jumlah proton yang terlibat di dalam pembentukan kompleksnya adalah satu. Seperti halnya



**Gambar 9.** Hubungan antara  $\text{pH}_{\text{akhir}}$  ekstraksi dengan  $\log D/[\text{L}_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4]_{\text{org}}$  di dalam ekstraksi  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Pb}^{2+}$

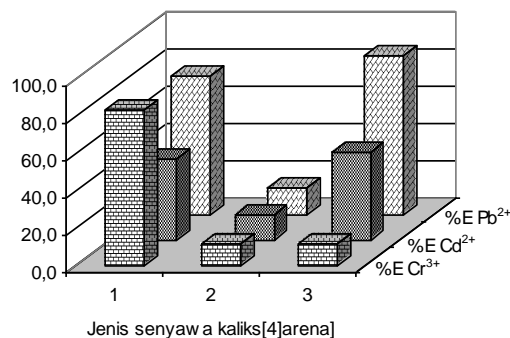


**Gambar 10.** Hubungan antara  $\log [L_{BuO}(NH_2)_4]_{org}$  dengan  $\log D - (z-n)pH_{akhir}$  di dalam ekstraksi Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, dan Pb<sup>2+</sup>

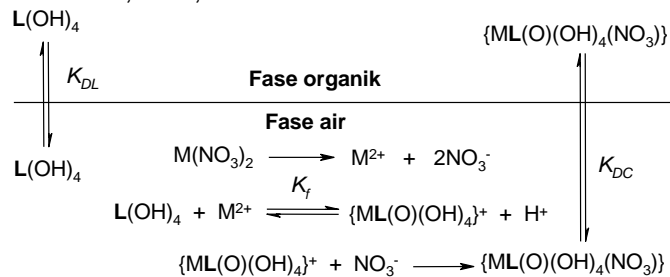
dengan Persamaan 4, Persamaan 12 juga mengandung asumsi bahwa di dalam proses pembentukan kompleks antara senyawa-senyawa turunan amina dan amida kaliks[4]arena sebagai ligan dengan ion logam berat Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, dan Pb<sup>2+</sup> hanya melibatkan satu senyawa ligan. Asumsi tersebut telah dibuktikan melalui pengaluran antara nilai-nilai  $\log D - (z-n)pH_{akhir}$  lawan  $\log [L_{BuO}(NH_2)_4]_{org}$  dari ekstraksi ion-ion logam berat tersebut, dan menghasilkan garis-garis linear dengan nilai kemiringan mendekati satu (Gambar 9). Nilai kemiringan ini menunjukkan bahwa setiap pembentukan senyawa kompleks dengan Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, atau Pb<sup>2+</sup> hanya melibatkan satu senyawa 3 pula. Berdasarkan nilai intersep alur-alur linear di dalam Gambar 10, tetapan kesetimbangan ekstraksi ( $K_{eks}$ ) ion-ion logam berat tersebut dengan senyawa 3 dapat ditentukan, yakni  $1,98 \times 10^{-2}$  untuk ekstraksi Cr<sup>3+</sup>;  $2,40 \times 10^{-2}$  untuk ekstraksi Cd<sup>2+</sup>; dan  $3,67 \times 10^{-2}$  untuk ekstraksi Pb<sup>2+</sup>.

**Pengaruh gugus atas cincin kaliks[4]arena pada kemampuan ekstraksi terhadap Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, dan Pb<sup>2+</sup>; serta mekanisme ekstraksinya**

