

**PEMANFAATAN SENYAWA POLI-37,40-dialil-38,39,41,42,-
TETRAHIDROSIKALIKS [6] ARENA SEBAGAI ADSORBEN KATION LOGAM
BERAT Cd(II), Cr(III) dan Cu(II)**

Susy Yunita Prabawati^{1*}, Jumina², Sri Juari Santosa², Mustofa³

¹ Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga, Jl.Laksda Adisucipto Yogyakarta.

² Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada Yogyakarta.

³ Bagian Farmakologi dan Toksikologi, Fakultas Kedokteran, Universitas Gadjah Mada Yogyakarta.

*e-mail: susy.prabawati@uin-suka.ac.id, Tel: +62 812 275 0586

Received 26 September 2020

Accepted 2 December 2020

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pemanfaatan senyawa poli-37,40-dialil-38,39,41,42,-tetra-hidroksikaliks[6]arena sebagai adsorben kation logam berat Cd(II), Cr(III) dan Cu(II). Proses adsorpsi dilakukan dengan metode batch pada variasi keasaman (pH), waktu kontak dan konsentrasi awal ion logam. Dilakukan pula kajian kinetika adsorpsi dan isotherm adsorpsi. Hasil penelitian adsorpsi ion logam Cd(II), Cr(III) dan Cu(II) oleh poli-di-alilikaliks[6]arena menunjukkan bahwa konsentrasi logam yang teradsorpsi semakin bertambah dengan bertambahnya pH larutan logam. Konsentrasi logam Cd(II) dan Cr(III) yang teradsorpsi optimum pada pH 5, sementara untuk logam Cu(II) optimum pada pH 4. Jumlah logam yang teradsorpsi pada pH optimum bertambah dengan bertambahnya waktu kontak adsorpsi. Waktu optimum untuk logam Cd adalah 60 menit, untuk logam Cr adalah 30 menit dan logam Cu adalah 180 menit. Kajian kinetika adsorpsi logam menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Cd(II), Cr(III) dan Cu(II) menggunakan adsorben ini mengikuti model kinetika Ho. Kajian isothermal menunjukkan bahwa adsorpsi ketiga ion logam cenderung mengikuti isotherm Langmuir. Kapasitas adsorpsi ion logam Cd(II), Cr(III) dan Cu(II) dengan adsorben poli-dialilikaliks[6]arena masing-masing sebesar 7,06; 14,72 dan 38,45 $\mu\text{mol/g}$.

Kata kunci: poli-37,40-dialil-38,38,41,42-tetrahidroksikaliks [6] arena, kinetika adsorpsi, isothermal adsorpsi.

Abstract

This research aims to examine the capability of poly-37,40-diallyl-38,39,41,42,-tetrahydroxycalix[6]arenes as adsorbent for heavy metal cations such as Cd(II), Cr(III) and Cu(II). The adsorption process was carried out by batch method in the variation of acidity (pH), contact time and initial concentration of metal ions. The adsorption kinetics and adsorption isotherms were also studied. The results of this research showed that the amount of adsorbed metal increased with the increasing of the pH of metal solution. The amount of metal ions Cd(II) and Cr(III) adsorbed was optimum at pH 5, while for metal ion Cu(II) was optimum at pH 4. The optimum contact time for Cd(II), Cr(III) and Cu(II) was 60; 30; and 180 minutes, respectively. The study of adsorption kinetics showed that the adsorption of Cd (II), Cr (III) and Cu (II) metal ions using this adsorbent followed kinetics model of Ho. Isothermal studies showed that the adsorption of the three metal ions tends to follow the Langmuir isotherm. The adsorption capacities of Cd (II), Cr (III) and Cu (II) metal ions with poly-37,40-diallyl-38,39,41,42,-tetrahydroxycalix[6]arenes were 7.06; 14.72 and 38.45 $\mu\text{mol/g}$, respectively.

Keywords: poly-37,40-diallyl-38,39,41,42,-tetra-hydroxycalix[6]arenes, adsorption kinetics, adsorption isotherms.

