

## 1. PENDAHULUAN

### 1.1 Latar belakang

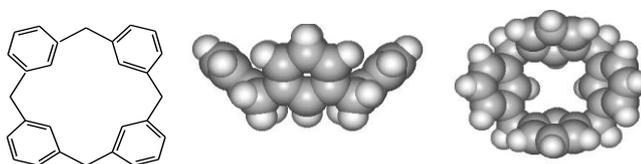
Logam berat adalah jenis polutan yang paling banyak ditemukan pada berbagai perairan limbah industri. Perairan limbah industri yang mengandung konsentrasi logam berat rendah hingga tinggi sering ditemukan pada industri pertambangan, penyepuhan logam, pembuatan baterai, pupuk, kimia, farmasi, elektronik, tekstil, dan banyak yang lain. Keberadaan logam berat tersebut di perairan limbah industri sangat berbahaya bagi kehidupan manusia dan makhluk hidup lainnya, karena sangat beracun dan tidak dapat terbiodegradasi, sehingga sangat perlu untuk dihilangkan dari limbah industri untuk memperoleh perairan yang memenuhi standar kualitas lingkungan. Dengan demikian, sangat perlu dikembangkan teknologi untuk mengontrol konsentrasi logam ini dalam perairan limbah industri.

Banyak metode yang telah dikembangkan untuk menangani masalah limbah di perairan, termasuk presipitasi, ekstraksi, separasi dengan membran (Jain dkk., 2005), pertukaran ion (Sivaiah dkk., 2004), dan adsorpsi. Metode presipitasi adalah metode yang paling ekonomis tetapi inefisien untuk larutan encer, metode pertukaran ion atau osmosis balik pada umumnya efektif, tetapi memerlukan peralatan dan biaya operasional yang relatif tinggi. Metode adsorpsi adalah salah satu metode alternatif yang potensial karena prosesnya yang relatif sederhana, dapat bekerja pada konsentrasi rendah, dapat di daur ulang, dan biaya yang dibutuhkan relatif murah.

Metode adsorpsi telah terbukti efektif untuk mengurangi konsentrasi logam di perairan seperti yang dilaporkan oleh berbagai penelitian, diantaranya melalui penggunaan berbagai adsorben seperti zeolit (Barros dkk., 2003), arang (Dianati-Tilaki dan Mahmood, 2004), abu layang (Li dkk., 2002), dan berbagai sampah pertanian seperti kulit jagung (Igwe dkk., 2005) atau kulit singkong (Abia dkk., 2003). Penggunaan adsorben alami yang murah dan berlimpah tentu sangat menguntungkan, akan tetapi untuk mengetahui senyawa aktif yang berfungsi sebagai adsorben dari bahan-bahan tersebut bukanlah pekerjaan yang mudah, hal ini dapat menyulitkan dalam menjelaskan fenomena adsorpsi yang terjadi. Oleh karena itu

perlu dicari adsorben lain yang strukturnya diketahui dengan pasti, dan hal ini dapat diperoleh dari hasil sintesis.

Salah satu kelompok senyawa sintesis yang memiliki potensi besar untuk dikembangkan sebagai adsorben adalah kaliksarena (*calixarene*), suatu senyawa oligomer siklis yang tersusun dari satuan-satuan aromatis yang dihubungkan oleh suatu jembatan (Gambar 1). Kaliksarena mempunyai kemungkinan untuk dimodifikasi secara hampir tak terbatas, baik pada jenis dan jumlah satuan aromatis, jenis jembatan, maupun jenis gugus fungsional. Selain itu, kaliksarena mempunyai geometri unik, berbentuk seperti keranjang dan berrongga, sehingga dapat digunakan dalam sistem *guest-host* (inang-tamu), dengan kaliksarena berperan sebagai *host*, dan ion atau molekul lain berperan sebagai *guest*-nya (Linane dan Shinkai, 1994). Berbagai keistimewaan yang melekat pada kaliksarena membuatnya telah banyak dimanfaatkan untuk berbagai keperluan, seperti untuk ekstraksi (Sonoda dkk., 1999), sensor (Britz-Mckibbin dan Chen, 1998), membran (Jain dkk., 2005), fasa diam kromatografi (Suh dkk., 2001), surfaktan dan katalis (Shinkai dkk., 1986).



**Gambar 1. Struktur dasar kaliksarena**

Penggunaan kaliksarena sebagai adsorben telah dilakukan dengan terlebih dahulu mengimmobilisasi kaliksarena dalam padatan pendukung tertentu, seperti yang dilakukan Katz dkk. (2002) yang mengimmobilisasi 4-*t*-butilkaliks[4]arena pada permukaan silika dan berhasil menggunakannya sebagai adsorben untuk menghilangkan senyawa organik kecil seperti toluena, fenol, benzena, dan nitrobenzena. Hal serupa dilakukan pula oleh Sasaki dkk. (2004) yang menggunakan produk interkalasi 4-sulfonatkaliks[4]arena dalam hidroksida lapis ganda (*layered double hydroxides*, LDHs) sebagai adsorben bagi benzil alkohol dalam air. Adsorpsi logam berat seperti Pb(II), Cu(II), Zn(II) dan Ni(II) telah dilakukan menggunakan kaliks[4]arena karboksilat yang diimmobilisasi pada XAD7 dan polialilamina (Ohto

dkk., 2001). Kaliksarena yang diimmobilisasi pada kitosan telah digunakan Li dkk. (2002) untuk mengadsorpsi Ni(II), Cd(II), Cu(II), Pd(II), Ag(I) dan Hg(II), sedangkan Tabakci (2005) mengembangkan kaliks[4]arena berbasis resin polisiloksan dan menggunakannya sebagai adsorben logam berat dan anion dikromat.

Dari berbagai laporan penelitian tersebut, tampak bahwa penggunaan kaliksarena sebagai adsorben secara langsung tanpa melalui proses immobilisasi belum pernah dilakukan, padahal proses immobilisasi sendiri bukanlah proses yang sederhana, tetapi suatu proses yang memerlukan suatu penelitian mendalam. Immobilisasi diperlukan karena umumnya kaliksarena sangat sulit larut dalam air, sehingga dalam air tidak dapat tersebar, tetapi hanya terapung. Oleh karena itu, perlu disintesis adsorben baru dari kelompok kaliksarena tertentu yang dapat digunakan sebagai adsorben secara langsung.

### **Tujuan penelitian**

Tujuan utama penelitian ini adalah :

1. Mensintesis dan mengkarakterisasi: (a) senyawa-senyawa kaliksarena turunan resorsinol, yaitu C-alkil kaliks[4]resorsinarena, (b) senyawa-senyawa turunan C-alkil kaliks[4]resorsinarena berupa turunan asetil dan alkilamino, (c) senyawa-senyawa tetraalkoksikaliks[4]arena, dan (d) senyawa-senyawa alkenil-kaliks[4]arena,
2. Menguji kemampuan beberapa kaliksarena hasil sintesis untuk adsorpsi kation-logam berat, khususnya Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) dan Ag(I). Hal ini dilakukan melalui sistem *batch* dan *fixed bed column*. Sistem *batch* dilakukan untuk memperoleh kondisi optimum adsorpsi, seperti pH, waktu interaksi, dan massa adsorben optimum termasuk kinetika dan kesetimbangan adsorpsi. Sistem *fixed bed column* dilakukan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi, parameter transfer massa dan mekanisme adsorpsi.

Berdasarkan penelusuran literatur dari berbagai sumber yang dilakukan penulis hingga saat penulisan, dapat dikemukakan bahwa beberapa kaliksarena yang dihasilkan pada penelitian ini, yaitu tetraetoksikaliks[4]arena (TEK), tetrametoksikaliks[4]arena (TMK), tetrabenziloksikaliks[4]arena (TBK), C-4-

hidroksi-3-metoksi kaliks[4]resorsinarena (CHMFKR), C-4-etoksikarbonil-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena (CEKMFKR), C-4-benziloksifenil kaliks[4]-resorsinarena (CBFKR), tetrakis dietilaminametil C-4-metoksifenil kaliks[4]-resorsinarena (TDEACMFKR), N-propiloksazina C-4-metoksifenil kaliks[4]-resorsinarena (NPOCMFKR), C-metil kaliks[4]resorsinaril asetat (CMKRAS), C-4-metoksifenil kaliks[4]resorsinaril asetat (CMFKRAS), C-4-hidroksifenil kaliks[4]-resorsinaril asetat (CHFKRAS) dan C-4-hidroksi-3-metoksifenil kaliks[4]resorsinaril asetat (CHMFKRAS), sepengetahuan penulis merupakan kaliksarena baru yang belum dipublikasikan sebelumnya oleh peneliti lain.

Selain itu, kaliksarena-kaliksarena yang digunakan sebagai adsorben pada penelitian ini belum pernah digunakan sebagai adsorben, baik dengan, maupun tanpa immobilisasi pada suatu padatan pendukung, begitu pula belum pernah digunakan sebagai adsorben, baik untuk mengadsorpsi kation logam berat maupun ion/molekul lainnya. Dengan demikian, C-4-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena (CMFKR), C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena (CHFKR), C-4-hidroksi-3-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena (CHMFKR), dan C-metil kaliks[4]resorsinarena (CMKR) adalah adsorben-adsorben kation logam berat Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) dan Ag(I) yang baru.

