

DAFTAR ISI

Halaman

STUDI PENDAHULUAN PENGENDALIAN <i>Aeromonas</i> spp PADA BUDIDAYA RAJUNGAN MENGGUNAKAN STRAIN LB-I/Shi	1
Oleh : Ariani Hatmanti	
PENGAMATAN KEPADATAN BAKTERI PENCEMAR UNTUK KELAYAKAN BUDIDAYA DI PERAIRAN TENGERANG	9
Oleh : Lies Indah Sutinowati	
UJI VALIDITAS MODEL NUMERIK HIDRODINAMIKA TIGA DIMENSI DENGAN MENGGUNAKAN HASIL ANALITIS	23
Oleh : Purwanto Bekti Santoso	
TANGGAPAN TANAMAN KEDELAI (<i>Glycine max</i> L. Merr) TERHADAP BATUAN FOSFAT ALAM DAN INOKULASI M-BIO PADA TANAH OKSISOLS CILONGOK BANYUMAS	37
Oleh : Triana Ariati dan Joko Maryanto	
ANALISIS KUALITAS PASIR SUNGAI SERAYU SEBAGAI BAHAN SUSUN BETON	53
Oleh : Gandjar Pamudji, Gathot Heri Sudibyo dan Nanang Gunawan	
PENGARUH ALIH FUNGSI KAWASAN BATURADEN TERHADAP DEBIT AIR SUNGAI BANJARAN	65
Oleh : Nastain dan Purwanto Bekti S.	
PROSEDUR KOMPRESI DATA PADA MICROCOM NETWORKING PROTOKOL	81
Oleh : Retno Supriyanti, Sujoko Sumaryono dan Thomas Sri Widodo	
ANALISIS MEDAN MEGNET CELAH UDARA MOTOR INDUKSI LINIER SEKUNDER LEMPENG	93
Oleh : Suroso	
KONSTRUKSI MUTAN-MUTAN PROTEIN DISULFIDA ISOMERASE RAGI YANG TIDAK MENGANDUNG DIMAIN b MENGGUNAKAN PCR DAN KARAKTERISASINYA	105
Oleh : Zufahair, Muliawati Sindumerta dan Dessy Natalia	
EKSTRAKSI CAIR-CAIR DARI NATRIUM MENGGUNAKAN 25,26,27,28-TETRAKARBOKSI-5,11,17,23-TETRA-TERT-BUTILKALIKS[4]ARENA	115
Oleh : Armi Wulanawati dan Endang Asijati	

EKSTRAKSI CAIR-CAIR DARI NATRIUM MENGGUNAKAN 25,26,27,28-TETRAKARBOKSI-5,11,17,23-TETRA-TERT- BUTILKALIKS[4]ARENA

Oleh :
Armi Wulanawati *) dan Endang Asijati **)

ABSTRAK

Senyawa 25,26,27,28-tetrakarboksi-5,11,17,23-tetra-tert-butylkaliks[4]arena, LH_4 , adalah ligan makrosiklik yang memiliki empat gugus karboksilat dan ukuran rongga yang sesuai dengan jari-jari kation. Hal ini dimanfaatkan untuk membentuk kompleks dengan ion logam secara selektif melalui pertukaran ion, ikatan koordinasi, dan efek rongga.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan gugus karboksilat dalam ligan LH_4 pada ekstraksi kompleks $Na-LH_4$ terhadap efisiensi ekstraksi dibandingkan dengan kompleks Na^+ dengan ligan 25,27-dikarboksi-26,28-dimetoksi-5,11,17,23-tetra-tert-butylkaliks[4]arena, LH_2 , yang hanya memiliki dua gugus karboksilat.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan membandingkan persen ekstraksi kompleks $Na-LH_2$ terhadap persen ekstraksi kompleks $Na-LH_4$, efisiensi ekstraksi meningkat dengan bertambahnya gugus karboksilat yang dimiliki suatu ligan.

Kata Kunci : ekstraksi pelarut, kaliksarena

ABSTRACT

Compound of 25,26,27,28-tetracarboxy-5,11,17,23-tetra-tert-butylcalix[4]arene, LH_4 , is macrocyclic ligand which has four carboxylic groups and its cavity size congruent with cation radius. This was being used for composed complex by metal ion with selective ways pass through ion exchange, coordination bond and cavity effect.

The aim of research was detected influence addition carboxylic groups in calix[4]arene ligand on extraction $Na-LH_4$ complex toward extraction efficiency was compared by Na^+ complex with LH_2 ligand which only has two carboxylic groups.