Pendahuluan

Salah satu bahan pencemar di lingkungan yang cukup berbahaya yaitu limbah logam berat baik yang berasal dari industri, kegiatan pertambangan maupun aktivitas gunung berapi yang ada di Indonesia. Beberapa kation logam berat yang telah diidentifikasi sebagai penyebab utama pencemaran air antara lain adalah Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , dan Cr^{3+} (Prabawati dkk, 2012).

Logam-logam berat yang bersifat toksik seperti misalnya logam Cd, Cr dan Cu merupakan jenis polutan air yang secara fisik sukar dikenali karena di dalam air logam-logam ini berada dalam bentuk kation (Cd^{2+} , Cr^{3+} dan Cu^{2+}). Kontaminan logam berat ini sukar didegradasi menjadi spesies yang tidak berbahaya, sehingga apabila terakumulasi hingga mencapai konsentrasi toksik, dapat mengakibatkan kerusakan ekologi (Siddiquee dkk, 2015). Dengan demikian diperlukan penemuan suatu adsorben yang sesuai sehingga dapat lebih efektif dalam menyerap kation-kation logam berat penyebab pencemaran lingkungan.

Salah satu bahan sintesis yang cukup potensial untuk dikembangkan adalah senyawa kaliksarena. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa senyawa kaliks[4]arena banyak dimanfaatkan sebagai adsorben untuk logam-logam alkali/alkali tanah (Patra, 2007). Senyawa kaliks[6]arena dengan enam cincin fenol memiliki ukuran rongga yang lebih besar yaitu antara 2,0 - 2,9 Å (Gutsche, 1998), sehingga diharapkan dapat dimanfaatkan sebagai penjebak logam yang lebih besar khususnya logam berat periode bawah yang memiliki ukuran kation yaitu antara 1,3 - 2,4 Å.

Percobaan menggunakan senyawa kaliks[6]arena sebagai penjebak logam berat pernah dilakukan oleh Jumina dkk (2001) yaitu menggunakan *p*-(1-bromopropil)kaliks[6]arena sebagai penjebak logam Cr. Senyawa tersebut ternyata mampu menyerap logam Cr sebesar 24,8 %. Demikian pula Budiana

(2006) pernah menggunakan *p*-t-butilkaliks[6]arena sebagai penjebak logam Pb, dan hasil penelitiannya menunjukkan bahwa terjadi penyerapan logam Pb sebesar 39,57 %.

Senyawa turunan kaliksarena yang berupa polimer kaliksarena juga dapat digunakan sebagai adsorben, sebagaimana yang dilakukan oleh Yang (2005), Utomo (2009) dan Prabawati (2012). Kapasitas adsorpsi polimer-polimer ini ternyata jauh lebih besar dibandingkan dengan monomernya.

Dalam penelitian ini akan dikaji pemanfaatan polimer poli-dialilkaliks[6]arena sebagai adsorben logam-logam Cd(II), Cr(III) dan Cu(II) yang merupakan bahan pencemar utama perairan di Indonesia.

Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Polimer poli-di-alilkaliks[6]arena (Prabawati, dkk., 2011), akuabides, larutan standard Cd(II), Cr(III) dan Cu(II) serta reagen lain yang digunakan berasal dari E.Merck tanpa pemurnian lebih dahulu. Peralatan yang digunakan yaitu magnetik stirrer, Spektroskopi Serapan Atom (GBC Australia, di Laboratorium Kimia Analitik UGM) dan seperangkat alat gelas.

Prosedur Penelitian

Prosedur percobaan uji adsorpsi logam berat mengacu pada percobaan yang dilakukan oleh Prabawati, dkk (2012).

Pengaruh keasaman (pH) pada adsorpsi logam berat

Larutan logam dibuat dengan melarutkan setiap logam dalam akuabides hingga konsentrasi 10 ppm, kemudian kedalamnya ditambahkan larutan HNO_3 atau NaOH dengan konsentrasi tertentu hingga diperoleh harga pH dengan rentang pH 1-6. Sejumlah 0,008 g senyawa poli(di-alilkaliks[6]arena) yang telah dihaluskan dan diayak pada mesh tertentu ditambahkan ke dalam 10 mL larutan logam 10 ppm pada berbagai harga pH dimana adsorben

tersebut stabil. Campuran tersebut kemudian diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 3 jam. Percobaan tanpa menggunakan adsorben (percobaan blanko) juga dilakukan dengan kondisi yang sama. Setelah dipisahkan melalui penyaringan, konsentrasi logam ditentukan dengan AAS. Jumlah ion logam yang teradsorpsi dihitung dari perbedaan konsentrasi logam sebelum dan sesudah pengadukan.