### **Kegunaan penelitian**

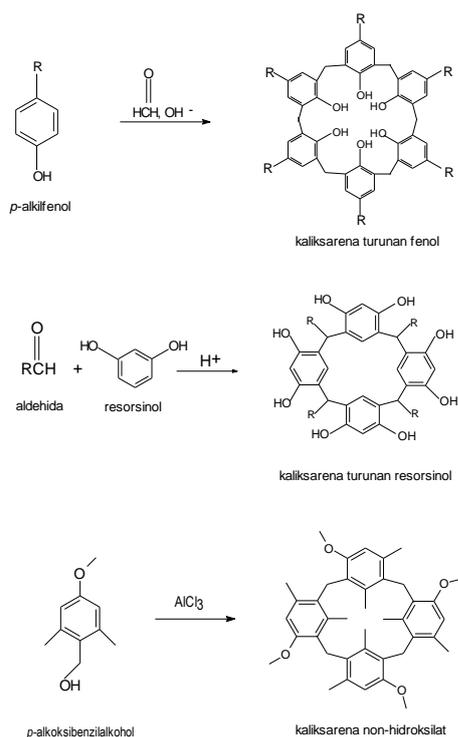
Hasil-hasil yang diperoleh dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan sumbangan sebagai berikut:

1. Bagi perkembangan ilmu pengetahuan, khususnya dalam bidang kimia organik sintesis, temuan berupa beberapa senyawa kaliksarena baru dapat memperkaya khazanah bidang makromolekul, khususnya kaliksarena.
2. Bagi perkembangan ilmu pengetahuan khususnya dalam kimia lingkungan, beberapa temuan baru seputar fenomena adsorpsi dapat membantu dalam memahami fenomena adsorpsi yang sebelumnya kurang difahami.
3. Bagi masyarakat dan pembangunan negara, temuan dari penelitian ini berupa diperolehnya adsorben baru yang murah, mudah diperoleh, dan efektif beserta kondisi operasional adsorpsi yang menyertainya, dapat dimanfaatkan oleh

masyarakat luas dan dunia industri untuk menangani permasalahan logam berat di perairan lingkungannya.

## 2. TINJAUAN PUSTAKA, LANDASAN TEORI DAN HIPOTESIS

Sintesis kaliksarena dapat dilakukan melalui berbagai cara. Kelompok senyawa ini lazim disintesis dari 4-alkilfenol, khususnya 4-*t*-butilfenol melalui reaksi satu tahap dengan formaldehida disertai basa NaOH atau KOH (Gutsche, 1998). Selain melalui prosedur terinduksi basa, kaliksarena juga dapat disintesis melalui prosedur terinduksi asam yang menghasilkan jenis kaliksarena yang dikenal sebagai kaliksarena non-hidroksilat dari senyawa turunan benzilalkohol (Wu dan Speas, 1987) dan kaliksarena turunan resorsinol (kaliksresorsinarena) dari resorsinol dan suatu aldehida (Tunstad dkk., 1989) (Gambar 2).



**Gambar 2. Beberapa dasar sintesis kaliksarena**

Untuk dapat berfungsi sebagai adsorben logam berat, kaliksarena yang digunakan tidak boleh larut dalam air. Walaupun tuntutan ini sejalan dengan sifat kaliksarena yang umumnya tidak larut dalam air, tetapi berbagai hasil penelitian menunjukkan bahwa kaliksarena yang dapat membentuk kompleks efektif dengan

ion logam adalah kaliksarena yang mempunyai gugus-gugus sangat polar seperti karboksil, sulfonat, nitro, amino, amida, dan fosfat yang dilaporkan tergolong kaliksarena larut air (Hamilton, 2003). Dengan demikian merupakan tantangan tersendiri, untuk dapat mensintesis kaliksarena yang tidak larut dalam air, tetapi dapat membentuk kompleks yang efektif dengan ion-ion logam berat.

Terdapat dua strategi umum dalam mensintesis kaliksarena tidak larut dalam air. Pertama, mensintesis kaliksarena yang tidak mempunyai gugus-gugus sangat polar, tetapi memiliki gugus-gugus pendonor elektron dengan kepolaran moderat, seperti hidroksil, eter, ester, atau alkenil. Keberadaan gugus-gugus pendonor elektron diharapkan memberikan kontribusi yang tidak kecil untuk terjadinya kompleksasi dengan logam, seperti yang ditunjukkan oleh Mocerino dkk. (2001) yang berhasil mengekstrak logam perak dan thalium (I) menggunakan alliloksikaliks[4]arena. Kedua, mensintesis kaliksarena yang mempunyai gugus sangat polar, tetapi dengan menambahkan gugus-gugus nonpolar sehingga kelarutannya dalam air dapat sangat ditekan. Hal ini dapat juga dilakukan dengan mensintesis polimer dari kaliksarena.

Interaksi yang efektif antara adsorben dan adsorbat dipengaruhi oleh kesesuaian sifat keras-lunak asam-basa (Moon dkk., 2003) dan kesesuaian ukuran partikel (Allen dan Koumanova, 2005). Mengingat kation logam berat yang dipelajari meliputi baik kation logam yang tergolong asam keras, yaitu Cr(III) dan Cu(II), maupun yang tergolong asam lunak, yaitu Hg(II), Ag(I), Cd(II) dan Pb(II), maka adsorben kaliksarena yang disintesis juga bervariasi dari yang mempunyai gugus yang tergolong basa keras ( $\text{OH}$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{RNH}_2$ ), maupun basa lunak ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Disamping itu, mengingat diameter ion logam berat yang dipelajari berukuran 1,28 – 2,6 Å, maka dipilih kaliksarena jenis tetramer untuk disintesis sebagai adsorben, karena mempunyai kesesuaian ukuran rongga paling baik dibandingkan kaliksarena lain, diketahui bahwa ukuran rongga kaliks[4]arena, kaliks[6]arena, dan kaliks[8]arena berturut-turut adalah sekitar 3,0; 7,6 dan 11,7 Å (Hamilton, 2003).

Dengan mempertimbangkan berbagai hal yang telah dikemukakan di atas, sintesis kaliksarena sebagai adsorben meliputi beberapa seri kaliksarena. Diantaranya, sintesis kaliksarena turunan resorsinol (kaliks[4]resorsinarena), melalui

reaksi resorsinol dengan berbagai aldehida dan katalis asam. Reaksi ini berlangsung melalui mekanisme substitusi elektrofilik dari C karbonil aldehida terhadap resorsinol. Walaupun demikian, C karbonil yang sangat elektrofilik gagal membentuk tetramer siklis kaliksresorsinarena, karena lebih menyukai membentuk polimer non siklis. Berdasarkan hal itu, pemilihan gugus-gugus pada aldehida yang digunakan dalam sintesis ini dilandasi oleh sifatnya sebagai pendorong elektron yang mengurangi sifat elektrofilik C karbonil aldehida sehingga tidak menghambat pembentukan kaliks[4]resorsinarena. Dengan demikian, aldehida yang digunakan adalah asetaldehida, 3-metoksibenzaldehida, 4-hidroksibenzaldehida, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehida, 4-benziloksibenzaldehida, dan 4-etoksikarbonilmetoksibenzaldehida yang berturut-turut dapat menghasilkan tetramer siklis C-metil kaliks[4]resorsinarena (CMKR), C-4-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena (CMFKR), C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena (CHFKR), C-4-hidroksi-3-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena (CHMFKR), C-4-benziloksifenil kaliks[4]resorsinarena (CBFKR) dan C-4-etoksikarbonilmetoksifenil kaliks[4]resorsinarena (CEKMFKR), sehingga dapat dirumuskan :

**hipotesis 1:** *jika sifat elektrofilik C karbonil pada asetaldehida, 4-hidroksibenzaldehida, 4-metoksibenzaldehida, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehida, 4-benziloksibenzaldehida, dan 4-etoksikarbonilmetoksibenzaldehid mencukupi, maka reaksi aldehida-aldehida tersebut dengan resorsinol dalam suasana asam dapat menghasilkan berturut-turut tetramer siklis CMKR, CHFKR, CMFKR, CHMFKR, CBFKR, dan CEKMFKR yang tergolong seri C-alkil kaliks[4]resorsinarena.*

Sintesis turunan kaliks[4]resorsinarena melalui reaksi Mannich menghasilkan gugus alkilamino. Reaksi Mannich mensubstitusi atom H diantara dua gugus hidroksil kaliks[4]resorsinarena dengan gugus alkilaminometil melalui reaksi substitusi elektrofilik. Reaksi serupa menggunakan amina primer dan dua ekuivalen formaldehida diharapkan menghasilkan kaliks[4]resorsinarena dengan struktur oksazina. Reaksi ini dilakukan pada CMKR dan CMFKR yang mempunyai posisi aktif terhadap substitusi elektrofilik pada posisi *ortho* diantara kedua gugus hidroksilnya. Reaksi CMKR dan CMFKR dengan dietilamina berturut-turut menghasilkan tetrakis dietilaminometil C-metil kaliks[4]resorsinarena (TDEACMKR) dan tetrakisdietilaminometil C-4-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena

(TDEACMFKR), sedangkan dengan propilamina berturut-turut menghasilkan N-propiloksazina C-metil kaliks[4]resorsinarena (NPOCMKR), dan N-propiloksazina C-4-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena (NPOCMFKR), sementara itu reaksi CMKR dengan dimetilamina menghasilkan tetrakis dimetilaminametil C-metil kaliks[4]resorsinarena (TDMACMKR). Berdasarkan hal tersebut dapat dirumuskan:

**hipotesis 2:** *jika posisi ortho dari kedua gugus hidroksil CMKR atau CMFKR mempunyai kereaktifan mencukupi untuk terjadinya substitusi elektrofilik, maka tetramer siklis TDEACMKR, TDMACMKR, NPOCMKR, TDEACMFKR dan NPOCMFKR yang tergolong seri aminometil kaliks[4]resorsinarena dapat disintesis dari CMKR atau CMFKR melalui reaksi Mannich.*

Derivatisasi C-alkil kaliks[4]resorsinarena melalui asetilasi mengubah gugus hidroksilnya menjadi asetat. Seperti fenol pada umumnya, gugus fenolik pada C-alkil kaliks[4]resorsinarena cukup aktif terhadap esterifikasi, terlebih lagi dengan anhidrida asetat. Asetilasi CMKR, CMFKR, CHFKR dan CHMFKR oleh anhidrida asetat berturut-turut menghasilkan C-metil kaliks[4]resorsinamil oktaasetat (CMKRAS), C-4-metoksifenil kaliks[4]resorsinamil oktaasetat (CMFKRAS), C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinamil dodekaasetat (CHFKRAS) dan C-4-hidroksi-3-metoksifenil kaliks[4]resorsinamil dodekaasetat (CHMFKRAS). Oleh karena itu, dapat dirumuskan :

**hipotesis 3 :** *jika tingkat keasaman gugus fenolik pada CMKR, CMFKR, CHFKR, dan CHMFKR mencukupi terhadap reaksi esterifikasi dengan anhidrida asetat, maka tetramer siklis CMKRAS, CMFKRAS, CHFKRAS dan CHMFKRAS yang tergolong seri kaliks[4]-resorsinarena asetat dapat disintesis berturut-turut dari CMKR, CMFKR, CHFKR dan CHMFKR.*

Sintesis seri tetraalkoksikaliks[4]arena dilakukan dari 4-alkoksibenzilalkohol. Sintesis kaliksarena ini mengadopsi sintesis kaliksarena serupa yang ditemukan oleh Wu dan Speas (1987). Sintesis seri ini dilakukan melalui 3 tahap reaksi, yaitu alkilasi 4-hidroksibenzaldehida, reduksi 4-alkoksibenzaldehida, dan siklotetramerisasi 4-alkoksibenzilalkohol. Tiga alkoksikaliks[4]arena yang disintesis adalah tetraetoksikaliks[4]arena (TEK), tetrametoksikaliks[4]arena (TMK), dan tetrabenzil-

oksikaliks[4]arena (TBK) masing-masing disintesis dari 4-alkoksibenzilalkohol terkait. Berdasarkan hal itu dapat dirumuskan :

**hipotesis 4 :** *jika senyawa 4-alkoksibenzilalkohol mempunyai reaktivitas memadai dengan  $AlCl_3$ , maka tetramer siklis TEK, TMK, dan TBK yang tergolong seri alkoksikaliks[4]arena dapat disintesis melalui rute 4-alkoksibenzilalkohol yang terdiri dari alkilasi 4-hidroksibenzaldehida, reduksi 4-alkoksibenzaldehida, dan siklotetramerisasi 4-alkoksibenzilalkohol.*

Sintesis adsorben lain dilakukan pula pada jenis kaliksarena turunan fenol, yaitu sintesis 4-allilikaliks[4]arena (AKA). Keberadaan alkenil yang termasuk basa lunak diharapkan dapat membentuk interaksi yang kuat dengan ion-ion logam berat yang tergolong asam lunak seperti merkuri yang tingkat bahayanya sangat tinggi. Sintesis AKA dilakukan menggunakan metil salisilat melalui rute reaksi yang terdiri dari allilasi metil salisilat, reduksi alliloksimetilsalisilat, penataan-ulang Claissen 2-alliloksibenzilalkohol, dan siklotetramerisasi 5-allil-2-hidroksibenzilalkohol. Berdasarkan hal tersebut dapat dirumuskan :

**hipotesis 5 :** *jika senyawa 4-allil-(2-metilhidroksi)fenol merupakan spesies intermediet pembentukan kaliksarena turunan fenol AKA, maka tetramer siklis AKA yang tergolong seri alkenikaliks[4]arena dapat disintesis melalui rute metilsalisilat yang terdiri dari allilasi metilsalisilat, reduksi metil 2-alliloksibenzoat, penataan-ulang Claissen 2-alliloksibenzilalkohol, dan siklotetramerisasi 5-allil-2-hidroksibenzilalkohol.*

Untuk memperoleh adsorben bermassa masif, disintesis pula polimer dari monoalliloksikaliks[4]arena (PMAKA). Gugus alliloksi pada monoalliloksikaliks[4]arena berperan sebagai pemicu polimerisasi dengan bantuan suatu katalis. Monoalliloksikaliks[4]arena diperoleh dari 4-*t*-butilfenol melalui 5 tahap reaksi, sehingga dapat dirumuskan :

**hipotesis 6:** *jika gugus alliloksi pada monoalliloksikaliks[4]arena mempunyai reaktivitas memadai untuk terjadinya polimerisasi, maka PMAKA dapat disintesis melalui rute monoalliloksikaliks[4]arena yang terdiri dari siklotetramerisasi 4-*t*-butilfenol, debutilasi 4-*t*-butilikaliks[4]arena, benzoilasi tetrahidroksikaliks[4]arena, allilasi 25,26,27-tribenzoil-28-monohidroksikaliks[4]arena, hidrolisis 25,26,27-tribenzoil-28-monoalliloksikaliks[4]arena, dan polimerisasi monoalliloksikaliks[4]arena.*

Dari beberapa kaliksarena yang disintesis, dipilih 4 kaliksarena untuk digunakan sebagai adsorben, yaitu CMKR, CMFKR, CHFKR dan CHMFKR. Pemilihan didasarkan pada karakteristik adsorben logam berat, yaitu tidak larut dalam air, tapi dapat terdistribusi dalam air dengan baik, mudah disintesis dan mempunyai rendemen sintesis tinggi. Adsorben-adsorben tersebut mempunyai gugus hidroksil sebagai gugus aktif terhadap interaksinya dengan kation logam berat. Oleh karena itu tingkat keasaman larutan logam dapat berpengaruh terhadap pH optimum yang diperoleh, sehingga dapat dirumuskan

**hipotesis 7 :** *jika keadaan adsorben terprotonasi berakibat pada kesulitan untuk mengadsorpsi kation logam berat, maka adsorpsi logam - logam berat Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) dan Ag(I) pada CMFKR, CHFKR, CHMFKR dan CMKR dapat berlangsung paling baik pada tingkat keasaman menengah, dengan nilai pH optimum tertinggi ditunjukkan oleh interaksi adsorben-adsorben dengan Cr(III), dan nilai pH optimum terendah ditunjukkan oleh interaksi adsorben-adsorben dengan Ag(I).*

Sesuai fenomena keberadaan mineral di alam, maka kesesuaian sifat keras-lunak asam basa merupakan faktor penting terhadap kestabilan interaksi adsorben-adsorbat. Hal tersebut berdampak pada parameter kesetimbangan interaksi, seperti kapasitas adsorpsi, sehingga dirumuskan :

**hipotesis 8 :** *jika kesesuaian sifat keras-lunak asam-basa merupakan faktor dominan yang mempengaruhi kestabilan interaksi adsorben-adsorbat, maka parameter kesetimbangan adsorpsi, seperti kapasitas adsorpsi ( $q$  atau  $X_m$ ), yang bernilai paling tinggi antara logam - logam berat Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) dan Ag(I) dengan adsorben CHMFKR, CHFKR, CMKR dan CMFKR, ditunjukkan oleh interaksi Cr(III) dan CHMFKR.*

Dalam proses mencapai kesetimbangan, beberapa faktor lain seperti kesesuaian ukuran adsorben-adsorbat atau kekuatan gugus pendonor elektron dapat berperan mempengaruhi beberapa parameter kinetika, seperti laju adsorpsi, koefisien transfer massa, atau mekanisme adsorpsi, sehingga dapat dirumuskan :

**hipotesis 9:** *jika kesesuaian ukuran adsorbat-rongga adsorben dan keberadaan gugus hidroksil pada adsorben merupakan faktor dominan yang mempengaruhi proses adsorpsi, maka parameter kinetika adsorpsi, seperti laju adsorpsi atau koefisien transfer massa, yang bernilai paling tinggi antara logam - logam berat Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II),*

*Hg(II) dan Ag(I) dengan adsorben CHMFKR, CHFKR, CMKR dan CMFKR dimiliki oleh interaksi Ag(I) dan CHFKR.*

Mengingat kesesuaian sifat keras-lunak asam-basa berperan penting dalam mempengaruhi kestabilan interaksi yang terjadi, maka keberadaan ion pengganggu sejenis (yaitu dalam sifat keras-lunak asam-basa) dapat menyebabkan gangguan terhadap kestabilan interaksi yang terjadi, sehingga dapat dirumuskan :

*hipotesis 10 : jika kesesuaian sifat keras-lunak asam-basa merupakan faktor dominan yang mempengaruhi kestabilan interaksi, maka keberadaan ion pengganggu sejenis dapat menyebabkan gangguan adsorpsi yang lebih besar dibandingkan gangguan yang disebabkan oleh ion pengganggu yang kurang sejenis.*

### 3. METODE PENELITIAN DAN CARA ANALISIS

Untuk memperoleh adsorben, dilakukan sintesis berbagai kaliksarena, baik yang termasuk seri kaliks[4]resorsinarena dan turunannya, seri alkoksikaliks[4]arena, maupun seri alkenilkaliks[4]arena. Sintesis kaliksarena-kaliksarena dalam seri C-alkil kaliks[4]resorsinarena dilakukan melalui 1 atau 2 tahap reaksi dari resorsinol dan berbagai macam aldehida. Sintesis beberapa kaliksarena dalam seri kaliks[4]resorsinaril asetat dilakukan melalui asetilasi, sedangkan dalam seri alkilaminokaliks[4]resorsinarena dilakukan melalui reaksi Mannich terhadap C-alkil kaliks[4]resorsinarena. Tetramer siklis dalam seri alkoksikaliks[4]arena disintesis melalui rute alkoksibenzilalkohol yang terdiri dari 2 atau 3 tahap reaksi, yaitu alkilasi 4-hidroksibenzaldehida, reduksi 4-alkoksibenzaldehida, dan siklotetramerisasi 4-alkoksibenzilalkohol. Sintesis 4-alkilikaliks[4]arena (AKA) dilakukan melalui rute 4-*t*-butilfenol yang terdiri dari 4 tahap reaksi, sedangkan sintesis polimonoalliloksikaliks[4]arena (PMAKA) dilakukan melalui 6 tahap reaksi. Senyawa-senyawa hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan GC-MS, spektrometer IR, <sup>1</sup>HNMR, dan/atau <sup>13</sup>CNMR.