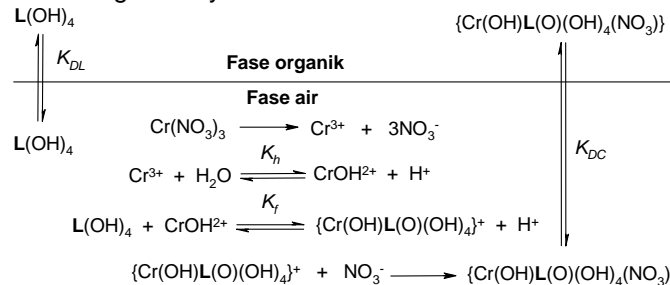
Uraian di atas memberikan gambaran yang jelas tentang besarnya peranan gugus atas bagi senyawa-senyawa kaliks[4]arena terhadap kemampuannya sebagai ionofor, dan sekaligus menunjukkan bahwa gugus atas cincin juga dapat berfungsi sebagai ionofor yang baik. Penurunan kemampuan ekstraksi produk pelepasan gugus *t*-butil senyawa induk sangat dimungkinkan sebagai akibat dari konformasi senyawa 2 yang selalu berubah-ubah (*mobile*) [16]; sedangkan naiknya kemampuan ekstraksi, khususnya terhadap ion logam Pb<sup>2+</sup> oleh produk aminasi posisi atas cincin dan butilasi gugus bawah cincin kaliks[4]arena disebabkan oleh kesesuaian sifat keras-lunak asam-basa antara ekstraktan dengan ion logam. Lebih lanjut, ekstraksi ion-ion logam Cr<sup>3+</sup> dan Pb<sup>2+</sup> dengan senyawa 1 optimum pada pH yang sama (pH 5,50) dengan nilai  $\beta(Pb^{2+}/Cr^{3+}) = 1,74$ ; dan ekstraksi kedua ion logam tersebut dengan



**Gambar 11.** Profil kemampuan ekstraksi *p-t*-butil-kaliks[4]arena dan turunannya terhadap ion logam berat Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, dan Pb<sup>2+</sup>



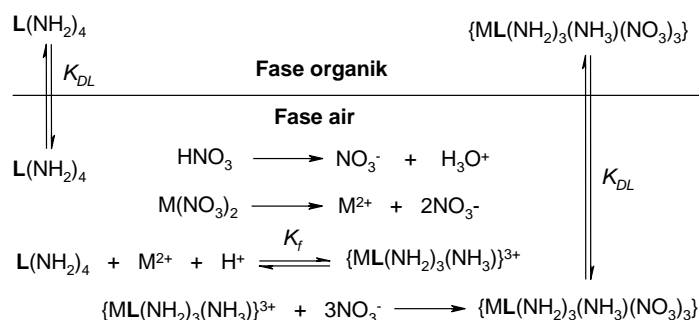
**Gambar 12.** Mekanisme ekstraksi ion logam Cd<sup>2+</sup> dan Pb<sup>2+</sup> dengan senyawa 1 dan 2



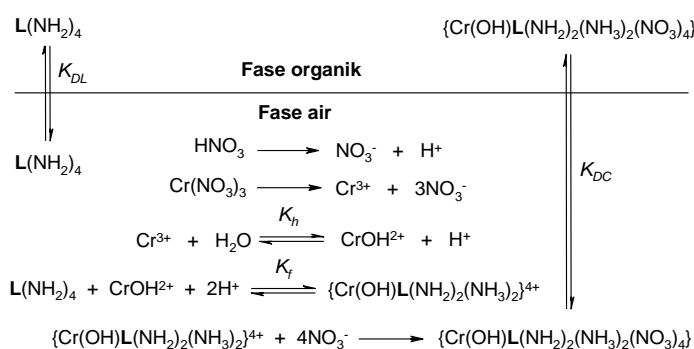
**Gambar 13.** Mekanisme ekstraksi ion logam Cr<sup>3+</sup> dengan senyawa 1 dan 2

senyawa 3 juga optimum pada pH yang sama pula (pH 5,50) dengan nilai  $\beta(Pb^{2+}/Cr^{3+}) = 48,00$ . Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa fungsionalisasi gugus atas kaliks[4]arena dengan gugus amina dapat pula meningkatkan kemampuannya untuk memisahkan logam Cr<sup>3+</sup> dengan logam Pb<sup>2+</sup>. Gambaran keseluruhan tentang kemampuan ekstraksi senyawa *p-t*-butilkaliks[4]arena dan turunannya yang telah disintesis dapat dilihat dalam Gambar 11.

Berdasarkan fakta kisaran pH di mana berlangsungnya ekstraksi, jumlah proton dan senyawa ekstraktan yang terlibat dalam pembentukan kompleks maka mekanisme ekstraksi ion-ion logam berat tersebut dengan senyawa 1 dan 2 diusulkan seperti dalam Gambar 12 dan Gambar 13, sedangkan mekanisme ekstraksinya dengan senyawa 3 diusulkan seperti dalam Gambar 14 dan Gambar 15.