Kinetika Adsorpsi

Ke dalam 10 mL larutan logam 10 ppm pada pH optimum ditambahkan 0,008 g poli-dialilkaliks[6]arena. Campuran diaduk menggunakan pengaduk magnet selama waktu tertentu yang divariasikan yaitu 30 menit, 60 menit, 120 menit, 180 menit dan 240 menit. Percobaan blanko dilakukan pula dengan kondisi serupa. Konsentrasi logam yang teradsorpsi dianalisis dengan AAS.

Pengaruh variasi konsentrasi ion logam terhadap daya adsorpsi poli-dialilkaliks[6]arena

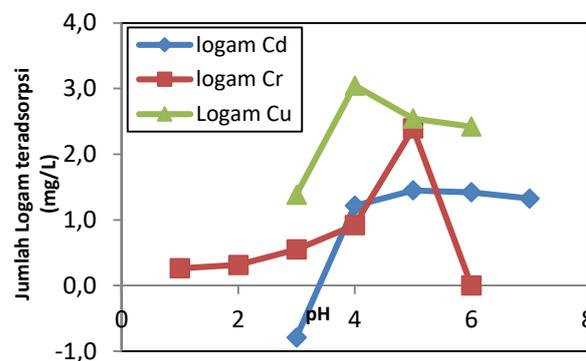
Dibuat beberapa seri larutan logam pada pH optimum dengan konsentrasi bervariasi yaitu 4 ppm, 8 ppm, 12 ppm, 16 ppm dan 20 ppm. Ke dalam larutan logam tersebut, diambil sebanyak 10 mL larutan kemudian ditambahkan 0,008 g senyawa poli-dialilkaliks[6]arena. Campuran diaduk menggunakan pengaduk magnet selama waktu optimum. Percobaan blanko dilakukan pula dengan kondisi serupa. Konsentrasi logam yang teradsorpsi dianalisis dengan AAS.

Hasil dan Pembahasan

Pengaruh keasaman (pH) pada adsorpsi logam berat

Pada penelitian ini, kajian terhadap interaksi antara ion logam dengan situs aktif pada adsorben dilakukan pada rentang pH 1 hingga 6. Pemilihan rentang pH ini didasarkan pada pertimbangan bahwa pada pH di bawah 6, maka spesies logam Cd, Cr

dan Cu berada pada bentuk kation Cd^{2+} , Cr^{3+} dan Cu^{2+} .



Gambar 1. Pengaruh keasaman (pH) terhadap adsorpsi logam Cd(II), Cr(III) dan Cu(II).

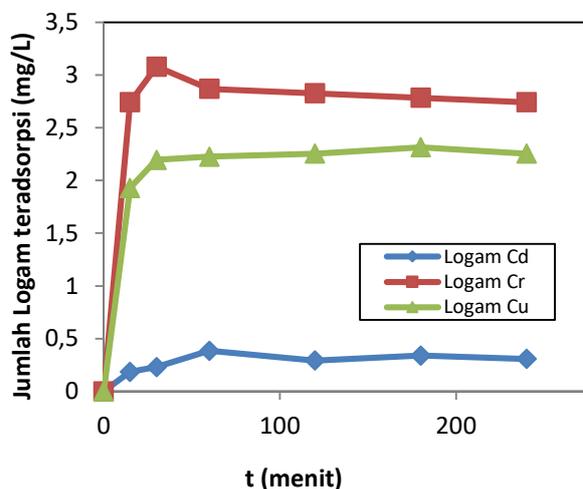
Pada Gambar 1 terlihat bahwa konsentrasi logam yang teradsorpsi semakin bertambah dengan bertambahnya pH larutan logam. Konsentrasi logam Cd(II) dan Cr(III) yang teradsorpsi optimum pada pH 5, sementara untuk logam Cu(II) optimum pada pH 4. Hal ini dapat dijelaskan bahwa pada pH rendah, konsentrasi ion H^+ dalam larutan cukup tinggi sehingga menyebabkan terjadinya kompetisi antara ion H^+ dengan ion logam yang juga bermuatan positif untuk mendapatkan situs aktif adsorben. Setelah mencapai kondisi optimum, jumlah logam teradsorpsi mengalami penurunan, disebabkan karena jumlah ion OH^- dalam larutan juga bertambah sehingga sangat memungkinkan terjadinya pengendapan.