Kaliksarena yang terpilih selanjutnya diperbanyak dan diukur porositas serta luas permukaannya, dan digunakan sebagai adsorben pada percobaan adsorpsi logam Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) dan Ag(I) baik melalui sistem *batch*, maupun *fixed bed column*. Dalam sistem *batch* sejumlah tertentu adsorben dicampurkan pada

10 mL larutan logam berat. Setelah diguncangkan selama periode waktu tertentu adsorbat dipisahkan dengan penyaringan, dan filtrat diukur konsentrasi logamnya dengan AAS. Sementara itu, dalam sistem *fixed bed column*, adsorbat sebanyak 0,25 g dikemas dalam sebuah kolom gelas berdimensi 10 x 0,5 cm. Ke dalam kolom kemudian dialirkan larutan logam berat dengan pH, konsentrasi, dan laju alir tertentu. Arah arus aliran berlangsung dari atas ke bawah. Fraksi efluen ditampung setiap 5 mL, dan diukur konsentrasi logamnya dengan AAS.

Dalam sistem *batch* dilakukan berbagai percobaan berupa variasi tingkat keasaman, waktu interaksi, dan massa adsorben. Selain untuk memperoleh kondisi optimum adsorpsi, percobaan-percobaan ini juga dilakukan untuk mempelajari kinetika dan kesetimbangan adsorpsi. Keberadaan ion pengganggu juga dipelajari untuk mengetahui selektifitas adsorben. Dalam sistem *fixed bed column* diturunkan kurva *breakthrough* untuk mengetahui kondisi operasional paling efisien, kapasitas adsorpsi, beberapa parameter transfer massa ( $H_U$ ,  $H_{UNB}$ ,  $K_{ca}$ ,  $k$ , dan  $X_m$ ), dan kinetika adsorpsi. Pengaruh perbedaan laju alir dan konsentrasi awal juga dipelajari. Desorpsi secara sikluensial menggunakan aquades yang dilanjutkan dengan HCl 1M dilakukan untuk memulihkan (*recovery*) kolom dan mempelajari mekanisme adsorpsi yang berlangsung.

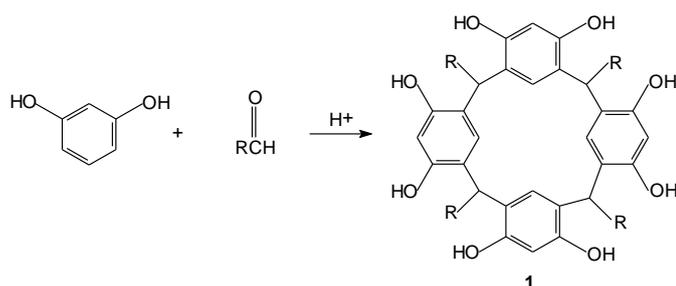
## 4. HASIL PENELITIAN

### 4.1. Hasil Sintesis

Hasil sintesis seri C-alkil kaliks[4]resorsinarena dari resorsinol dan asetaldehida, 4-metoksibenzaldehida, 4-hidroksibenzaldehida, dan 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehida pada suasana asam menghasilkan empat kaliksarena yang berturut-turut adalah CMKR, CMFKR, CHFKR dan CHMFKR. Keempat kaliksarena tersebut diperoleh melalui 1 tahap reaksi. Rendemen tinggi diperoleh dari sintesis keempat kaliksarena tersebut. Berdasarkan spektrum  $^1\text{H NMR}$  yang diperoleh, diketahui bahwa CMFKR dan CHFKR diperoleh berupa campuran diastereoisomer  $C_{4v}$  (*cone*) dan  $C_{2v}$  (*partial cone*) masing-masing dengan perbandingan 3:2 dan 1:1.

Dua kaliksarena lain dalam seri C-alkil kaliks[4]resorsinarena, yaitu C-4-benziloksifenil kaliks[4]resorsinarena (CBFKR) dan C-4-etoksikarbonilmetoksifenil kaliks[4]resorsinarena (CEKMFKR) diperoleh melalui 2 tahap reaksi. Tahap sebelum siklotetramerisasi membentuk CBFKR adalah benzilasi 4-hidroksibenzaldehida yang dilakukan pada temperatur 80°C selama 2 jam dan menghasilkan C-4-benziloksibenzaldehida sebanyak 63,6%. Pada CEKMFKR, dua tahap rute reaksi tersebut diawali oleh alkilasi etil 2-kloroasetat pada temperatur 78°C selama 3,5 jam terhadap 4-hidroksibenzaldehida untuk menghasilkan 4-etoksikarbonilmetoksibenzaldehida sebanyak 78,3%.

Keenam kaliksarena pada seri C-alkil kaliks[4]resorsinarena tersebut secara umum mempunyai kelarutan dalam air sangat rendah, tetapi dapat terdistribusi dalam air dengan baik. Kondisi reaksi dan rendemen hasil dari sintesis keenam kaliksarena tersebut diringkaskan dalam Gambar 3.

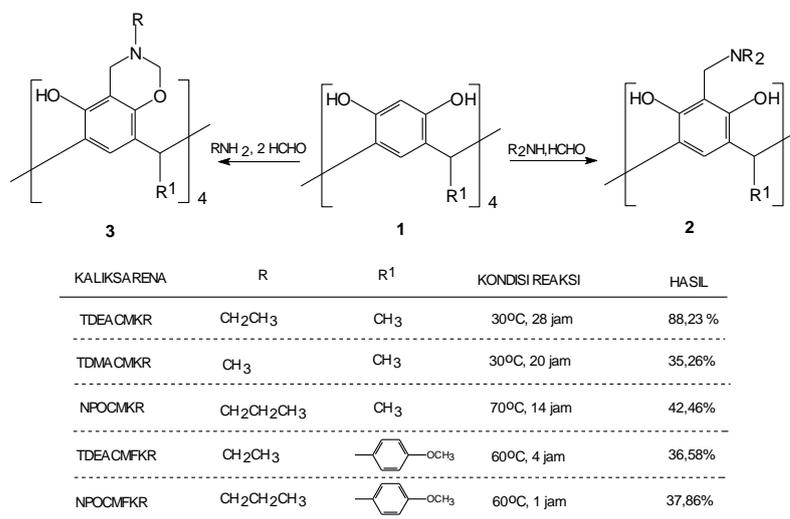


KALIKSARENA	R	KONDISI REAKSI	HASIL
CMKR	CH <sub>3</sub>	150°C 30 menit, 50 °C 1 jam, 30 °C 4 hari	85% (C <sub>4</sub> :C <sub>2</sub> V = 9:1)
CMFKR		78°C, 24 jam	90,35% (C <sub>4</sub> :C <sub>2</sub> V = 3:2)
CHFVKR		78°C, 24 jam	93,45% (C <sub>4</sub> :C <sub>2</sub> V = 1:1)
CHMFVKR		78°C, 24 jam	98,36%
CBFKR		78°C, 20 jam	62,27%
CEKMFVKR		78°C, 15 jam	95,59%

**Gambar 3. Hasil sintesis seri C-alkil kaliks[4]resorsinarena**

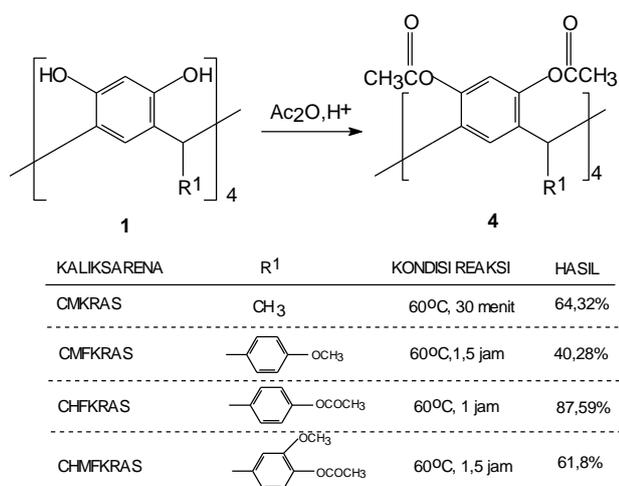
Pada seri aminokaliks[4]resorsinarena telah disintesis 5 kaliksarena, yaitu TDEACMKR, TDMACMKR, NPOCMKR, TDEACMFVKR dan NPOCMFVKR. Tiga kaliksarena pertama disintesis melalui reaksi Mannich terhadap CMKR, sedangkan dua kaliksarena yang terakhir disintesis melalui reaksi Mannich terhadap CMFVKR. TDEACMKR, TDMACMKR dan NPOCMKR bersifat larut dalam air, sehingga

tidak mungkin digunakan sebagai adsorben. Sementara TDEACMFKR dan NPOCMFKR yang mempunyai jembatan bergugus non polar lebih besar, mempunyai kelarutan dalam air yang lebih rendah. Kondisi reaksi dan rendemen hasil sintesis lima aminokaliks[4]resorsinarena tersebut ditampilkan pada Gambar 4.