*) Staf Pengajar Program Sarjana MIPA UNSOED Purwokerto

***) Staf Pengajar Fakultas MIPA UI Depok

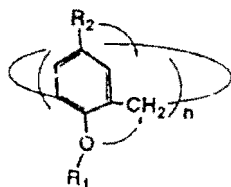
The result of experiment indicated that by means of compare extraction percentage Na-LH₂ complex toward extraction percentage of Na-LH₁ complex, extraction efficiency increased with carboxylic groups addition what be had by a ligand.

Keywords: solvent extraction, calixarene

PENDAHULUAN

Natrium merupakan unsur yang paling banyak ditemukan di alam. Unsur ini dapat dipisahkan dari bentuk persenyawaannya dengan berbagai cara, yang salah satunya, yaitu ekstraksi pelarut melalui mekanisme pengompleksan dengan suatu ekstraktan atau ligan tertentu. Telah diketahui bahwa ligan jenis makrosiklik dapat meningkatkan efisiensi selektivitas pemisahan ion-ion logam. Ligan makrosiklik yang banyak dipakai antara lain adalah dari golongan krown-eter, speran, kriptan, siklopana, siklodekstrin, dan kaliksarena (Lindoy *et al.*, 1990). Ligan-ligan ini bersifat netral dan dapat membentuk kompleks yang relatif stabil serta terbukti menunjukkan selektivitas terhadap ion-ion logam alkali, alkali tanah, lantanida, dan aktinida (Lindoy *et al.*, 1990).

Kaliksarena adalah ligan atau senyawa makrosiklik yang konformasi dan sifat kimianya memungkinkannya dapat berperan sebagai senyawa "host". Di dalam larutan, konformasi yang terbentuk bergantung pada rongga gugus fungsi bawah, ukuran kation atau logam serta kepolaran pelarut (Ikeda *et al.*, 1997). Kaliksarena memiliki dua gugus fungsi yang dapat digunakan untuk berinteraksi dengan senyawa atau ion lain, yaitu gugus fungsi atas dan gugus fungsi bawah. ~~Gugus fungsi bawah lebih efektif dalam kompleksasi ekstraksi dan transportasi kation-kation logam.~~ Gugus fungsi bawah kaliksarena seperti ester, amida dan keton sudah terbukti menunjukkan keselektifan terhadap ion logam alkali dan alkali tanah dalam ekstraksi (Soedarsono *et al.*, 1993). Kaliksarena ini dibentuk dari unit-unit fenol dan metilen.



Gambar 1. Dua bentuk yang berbeda dari inversi unit fenil

Soedarsono *et al.* (1993) melaporkan bahwa 25,27-dikarboksi-26,28-dimetoksi-5,11,17,23-tetra-tert-butilkaliks[4]arena, LH₂, menunjukkan ekstrabilitas terhadap natrium dan kalium melalui mekanisme pembentukan kompleks LHM. Selain itu, Shinkai *dkk.*, menemukan bahwa perilaku ekstraksi ion-ion logam alkali dan alkali tanah dengan ligan para-tert-oktilkaliks[n]arena (n = 4, 6) berkaitan erat dengan ukuran rongga ligan siklik, dan ligan tetramer lebih selektif mengekstraksi ion-ion natrium dibandingkan dengan ion logam lain yang ukurannya lebih besar (Kakoi *et al.*, 1998).

Untuk mengekstraksi ion logam natrium, pada penelitian ini, digunakan senyawa 25,26,27,28-tetrakarboksi-5,11,17,23-tetra-tert-butilkaliks[4]arena, LH₄. Senyawa yang memiliki empat gugus karboksilat tersebut, diharapkan dapat lebih meningkatkan efisiensi ekstraksi ion logam dibandingkan senyawa LH₂ yang hanya memiliki dua gugus karboksilat. Dengan demikian, penelitian ini bertujuan untuk menunjukkan pengaruh penambahan gugus karboksilat terhadap efisiensi ekstraksi ion logam natrium.