Kinetika Adsorpsi

Kajian kinetika adsorpsi mengacu pada beberapa model kinetika yaitu adsorpsi ion tunggal dari Santosa dkk. (2003), model kinetika order satu dari Lagergren dan order dua dari Ho (2004).

Adsorpsi logam oleh poli-dialilkaliks[6]arena dilakukan secara isotermis pada temperatur konstan 25 °C. Dari Gambar 2 terlihat bahwa dengan bertambahnya waktu kontak maka jumlah logam yang teradsorpsi semakin bertambah dan kemudian mengalami suatu

kesetimbangan. Setelah waktu pengadukan selama 60 menit, ternyata jumlah logam teradsorpsi relatif tidak mengalami peningkatan, sehingga dapat dikatakan kesetimbangan adsorpsi terjadi setelah waktu pengadukan 60 menit.



Gambar 2. Pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi logam Cd(II), Cr(III), dan Cu(II).

Dari data yang diperoleh pada Gambar 2, dilakukan kajian kinetika adsorpsi dengan mengacu pada beberapa model kinetika yaitu adsorpsi ion tunggal dari Santosa dkk. (2003), model kinetika order satu dari Lagergren dan order dua dari Ho (2004).

Berdasarkan data pada Tabel 1, terlihat bahwa kurva yang dihasilkan dari persamaan model kinetika Ho memiliki tingkat linearitas yang paling tinggi jika dibandingkan dengan model kinetika adsorpsi Lagergren maupun model kinetika Santosa. Dengan demikian, dapat

disimpulkan bahwa pola adsorpsi ion logam Cd(II), Cr(III), dan Cu(II) dengan polimer poli-dialilkaliks[6]arena mengikuti kinetika adsorpsi pseudo order dua Ho. Dari persamaan garis lurus, dapat ditentukan harga konstanta laju reaksi (sebagai slope) untuk logam Cd(II), Cr(III) dan Cu(II) masing-masing yaitu $3,68 \times 10^{-2}$, $1,2 \times 10^{-3}$ dan $4,9 \times 10^{-2}$ menit⁻¹.

Pengaruh variasi konsentrasi ion logam terhadap daya adsorpsi poli-dialilkaliks[6]arena

Pada penelitian ini, untuk tiap-tiap perlakuan dihitung isotherm adsorpsinya baik menurut adsorpsi isotherm Langmuir maupun Freundlich. Persamaan adsorpsi isotherm Langmuir yaitu $1/q_e = 1/(X_m \cdot K \cdot C_e) + 1/X_m$ dan persamaan Freundlich yaitu $\log q_e = \log k + 1/n \log C_e$. Dimana q_e adalah konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan (mol/g), C_e adalah konsentrasi adsorbat pada fasa air (mol/L), X_m yaitu kapasitas maksimum adsorpsi ($\mu\text{mol/g}$) dan k adalah konstanta kesetimbangan.

Parameter yang diperoleh dari analisis isotherm Langmuir dan Freundlich disajikan pada Tabel 2.