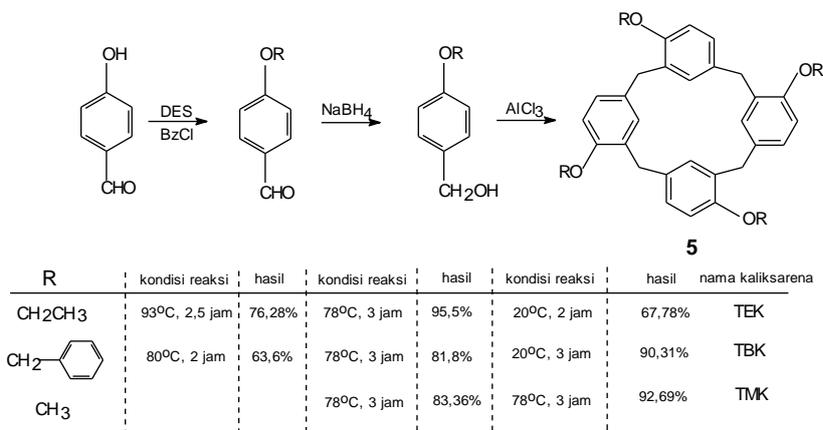


**Gambar 4. Hasil sintesis seri aminokaliks[4]resorsinarena**

Asetilasi CMKR, CMFKR, CHFKR, CHMFKR menggunakan anhidrida asetat menghasilkan berturut-turut CMKRAS, CMFKRAS, CHFKRAS dan CHMFKRAS. Keempat kaliksarena yang tergolong seri kaliks[4]resorsinaril asetat tersebut mempunyai kelarutan dalam air sangat rendah, tetapi dapat terdistribusi dalam air dengan baik. Kondisi reaksi dan rendemen hasil sintesis keempat kaliksarena tersebut ditunjukkan pada Gambar 5.

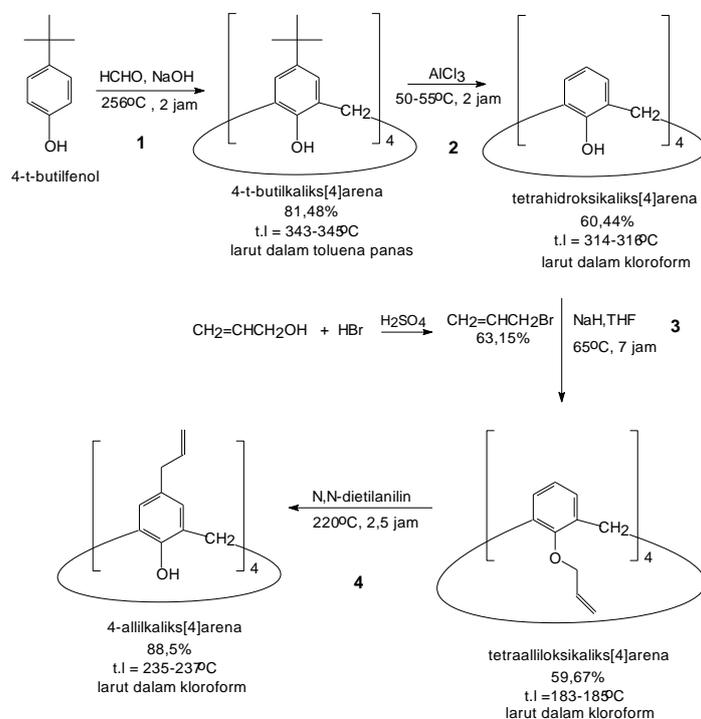


**Gambar 5. Hasil sintesis seri kaliks[4]resorsinaril asetat**



**Gambar 6. Hasil sintesis seri alkoksikaliks[4]arena**

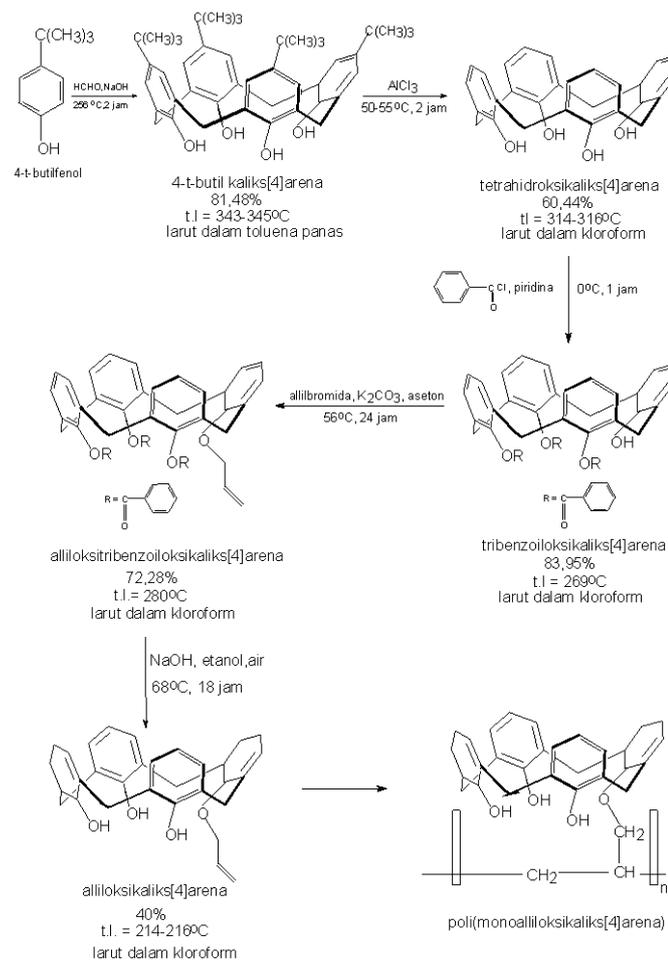
Pada seri alkoksikaliks[4]arena telah disintesis tiga kaliksarena, yaitu TEK, TBK dan TMK. Ketiga kaliksarena tersebut disintesis melalui rute alkoksibenzilalkohol yang terdiri dari 3 atau 2 tahap reaksi, yaitu alkilasi 4-hidroksibenzaldehida, reduksi 4-alkoksibenzaldehida, dan siklotetramerisasi 4-alkoksibenzilalkohol. Kondisi reaksi dan rendemen hasil yang diperoleh pada masing-masing tahap digambarkan dalam Gambar 6.



**Gambar 7 Hasil rangkaian reaksi sintesis AKA**

Sintesis 4-allilkaliks[4]arena (AKA) melalui rute metil salisilat belum berhasil dilakukan, kegagalan terletak pada tahap reduksi metil 2-alliloksi benzoat. Walaupun demikian, AKA yang tergolong seri alkenil kaliks[4]arena telah diperoleh melalui rute 4-*t*-butilfenol yang terdiri dari 4 tahap reaksi (Gambar 7). AKA bersifat tidak larut dalam air, dan tidak terdistribusi dalam air dengan baik.

Pada rute reaksi untuk mensintesis polimonoalliloksikaliks[4]arena (PMAKA) telah disintesis lima kaliksarena perantaranya, yaitu 4-*t*-butilkaliks[4]arena, tetrahidroksikaliks[4]arena, tribenzoiloksikaliks[4]arena, tribenzoiloksimonoalliloksikaliks[4]arena, dan monoalliloksikaliks[4]arena, akan tetapi sintesis PMAKA sendiri belum berhasil dilakukan. Kondisi dan hasil yang diperoleh pada setiap tahap reaksi digambarkan pada Gambar 8.



**Gambar 8. Hasil rangkaian reaksi sintesis PMAKA**

## 4.2 Hasil Adsorpsi

Untuk dapat digunakan sebagai adsorben, kaliksarena harus memenuhi sifat mempunyai kelarutan dalam air sangat rendah, tetapi dapat terdistribusi dalam air dengan baik. Selain itu, kaliksarena yang dipilih sebagai adsorben diutamakan yang dapat disintesis dengan biaya relatif rendah, hal ini diindikasikan dengan rendemen hasil yang tinggi dan rute reaksi yang pendek. Berdasarkan hal itu, maka diutamakan penggunaan empat kaliksarena berikut sebagai adsorben, yaitu CMFKR, CHFKR, CHMFKR dan CMKR.