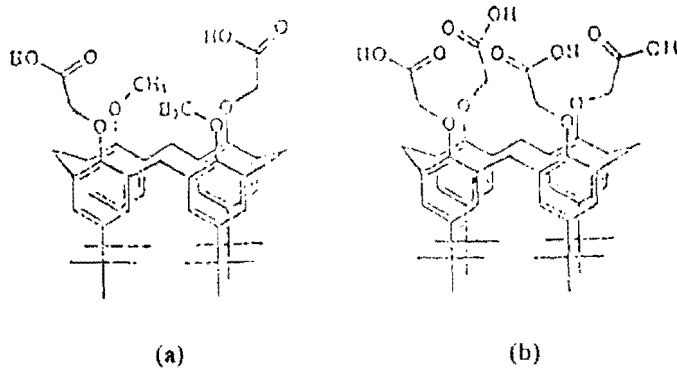
METODE PENELITIAN

Ekstraksi dilakukan dengan pengadukan secara magnetik sejumlah volume yang sama (50 ml) larutan fase organik (LH₄) 5,00x10⁻⁵ M dan fasa air (NaCl) 5,00x10⁻³ M selama kurang lebih 20 menit. Prosedur ekstraksi diawali pada pH sekitar 2,00 dengan menambahkan larutan HCl. Setelah ekstraksi pertama, pengaturan pH untuk ekstraksi selanjutnya, diperoleh dengan menambahkan larutan NaOH/HCl agar tidak terjadi interaksi ion lain. Pengambilan sampel di kedua fasa tersebut dilakukan secara kontinyu dengan volume yang sama (2 ml). Konsentrasi ion logam natrium dalam fasa organik ditentukan setelah *stripping* dengan sejumlah volume HCl 0,10 ml (5 ml) selama kurang lebih 20 menit pula. Konsentrasi Na⁺ dalam fasa air dan fasa organik ditentukan dengan spektrofotometer serapan atom flame, AAS-flame. Kemudian sampel diasamkan dengan HNO₃ 0,10 M sebelum diukur konsentrasi ion logamnya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

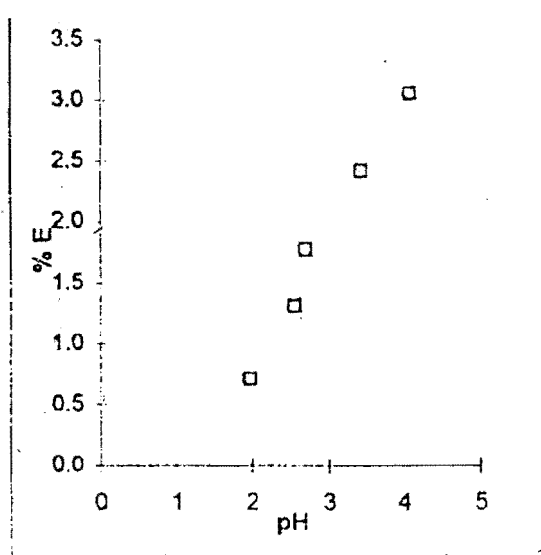
Kaliks[*n*]arena sebagai salah satu ligan makrosiklik, seperti halnya krown-eter, diketahui merupakan ligan polidentat yang mengandung atom donor oksigen dalam struktur cincinnya dan mempunyai sifat menjerat kation (ion logam) ke dalam rongganya. Pembentukan kompleks melalui pengikatan kation dalam rongga tersebut disebabkan oleh interaksi ion dipol antara kation dengan muatan negatif atom donor oksigen yang tersusun teratur di dalam cincin polieternya. Dengan demikian, pada ekstraksi pengompleksan melalui efek rongga, pembentukan kompleks dan kestabilan kompleks dipengaruhi oleh ukuran relatif diameter rongga senyawa ligan dan diameter kation. Bila diameter kation lebih kecil daripada ukuran senyawa ligan, maka kompleks yang terbentuk menjadi lebih stabil karena kation berada pada jarak yang lebih dekat dengan atom donor ligan (Juniar, 1997). Selain itu, pembentukan dan kestabilan kompleks tersebut dipengaruhi pula oleh muatan kation serta jenis atom donor yang ada dalam senyawa ligan. Ekstraksi pengompleksan melalui pertukaran ion yang diikuti dengan ikatan koordinasi pada proses ekstraksi logam alkali dan lantanida menggunakan senyawa 25,27-dikarboksi-26,28-dimetoksi-5,11,17,23-tetra-tert-butilkaliks[4]arena, LH₂ (Gambar 2a), Soedarsono *et al.* (1993 dan 1996).

Dari uraian di atas, dapat disimpulkan bahwa ekstraksi pengompleksan ion-ion logam dengan ligan makrosiklik dapat berlangsung melalui efek rongga, pertukaran ion, dan ikatan koordinasi. Selanjutnya, dalam ekstraksi pengompleksan LH₄ (Gambar 2b) dengan ion logam natrium, selain pertukaran ion dan ikatan koordinasi, diharapkan adanya peran dari efek rongga, seperti yang terjadi pada kompleks Na-LH₃. Hal ini dimaksudkan untuk dapat melihat pengaruh gugus karboksilat terhadap efisiensi ekstraksi, dan kemungkinan adanya spesi kompleks yang terbentuk.



Gambar 2. Struktur molekul (a) LH_2 , (b) LH_1 ,

Dari hasil penelitian, efisiensi ekstraksi meningkat dengan bertambahnya pH (Gambar 3). Persen ekstraksi (%E) tertinggi dicapai sekitar 3,05%, pada pH sekitar 4,10.