Dari Tabel tersebut terlihat bahwa tingkat linearitas grafik isotherm model Langmuir lebih tinggi dibandingkan dengan tingkat linearitas grafik adsorpsi isotherm model Freundlich untuk ketiga logam. Dengan demikian pola adsorpsi Cd(II), Cr(III) dan Cu(II) pada polimer poli-dialilkaliks[6]arena cenderung mengikuti model adsorpsi isotherm Langmuir. Hal ini yang berarti bahwa proses adsorpsi terjadi pada lapisan

Tabel 1. Model kinetika dan parameter kinetika adsorpsi

Model Kinetika	Cd(II)		Cr(III)		Cu(II)	
	R ²	K	R ²	k	R ²	k
Orde 1 (Santosa-Muzakky) $\frac{\ln(C_0/C_a)}{C_a} = K_1 \frac{t}{C_a + K}$	0,2264	10 ⁻⁴ (menit ⁻¹)	0,5499	4 x 10 ⁻⁴ (menit ⁻¹)	0,454	2 x 10 ⁻⁴ (menit ⁻¹)
Pseudo Orde 1 (Lagergren) $\ln(q_e - qt) = \log q_e - Kt$	0,7225	2,2 x 10 ⁻³ (menit ⁻¹)	0,859	1,1 x 10 ⁻³ (menit ⁻¹)	0,6933	1,3 x 10 ⁻³ (menit ⁻¹)
Pseudo Orde 2 (Ho) $\frac{t}{qt} = \frac{1}{2Kq_e^2} + \frac{1}{q_e}$	0,9081	3,68 x 10 ⁻² (menit ⁻¹)	0,9265	1,2 x 10 ⁻³ (menit ⁻¹)	0,9091	4,9 x 10 ⁻² (menit ⁻¹)

Tabel 2 Parameter isotherm adsorpsi yang ditentukan dari persamaan Langmuir dan Freundlich

Logam	Parameter Adsorpsi					
	Langmuir			R ²	Freundlich	
Xm (μmol/g)	K x 10 ⁴ (L/mol)	ΔG (KJ/mol)	K (mol/g)		R ²	
Cd(II)	7,06	9,7133	28,37	0,9636	1,8573	0,1445
Cr(III)	14,72	1,2227	23,25	0,8696	3,3962	0,0496
Cu(II)	38,45	11,336	28,75	0,9840	2,5073	0,0860

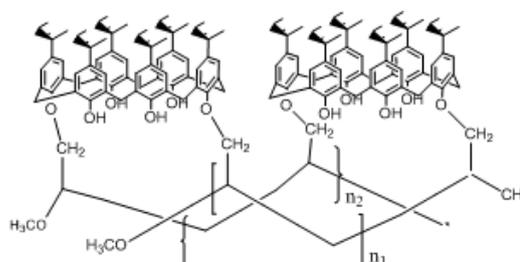
(*monolayer*), dengan pola adsorpsi mengikuti adsorpsi isotherm Langmuir yang mempunyai asumsi bahwa adsorpsi maksimum terjadi saat semua situs aktif adsorben diisi oleh adsorbat membentuk *monolayer*.

Berdasarkan perhitungan pada Tabel 2, adsorpsi Cd(II), Cr(III) dan Cu(II) ketiganya menurut isotherm Langmuir karena mempunyai kelinearitas yang cukup tinggi, sehingga kapasitas dan energi adsorpsinya juga dapat ditentukan dari persamaan Langmuir.

Persamaan energi adsorpsi dapat ditulis sebagai $E_{ads} = -\Delta G^{\circ}$. Harga ΔG dapat diukur dalam keadaan standar, sedangkan untuk sembarang keadaan lainnya harga energi bebas Gibbs (ΔG) adalah : $\Delta G = \Delta G^{\circ} + R T \ln K$ di mana R adalah tetapan gas umum (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹), T adalah temperatur (Kelvin), dan K harga kesetimbangan adsorpsi. Menurut Adamson (1990), batas minimal energi adsorpsi kimia adalah 5 kkal mol⁻¹ atau 20 kJ mol⁻¹.

Harga energi adsorpsi ketiga logam mempunyai nilai di atas 20 kJ/mol, sehingga interaksi yang terjadi antara ion logam dengan polimer poli-dialilkaliks[6]arena dapat dipandang sebagai proses adsorpsi kimia. Hal ini dapat dijelaskan karena poli-dialilkaliks[6]arena memiliki situs-situs aktif berupa gugus hidroksi (-OH) yang dapat berinteraksi dengan ion logam.