Pengaruh tingkat keasaman pada persentase adsorpsi Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) dan Ag(I) pada adsorben CMFKR, CHFKR, CHMFKR dan CMKR dengan sistem *batch* menunjukkan pada umumnya adsorpsi tidak berlangsung baik pada tingkat keasaman tinggi ( $\text{pH} < 4$ ) dan tingkat keasaman rendah ( $\text{pH} > 6$ ), sedangkan pada tingkat keasaman menengah ( $\text{pH} 4-6$ ) adsorpsi mencapai nilai optimumnya. Hal ini menunjukkan pada tingkat keasaman tinggi adsorben terprotonasi, sedangkan pada tingkat keasaman rendah kelarutan adsorben dalam air meningkat, disamping adsorbat umumnya mulai mengalami pengendapan.

Indeks adsorpsi tingkat keasaman yang diperoleh menunjukkan bahwa perbedaan harga tingkat keasaman mengakibatkan perbedaan signifikan pada persentase adsorpsi yang diperoleh. Dengan demikian kontrol pH yang ketat sangat diperlukan untuk mendapatkan hasil adsorpsi terbaik. Pada umumnya setiap adsorpsi yang berlangsung disertai penurunan tingkat keasaman, dengan nilai penurunan hampir sebanding dengan nilai persentase adsorpsi. Hal ini menunjukkan spesies yang lebih banyak diadsorpsi adalah bentuk  $\text{M}^{n+}$ , karena dalam larutan air logam terhidrolisis sesuai persamaan 
$$\text{M}^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_m^{(n-m)+} + \text{H}^+,$$
 sehingga adsorpsi  $\text{M}^{n+}$  akan menggeser kesetimbangan ke kiri (penurunan tingkat keasaman).

Indeks adsorpsi waktu interaksi dengan sistem *batch* menunjukkan bahwa pada umumnya perbedaan waktu interaksi ternyata tidak banyak mengubah persentase adsorpsi, setidaknya bila dibandingkan dengan pengaruh tingkat keasaman. Dari pengolahan data terhadap dua model kinetika, yaitu pseudo orde kesatu Lagergren, dan pseudo orde kedua dari Ho diketahui bahwa semua adsorpsi

logam dan adsorben yang dipelajari berlangsung cenderung mengikuti model kinetika pseudo orde kedua. Nilai konstanta laju ( $k$ ) tertinggi ditunjukkan oleh adsorpsi Ag(I) pada adsorben CHFKR, suatu interaksi yang memiliki kesesuaian ukuran adsorben-adsorbat paling baik dan mempunyai adsorben dengan gugus hidroksil terkuat.

Indeks adsorpsi massa adsorben menunjukkan bahwa perbedaan massa adsorben tidak banyak berpengaruh terhadap persentase adsorpsi yang diperoleh. Pengolahan data dengan beberapa persamaan isoterm, yaitu Langmuir, Freundlich, dan D-R (Dubinin-Radushkevich), menunjukkan bahwa persamaan isoterm yang mungkin diterapkan adalah Freundlich dan D-R. Nilai kapasitas adsorpsi maksimum ( $X_m$ ) tertinggi yang dihitung menggunakan persamaan isoterm D-R dimiliki oleh adsorpsi Cr(III) pada CHMFKR, hal ini sesuai dengan nilai kapasitas adsorpsi tertinggi hasil percobaan yang juga dimiliki oleh adsorpsi Cr(III) pada CHMFKR. Diketahui bahwa diantara berbagai adsorbat dan adsorben yang diuji, Cr(III) adalah asam paling keras, sedangkan CHMFKR adalah basa paling keras.

Adsorben-adsorben CHMFKR, CHFKR dan CMKR, yang mempunyai sifat keras-lunak asam-basa berdekatan bersifat tidak selektif terhadap adsorpsi logam-logam berat, sehingga keberadaan ion pengganggu dapat menurunkan persentase adsorpsi secara signifikan, semakin besar konsentrasi ion pengganggu dan semakin mirip sifat keras-lunak asam-basa ion pengganggu semakin besar gangguan yang diberikan.

Pada sistem *fixed bed column* dilakukan adsorpsi Pb(II) menggunakan adsorben CMFKR, CHFKR, CHMFKR dan CMKR. Persentase adsorpsi Pb(II) mencapai 100% hingga 14 fraksi atau 58 *bed volume* (BV) pada penggunaan adsorben CMFKR, sedangkan pada penggunaan adsorben lainnya berlangsung hingga jumlah fraksi volume yang lebih rendah, yaitu 4, 3, dan 6 fraksi berturut-turut untuk CHFKR, CHMFKR dan CMKR. Kapasitas adsorpsi Pb(II) yang diperoleh adalah 4,166 mg/g untuk adsorben CMFKR, dan makin menurun sesuai urutan adsorben CMKR > CHMFKR > CHFKR.

Kurva *breakthrough* yang diperoleh menunjukkan bahwa *breakpoint* ( $t_b$ ) terjadi pada *bed volume* yang makin meningkat sesuai urutan adsorben CHMFKR <

CHFVKR < CMKR < CMFVKR, sedangkan selisih antara titik jenuh ( $t_e$ ) dan  $t_b$  paling rendah ditunjukkan oleh adsorpsi Pb(II) pada CHFVKR dan makin melebar sesuai urutan CMKR < CHMFVKR < CMFVKR. Hal ini menunjukkan adsorpsi Pb(II) pada CMFVKR menghasilkan kapasitas adsorpsi besar, tetapi memerlukan biaya operasional paling besar pula. Dari kurva *breakthrough* juga diketahui bahwa efisiensi operasi kolom terbaik pada adsorpsi Pb(II) oleh keempat adsorben terjadi hingga zona 50% *breakthrough time (BT)*.

Beberapa parameter transfer masa, seperti panjang *bed* terpakai ( $H_U$ ), koefisien transfer massa ( $K_c a$ ) dan konstanta laju Thomas ( $k$ ) terbesar ditunjukkan oleh adsorpsi Pb(II) oleh CHFVKR, sedangkan kapasitas adsorpsi maksimum ( $X_m$ ) terbesar yang dihitung persamaan Thomas ditunjukkan oleh adsorpsi Pb(II) pada CMFVKR, sesuai dengan hasil percobaan.

Peningkatan laju alir mengubah kurva *breakthrough* hingga mempunyai nilai  $t_b$  lebih pendek dan  $t_e$  lebih panjang, akan tetapi tidak mengubah kapasitas adsorpsi. Dengan demikian adsorpsi pada laju alir rendah lebih dianjurkan, karena mempunyai efisiensi kolom yang lebih baik. Sementara itu peningkatan konsentrasi awal larutan adsorbat ternyata meningkatkan kapasitas adsorpsi secara signifikan. Peningkatan konsentrasi awal adsorbat juga mengubah kurva *breakthrough* sehingga  $t_b$  berada pada posisi lebih singkat, sedangkan  $t_e$  berada pada posisi lebih lama.

Adsorpsi Pb(II) pada CMFVKR atau CHMFVKR ternyata lebih mengikuti model kinetika pseudo orde kedua, dengan laju adsorpsi pada CHMFVKR lebih cepat dibandingkan pada CMFVKR. Sementara itu adsorpsi Pb(II) pada CHFVKR atau CMKR lebih mengikuti model kinetika pseudo orde kesatu, dengan laju adsorpsi pada CHFVKR lebih cepat dari CMKR.

Desorpsi sikuensial untuk pemulihan kolom menunjukkan aquades tidak dapat membebaskan Pb(II) dari keempat adsorben secara signifikan, Dengan demikian fisorpsi hanya menempati porsi kecil dari interaksi yang berlangsung. Sebaliknya, larutan HCl 1M mampu membebaskan Pb(II) hampir seluruhnya dari CMFVKR, CHMFVKR dan CMKR. Pada CHFVKR, larutan HCl 1M dapat membebaskan Pb(II) hingga sekitar 62%. Dengan demikian, jenis interaksi yang dominan berlangsung pada keempat adsorben tersebut adalah kemisorpsi, baik

melalui interaksi elektrostatis, maupun pembentukan ikatan hidrogen. Untuk CHFKR tampaknya terdapat sekitar 30% interaksi yang diperkirakan berlangsung melalui mekanisme pembentukan khelat, suatu interaksi yang lebih kuat dari interaksi elektrostatis dan pembentukan ikatan hidrogen.

Kemampuan agen pendesorpsi dalam melepaskan Pb(II) paling tinggi ditunjukkan ketika membebaskan Pb(II) dari CMFKR, diikuti berturut-turut oleh CMKR < CHMFKR < CHFKR. Hal ini menunjukkan bahwa walaupun tidak banyak Pb(II) yang dapat diadsorpsi CHFKR, tetapi interaksi yang terjadi paling kuat dibandingkan yang lain.

Dari berbagai fakta percobaan, baik dengan sistem *batch* maupun *fixed bed column* dapat disimpulkan bahwa parameter yang terkait dengan hasil kesetimbangan adsorpsi, seperti kapasitas adsorpsi, cenderung ditentukan oleh kesesuaian sifat keras-lunak asam-basa. Sebaliknya, parameter yang terkait dengan proses kinetika adsorpsi, seperti laju adsorpsi, koefisien transfer massa, atau mekanisme adsorpsi, lebih dipengaruhi oleh kesesuaian ukuran adsorben-adsorbat dan keberadaan gugus basa kuat (pendonor elektron kuat) hidroksil.