**Gambar 14.** Mekanisme ekstraksi ion logam  $Cd^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  ( $M = \text{logam}$ ) dengan senyawa **3**



**Gambar 15.** Mekanisme ekstraksi ion logam  $Cr^{3+}$  dengan senyawa **3**

Meskipun ion nitrat adalah ligan yang relatif lemah di dalam larutan berpelarut air, akan tetapi ion tersebut sering dapat membentuk kompleks dengan kation bermuatan +3 atau lebih [17]. Dengan demikian, model interaksi antara senyawa **1** dan senyawa **2** dengan ion logam  $Cd^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$ , serta  $Cr^{3+}$  di dalam senyawa kompleks terekstraksi diusulkan seperti dalam Gambar 16, sedangkan model interaksi senyawa **3** dengan ion  $Cd^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$ , serta  $Cr^{3+}$  diusulkan seperti dalam Gambar 17.

## KESIMPULAN

Gugus *t*-butil pada bagian atas cincin senyawa *p*-*t*-butilkaliks[4]arena sangat berpengaruh pada kemampuan ekstraksi senyawa tersebut terhadap ion logam berat  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , dan  $Pb^{2+}$ . Pelepasan gugus *t*-butil mengakibatkan penurunan secara drastis kemampuan ekstraksi terhadap ion-ion logam berat tersebut. Fungsionalisasi gugus atas cincin kaliks[4]arena dengan gugus amina sebagai ionofor meningkatkan kemampuan ekstraksi dan selektivitasnya terhadap ion logam  $Pb^{2+}$  dibanding terhadap  $Cr^{3+}$

dengan faktor pemisahan ( $\beta$ ) dari 1,74 oleh senyawa **1** menjadi 48,00 oleh senyawa **3**.

## DAFTAR PUSTAKA

- Mutihac, L., Buschmann, H.J., and Diacu, E., 2002, *Desalination*, 148, 253-256.
- Beklemishev, M.K., Elshani, S., and Wai, C.M., 1994, *Anal. Chem.*, 66, 20, 3521-3524.
- Ohki, A. and Maeda, S., 1994, *Anal. Chem.*, 66, 10, 1743-1746.
- Nabeshima, T., Tsukada, N., Nishijima, K., Ohshiro, H., and Yano, Y., 1996, *J. Org. Chem.*, 61, 4342-4350.
- Hwang, W. and Shih, J., 2000, *J. Chin. Chem. Soc.*, 47, 1215-1222.
- Chang, C.A., 1997, *Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A)* 21, 1, 1-13.
- Parzuchowski, P., Malinowska, E., Rokicki, G., Brzózka, Z., Böhmer, V., Arnaud-Neu, F., and Souley, B., 1999, *New J. Chem.*, 23, 757-763.
- Izatt, R.M., Lamb, J.D., Hawkins, R.T., Brown, P. R., Izatt, S.R., and Christensen, J.J., 1983, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1782-1785.
- Loon, J.V., Arduini, A., Coppi, L., Verboom, W., Pochini A., Ungaro, R., Harkema, S., and Reinhoudt, D.N., 1990, *J. Org. Chem.*, 55, 5639-5646.
- Nomura, E., Taniguchi, H., and Tamura, S., 1989, *Chemistry Letter*, 1125-1126.
- Ohto, K., Murakami, E., Shinohara, T., Shiratsuchi, K., Inoue, K., and Iwasaki, M., 1997, *Anal. Chim. Acta*, 341, 275-283.
- Firdaus, Jumina, and Sastrohamidjojo, H., 2007, *Indo. J. Chem.*, 7, 1, 49-57.
- Gutsche, C.D., Dhawan, B., No, K.H., and Muthukrishnan, R., 1981, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3782-3792.
- Gutsche, C.D. and Lin, L.-G., 1986, *Tetrahedron*, 42, 6, 1633-1640.
- Katz, A., Costa, P.D., Lam, A.C.P., and Notestein, J. M., 2002, *Chem. Mater.*, 14, 3364-3368.
- Gutsche, C.D., Dhawan, B., Levine, J.A., No, K.H., and Bauer, L.J., 1983, *Tetrahedron*, 39, 3, 409-426.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., and Gaus, P.L., 1987, *Basic Inorganic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., Singapore, p. 144.