Struktur senyawa poli-dialilkaliks[6]arena seperti terlihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur senyawa poli-37,40-dialil-38,39,41,42-tetrahidrosikaliks[6]arena (Prabawati dkk, 2011)

Dalam keadaan terpolimerisasi, maka jumlah situs aktif menjadi semakin banyak dan dalam bentuk polimer maka akan terbentuk struktur yang menyerupai terowongan sehingga memungkinkan untuk dapat menjebak ion logam dengan lebih efektif.

Dari hasil penelitian ini, besarnya kapasitas adsorpsi maksimum dari poli-dialilkaliks[6]arena untuk logam Cd(II), Cr(III) dan Cu(II) masing-masing sebesar 7,06; 14,72 dan 38,45 $\mu\text{mol/g}$ polimer. Logam Cu(II) paling banyak teradsorpsi oleh polimer ini, dimungkinkan karena logam Cu(II) termasuk dalam golongan asam menengah dan ukuran kation logam ini paling sesuai dengan ukuran rongga poli-dialilkaliks[6]arena. Sementara logam Cd(II) teradsorpsi paling sedikit, karena Cd(II) merupakan golongan asam lunak sehingga interaksinya menjadi kecil karena berdasarkan konsep HSAB, asam lunak akan berikatan dengan basa lunak, sementara situs aktif pada adsorben adalah gugus -OH yang merupakan golongan basa keras.

Kesimpulan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa polimer poli-37,40-dialil-38,39,41,42-tetrahidroksikaliks[6]arena dapat digunakan sebagai adsorben untuk logam Cd(II), Cr(III) dan Cu(II). Kajian kinetika adsorpsi menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Cd(II), Cr(III) dan Cu(II) menggunakan adsorben ini mengikuti model kinetika Ho, pseudo orde 2, sementara kajian isothermal menunjukkan bahwa adsorpsi ketiga ion logam cenderung mengikuti isotherm Langmuir. Kapasitas maksimum adsorpsi ion logam Cd(II), Cr(III), dan Cu(II) masing-masing sebesar 7,06; 14,72 dan 38,45 $\mu\text{mol/g}$ polimer.

Daftar Pustaka

Budiana, I.G.M.N, 2005, *Tesis*, Program Pascasarjana UGM, Yogyakarta.

- Gutsche, C. D., 1998, *Calixarenes Revisited*, The Royal Society of Chemistry: Cambridge.
- Ho, Y.S., 2004, *Scientometrics*, 59, 1, 171-177.
- Jumina, Sarjono, R.E., Matsyeh, S., and Kumar, N., 2001, *Berkala Ilmiah MIPA*, 3, XI, 35-51.
- Patra, S., Suresh, E., and Paul, P., 2007, *Polyhedron*, 26, 4971-4980.
- Lang, J., Dybal, J., Makrlík, E., Vanura, P., Vasickova, S., Malon, P., 2007, *J. Mol. Struct.*, 846, 157-160.
- Prabawati, S.Y., Jumina, Sri J.S., Mustofa, Keisuke O. 2012. Study on the Adsorption Properties of Novel Calix[6]arene Polymers for Heavy Metal Cations. *Indo. J. Chem.* 12 (1). 28-34.
- Prabawati, S.Y., Jumina, Sri J.S., Mustofa. 2011. Synthesis of Polypropylcalix[6]arene from p-t-butylphenol as Adsorbent for Cr(III) Metal Ion. *Indo. J. Chem.* 11 (1). 37-42.
- Santosa, S.J., Narsito, Lesbani, A., 2003, *J. Ion Exch.*, 14, 89-91.
- Siddiquee, S., Kobun Rovina, Sujjat Al Azad, Laila Naher, Saallah Suryani, Pasicha Chaikaew. 2015. Heavy Metal Contaminants Removal from Wastewater Using the Potential Filamentous Fungi Biomass: A Review. *J Microb Biochem Technol.* 7 (6). 384-393.
- Utomo, S.B., Jumina, Wahyuningsih, T.D., 2009, *Indo. J. Chem.*, 9, 3, 437-444.
- Yang, F., Guo, H., Cai, X., Chen, X., 2005, *React Funct Polym*, 64, 163-168.