## 5. KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan uraian sebelumnya, maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Pada seri C-alkil kaliks[4]resorsinarena telah disintesis empat tetramer siklis melalui satu tahap reaksi, yaitu CMKR, CHFKR, CMFKR dan CHMFKR masing-masing dengan rendemen 85; 93,45; 90,35; dan 90,35%. Sementara itu, dua tetramer siklis lain yaitu CEKMFKR dan CBFKR telah disintesis melalui dua tahap reaksi masing-masing dengan rendemen total 48,74 dan 60,69%. Seluruh tetramer siklis dalam seri C-alkil kaliks[4]resorsinarena tersebut disintesis dari resorsinol dan aldehida terkait dalam suasana asam.
2. Pada seri aminokaliks[4]resorsinarena telah disintesis lima tetramer siklis melalui dua tahap reaksi, yaitu TDEACMKR, TDMACMKR, NPOCMKR, TDEACMFKR dan NPOCMFKR masing-masing dengan rendemen total 74,99; 29,97; 36,09; 33,57; dan 33,05%. Tahap akhir dari rute sintesis kelima tetramer siklis tersebut adalah reaksi Mannich pada CMKR atau CMFKR

menggunakan dietilamina (TDEACMKR, dan TDEACMFKR), dimetilamina (TDMACMKR) dan propilamina (NPOCMKR dan NPOCMFKR).

3. Pada seri kaliks[4]resorsinaril asetat telah disintesis empat tetramer siklis melalui dua tahap reaksi, yaitu CMKRAS, CMFKRAS, CHFKRAS dan CHMFKRAS masing-masing dengan rendemen total 52,53; 58,11; 87,4; dan 86,15%. Tetramer siklis tersebut disintesis menggunakan CMKR, CMFKR, CHFKR atau CHMFKR dengan anhidrida asetat.
4. Pada seri alkoksikaliks[4]resorsinarena telah disintesis dua tetramer siklis melalui tiga tahap reaksi, yaitu TEK dan TBK masing-masing dengan rendemen total 49,37 dan 50,11%, sedangkan TMK disintesis melalui dua tahap reaksi dengan rendemen total 77,26%.
5. Tetramer siklis AKA yang tergolong seri alkenikaliks[4]arena tidak berhasil disintesis melalui rute metilsalisilat, walaupun demikian AKA telah disintesis menggunakan rute 4-*t*-butilfenol yang terdiri dari empat tahap reaksi dengan rendemen total 26,01%.
6. Pada seri alkenikaliks[4]arena telah disintesis lima kaliksarena perantara untuk mensintesis PMAKA dengan rendemen total 11,94%. Kelima kaliksarena tersebut adalah 4-*t*-butilikaliks[4]arena, tetrahidroksikaliks[4]arena, tribenzoiloksikaliks[4]arena, monoalliloksitribenzoiloksikaliks[4]arena, dan monoalliloksikaliks[4]arena masing-masing dengan rendemen 81,48; 60,44; 83,95; 72,28 dan 40%, sedangkan PMAKA belum berhasil disintesis.
7. Pada umumnya adsorpsi logam-logam Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) dan Ag(I) pada CMFKR, CHFKR, CHMFKR atau CMKR memberikan persentase adsorpsi rendah pada tingkat keasaman tinggi ( $\text{pH} < 2$ ) dan tingkat keasaman rendah ( $\text{pH} > 6$ ), tetapi memberikan persentase adsorpsi tertinggi pada tingkat keasaman menengah, yaitu pada  $\text{pH} 4 - 6$ . Nilai  $\text{pH}$  optimum terendah ditunjukkan oleh interaksi terhadap Ag(I), sedangkan nilai  $\text{pH}$  optimum tertinggi ditunjukkan oleh interaksi terhadap Cd(II). Indeks adsorpsi yang diperoleh menunjukkan bahwa perbedaan harga tingkat keasaman mengakibatkan perbedaan signifikan pada persentase adsorpsi yang diperoleh. Pada umumnya setiap adsorpsi yang berlangsung disertai penurunan tingkat

keasaman, dengan nilai penurunan hampir sebanding dengan nilai persentase adsorpsi, yang menunjukkan spesies yang lebih banyak diadsorpsi adalah bentuk  $M^{n+}$ .

8. Produk kesetimbangan adsorpsi logam-logam Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) dan Ag(I) pada CMFKR, CHFKR, CHMFKR atau CMKR dipengaruhi oleh kesesuaian sifat keras-lunak asam-basa. Hal tersebut ditunjukkan oleh nilai tertinggi kapasitas adsorpsi hasil percobaan ( $q_e$ ) dan nilai kapasitas adsorpsi maksimum ( $X_m$ ) pada percobaan sistem *batch* yang dimiliki oleh adsorpsi Cr(III) (asam paling keras) pada adsorben CHMFKR (basa paling keras). Adsorpsi dengan sistem *fixed bed column* juga menunjukkan bahwa dari adsorpsi Pb(II) dengan adsorben CMFKR, CHFKR, CHMFKR, dan CMKR, nilai tertinggi kapasitas adsorpsi hasil percobaan ( $q_e$ ) dan nilai kapasitas adsorpsi maksimum ( $X_m$ ) dari persamaan Thomas dimiliki oleh adsorpsi Pb(II) (asam lunak) dengan adsorben CMFKR (basa paling lunak).
9. Proses kinetika adsorpsi logam-logam Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) dan Ag(I) pada CMFKR, CHFKR, CHMFKR atau CMKR dipengaruhi oleh kesesuaian ukuran antara adsorben-adsorbat, diikuti oleh keberadaan gugus pendonor elektron kuat (basa kuat) hidroksil. Hal tersebut ditunjukkan oleh laju adsorpsi tercepat pada sistem *batch* yang dimiliki oleh adsorpsi Ag(I) pada CHFKR, suatu interaksi yang memiliki kesesuaian ukuran adsorben-adsorbat paling baik dan mempunyai adsorben dengan gugus hidroksil terkuat. Pada sistem *fixed bed column*, diantara adsorpsi Pb(II) dengan CMFKR, CHFKR, CHMFKR atau CMKR, nilai tertinggi konstanta laju Thomas ( $k$ ), koefisien transfer massa ( $K_c a$ ), dan panjang *bed* terpakai ( $H_U$ ) ditunjukkan oleh adsorpsi Pb(II) dengan adsorben CHFKR yang mempunyai gugus hidroksil terkuat. Hal serupa ditunjukkan pula oleh laju adsorpsi pseudo orde kesatu lebih cepat yang ditunjukkan oleh adsorpsi Pb(II) pada CHFKR dibandingkan pada CMKR, dan laju adsorpsi pseudo orde kedua yang lebih cepat pada CHMFKR dibandingkan dengan CMFKR. Peran gugus hidroksil pada CHFKR ditunjukkan pula oleh pembentukan interaksi kemisorpsi yang lebih kuat pada interaksi Pb(II) dengan CHFKR, begitu pula dengan jumlah Pb(II) yang dapat dibebaskan oleh setiap

satuan volume agen pendesorpsi yang menunjukkan nilai terendah ketika membebaskannya dari CHFKR.

10. Adsorben-adsorben CHMFKR, CHFKR dan CMKR, yang mempunyai sifat keras-lunak asam-basa berdekatan bersifat tidak selektif terhadap adsorpsi logam-logam berat, sehingga keberadaan ion pengganggu dapat menurunkan persentase adsorpsi secara signifikan, semakin besar konsentrasi ion pengganggu dan semakin mirip sifat keras-lunak asam-basa ion pengganggu semakin besar gangguan yang diberikan.

Berdasarkan hasil-hasil penelitian yang diperoleh, dapat disarankan beberapa hal sebagai berikut :

1. Optimasi kondisi reaksi-reaksi yang dilakukan untuk menghasilkan berbagai adsorben kaliksarena sangat perlu untuk dilakukan baik pada reaksi yang belum berhasil, maupun reaksi yang memberikan rendemen rendah. Hal tersebut terutama diperlukan untuk memperoleh adsorben sintesis yang dapat bersaing secara komersial. Begitu pula dengan karakterisasi hasil yang lebih lengkap dan kajian setiap reaksi yang lebih mendalam, baik meliputi kajian kinetika, kesetimbangan, maupun termodinamika reaksi sangat diperlukan untuk memperoleh pemahaman ilmiah yang lebih komprehensif.
2. Kajian adsorpsi baik dengan sistem *batch* maupun *fixed bed column* perlu dilakukan secara lebih melebar untuk jenis adsorben dan adsorbat yang lebih banyak, dan juga secara lebih mendalam untuk jenis parameter percobaan yang lebih lengkap, seperti variasi jumlah sampel, variasi ukuran partikel, dan variasi tinggi *bed*.

## 6. DAFTAR PUSTAKA

- Abia, A.A., Horsfall, M. Jr. dan Didi, O., 2003, "The Use of Chemically Modified and Unmodified Cassava Waste for The Removal of Cd, Cu, and Zn Ions from Aqueous Solution", *Bioresource Tech.*, **90**,3,345-348.
- Allen, S.J., dan Koumanova, B., 2005, "Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review)", *J. Univ. Chem. Technol. Met.*, **40**,3,175-192.
- Barros, M.A.S.D., Zola, A.S., Arroyo, P. A., Sousa-Agular, E. F. dan Tavares, C.R.G., 2003, "Binary Ion Exchange of Metal Ions in Y dan X Zeolites", *Braz. J. Chem. Eng.*, **20**, 4.

- Britz-Mckibbin, P. dan Chen, D. D. Y., 1998, "A Water-Soluble Tetraethyl Sulfonate Derivative of 2-Methylresorcinarene as an Additive for Capillary Electrophoresis", *Anal. Chem.*, **70**, 907-912.
- Dianati-Tilaki, R.A. dan Mahmood, S., 2004, "Study on Removal of Cadmium from Water by Adsorption on GAC, BAC, and Biofilter", *Pak. J. Biol. Sci.*, **7**, 5, 865-869.
- Gutsche, C.D., 1998, *Calixarenes Revisited*, Monograph in Supramolecular Chemistry, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Hamilton, K., 2003, *Synthesis, Characterization, and Application of Water-Soluble Chiral Calix[4]arene Derivatives in Spectroscopy and Capillary Electrokinetic Chromatography*, Dissertation, The Department of Chemistry, Louisiana State University, Louisiana.
- Igwe, J.C., Ogunewe, D.N. dan Abia, A.A., 2005, "Competitive Adsorption of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) Ions from Aqueous and Non-Aqueous Solution by Maize Cob and Husk", *Afr. J. Biotechnol.*, **10**, 4, 1113-1116.
- Jain, V. K., Pillai, S. G., Pandya, R. A., Agrawal, Y. K. dan Shrivastav, P.S., 2005, "Selective Extraction, Preconcentration, and Transport Studies of Thorium(IV) Using Octa-Functionalized Calix[4]resorcinarene-Hydroxamic Acid", *Anal. Sci.*, **21**, 129-135.
- Katz, A., Da Costa, P., Lam, A.C.P. dan Notestein, J.M., 2002, "The First Single-Step Immobilization of a Calix[4]arene onto the Surface of Silica", *Chem. Mater.*, **14**, 3364-3368.
- Li, Z., Sun, X., Lou, J. dan Hwang, J.Y., 2002, "Unburned Carbon from Fly Ash for Mercury Adsorption: II. Adsorption Isotherms and Mechanisms", *J. Min. & Mat. Char. & Eng.*, **2**, 1, 79-96.
- Linane, P. dan Shinkai, S., 1994, "Calixarenes : Adaptable Hosts Par Excellence", *Chem. Ind.*, 811-814.
- Mocerino, M., Mishima, K., Nishioka, H., Yaneda, A. dan Ouchi, M., 2001, "Solvent Extraction of Metal Picrates with Calixarene Derivatives", *Anal. Sci.*, **17**, 223-247.
- Moon, B.-S., Kim, S.K., Kang, B.-G., Lee, J.-H., Yoon, J. dan Lee, K.D., 2003, "Synthesis and Binding Study of New Aminopyridinyl Cavitand Receptors for the Recognition of Cationic Guests", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 1, 133-136.
- Ohto, K., Tanaka, Y., Yano, M., Shinohara, T., Murakami, E. dan Inoue, K., 2001, "Selective Adsorption of Lead Ion on Calix[4]arene Carboxylate Resin Supported by Polyallylamine", *Solvent extraction & ion exchange*, Taylor & Francis, **19**, 4, 725-741.
- Sasaki, S., Aisawa, S., Hirahara, H., Sasaki, A. dan Narita, E., 2004, "Synthesis and Adsorption Property of Calixarene-*p*-sulfonate-intercalated Layered Double Hydroxides", *Chem. Lett.* **33**, 7, 790-791.
- Shinkai, S., Mori, S., Arimura, T. dan Manabe, O., 1986, "Hexasulphonated calix[6]arene Derivative, A New Class of Catalyst, Surfactants, and Host Molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2409-2416.
- Sivaiah, M.V., Venkatesan, K. A., Sasidhar, P., Krishna, R. M. dan Murthy, G. S., 2004, "Ion Exchange Studies of Cerium(III) on Uranium antimonate", *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **5**, 1, 7-10.

- Sonoda, M., Nishida, M., Ishii, D. dan Yoshida, I., 1999, "Super Uranophile, Water-Soluble Calixarenes: Their Metal Complexes, Stability Constants and Selective Reactivity to Uranyl Ion", *Anal. Sci.*, **15**,1207-1213.
- Suh, J.K., Kim, I.W., Chang, S.H., Kim, B.E., Ryu, J.W. dan Park, J.H., 2001, "Separation of Positional Isomer on a Calix[4]arene-methylsiloxane Polymer as Stationary Phase in Capillary GC", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 4, 409-412.
- Tabakci, M., Ersoz, M. dan Yilmez, M., 2005, "A Calix[4]arene Containing Polysiloxane Resin for Removal of Heavy Metals and Dichromate Anion", *J. Macromol. Sci.*, **43**,1,57-69.
- Tunstad.,L.M, Tucker, J.A., Daicanale, E., Weiser, J., Bryant, J.A., Sherman, J.C., Helgeson, R.C., Knobler, C.B. dan Cram, D.J., 1989, "Host-Guest Complexation 48.Octol Building Blocks for Cavitands and Carcerands", *J. Org. Chem.*, **54**,6,1305-1312.
- Wu,T-T. dan Speas, J.R., 1987,"Synthesis and Characterization of a Novel Calix[4]arene Tetramethyl Tetraether", *J.Org. Chem.*, **52**,2330-2332.

### DAFTAR RIWAYAT HIDUP

Nama lengkap : Ratnaningsih Eko Sardjono  
 Tempat, tanggal lahir : Subang, 19 April 1969  
 NIP : 131993863  
 Jenis kelamin : Perempuan  
 Status perkawinan : Kawin  
 Pangkat/Golongan : Penata/IIIc  
 Jabatan : Lektor  
 Instansi asal : Universitas Pendidikan Indonesia (UPI) Bandung  
 Alamat kantor : Jl. Dr. Setiabudi No.229 Bandung  
 Alamat rumah : Jl. Gegerkalong Girang No. 55 Bandung  
 No telpon : 081578641224  
 Alamat e-mail : ratnaeksa@yahoo.com

#### Riwayat Pendidikan

Institusi	Kota	Tanggal masuk	Tanggal lulus
Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA IKIP Bandung (S1)	Bandung	Agustus 1987	Agustus 1991
Jurusan Kimia FMIPA UGM (S2)	Yogyakarta	September 1997	Oktober 1999
Jurusan Kimia FMIPA UGM (S3)	Yogyakarta	September 2003	

#### Riwayat Pekerjaan

Institusi	Periode waktu	Jabatan
Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA UPI Bandung	1992- sekarang	Dosen

#### Daftar Publikasi

Jumina, J., Sardjono, R.E., Sastrohamidjojo, H., Anwar C., Santosa, S.J., Siswanta, D., Ohto, K. dan Oshima, T., 2004, *Synthesis of 4,10,16,22-tetraethoxycalix[4]arenes through acid-catalyzed cyclooligomerization of the related p-alkoxybenzylalcohols*, Fifteenth International Conference on Organic Synthesis, Nagoya, Japan.

Jumina, Sardjono, R.E., Ayu, Y.P., Nofiati, K., Siswanta, D., Santosa, S.J., Anwar, C., Ohto, K. Dan Oshima, T., 2004, *Adsorption of Pb(II) cation effected by C-methyl calix[4]resorcinarene and its acetyl ester derivative*, Seminar Nasional Kimia XV Jurusan Kimia UGM, Yogyakarta.

Sardjono, R.E., Jumina, Sastrohamidjojo, H., Anwar C., Santosa, S.J., Siswanta, D., Ohto, K. dan Oshima, T., 2003, *Sintesis makromolekul 4,10,16-22-tetraetoksikaliks[4]arena dari anetol*, Seminar Nasional Kimia XIII Jurusan Kimia UGM, Yogyakarta

Sardjono, R.E., Jumina, Sastrohamidjojo, H., Anwar C., Santosa, S.J., Siswanta, D., Ohto, K. dan Oshima, T., 2004, *Fungsionalisasi ligan C-metil kaliks[4]resorsinarena oleh gugus asetat dan oksazina*, Seminar Nasional Kimia XV Jurusan Kimia UGM, Yogyakarta.

Sardjono, R.E., Susilowatie, Jumina, Sastrohamidjojo, H., Anwar C., Santosa, S.J., Siswanta, D., Ohto, K. dan Oshima, T., 2005, *Adsorpsi Pb(II) oleh C-metil kaliks[4]resorsinarena melalui sistem kolom unggun tetap*, Seminar Nasional Jurusan Pendidikan Kimia UPI, Bandung.

#### Daftar Penelitian

No	Judul	Tahun
1	Sintesis dan Penggunaan Tetramer Siklis Kaliksresorsinarena, Alkenil kaliks[4]arena, dan Alkoksikaliks[4]arena untuk Adsorpsi Kation Logam Berat	2007
2	Sintesis Kaliksarena dari Minyak Adas dan Penggunaannya sebagai Kation Logam Berat	2000

Bandung, 7- Maret- 2007

Ratnaningsih Eko Sardjono  
NIP. 131993863

**Daftar Keluarga**

Nama	Hubungan keluarga	Tempat dan tanggal lahir	Pekerjaan	Pendidikan
Hasanudin, S.Pd, M.M	Suami	Subang, 4-6-1967	Guru SMA	S2
Haidar Muhammad Albaqir	Anak (L)	Bandung, 15-6-1993	Pelajar	SMP
Ghaida Nasria Azzahra	Anak (P)	Bandung, 19-12-1994	Pelajar	SMP



**SINTESIS DAN PENGGUNAAN TETRAMER SIKLIS  
SERI KALIKSRESORSINARENA, ALKOKSIKALIKSARENA,  
DAN ALKENILKALIKSARENA  
UNTUK ADSORPSI KATION LOGAM BERAT**

**Ringkasan**



oleh

**Ratnaningsih Eko Sardjono**

**UNIVERSITAS GADJAH MADA  
YOGYAKARTA  
2007**