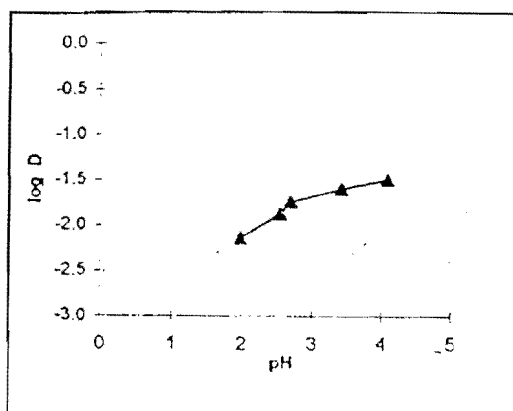
Gambar 3. Pengaruh pH terhadap %E kompleks $Na-LH_1$
 $[Na^+] = 5,00 \times 10^{-3} M$

Hasil ini menunjukkan bahwa konsentrasi ion logam yang terekstrak ke fasa organik sangat rendah. Walaupun demikian, %E yang diperoleh ini jauh lebih besar dibandingkan yang terjadi pada kompleks Na-LH₂, yaitu sekitar 0,1%. Selain itu, konsentrasi ini juga lebih besar daripada konsentrasi ligan awal. Ini berarti bahwa ion logam natrium dalam fasa organik selain ada dalam bentuk kompleks juga dalam bentuk senyawa lain. Gejala yang sama juga diamati oleh Suprihatin (2001) pada LH₃ dan Hamami (2001) pada LH₆. Pengukuran konsentrasi ion Cl⁻ dengan LH₈ di fasa organik, menunjukkan adanya ion Cl⁻ yang cukup besar di fasa tersebut. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa kemungkinan senyawa lain dari ion logam natrium dalam fasa organik tersebut adalah NaCl.

Ditinjau dari besar efisiensi ekstraksi yang diperoleh LH₄ dibandingkan LH₂, dapat disimpulkan bahwa penambahan gugus karboksilat dalam suatu ligan dapat meningkatkan efisiensi ekstraksi kompleks logam. Di samping pH memberikan pengaruh terhadap efisiensi ekstraksi, hubungan antara pH dengan log D dapat digunakan untuk menjelaskan spesiasi kompleks. Harga log D suatu kompleks menggambarkan distribusi relatif suatu kompleks di antara dua fasa. Log D lebih besar daripada nol menunjukkan bahwa spesi tersebut lebih menyukai fasa organik atau terdistribusi lebih banyak di fasa organik dibandingkan di fasa air atau sebaliknya.

Secara umum, pengaruh pH terhadap log D dituliskan dalam bentuk persamaan logaritma, yaitu $\log D = \log K_{cs} + z \text{pH} + p \log [LH_i]_{org}$ dengan nilai z diperoleh melalui percobaan pada berbagai pH dengan konsentrasi ligan dibuat tetap. Pada daerah log D bukan merupakan fungsi dari pH, yaitu daerah log D tidak berubah dengan pH, merupakan daerah pembentukan spesi tunggal. Kemiringan dari log D sebagai fungsi pH menyatakan banyaknya proton yang dilepaskan ligan pada pembentukan kompleks.

Dalam Gambar 4, pada rentang pH 2 - 5, grafik pengaruh pH terhadap log D kompleks Na-LH₄ mempunyai kemiringan sekitar 0,29. Ini menunjukkan bahwa pembentukan kompleks Na-LH₄ lebih didominasi oleh efek rongga daripada efek pertukaran ion.

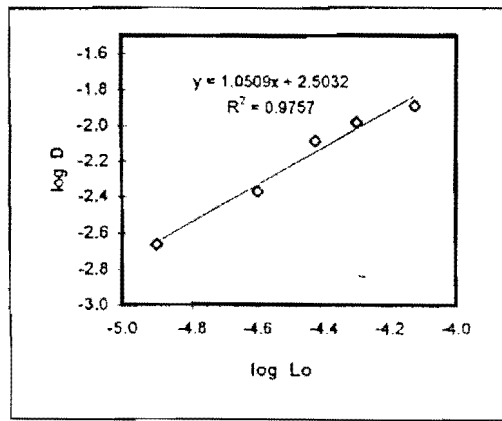


Gambar 4. Pengaruh pH terhadap log D kompleks Na-LH₄,
[Na⁺] = 5,00x10⁻³ M

Untuk dapat mengetahui stoikiometri kompleks yang terbentuk dan pengaruh konsentrasi LH₄ yang digunakan terhadap distribusi kompleks Na⁺ pada ekstraksi kompleks Na-LH₄, maka pada penelitian ini dilakukan pula percobaan pada pH buffer tetap dengan variasi konsentrasi ligan. Efisiensi ekstraksi kompleks Na⁺ dipelajari berdasarkan hubungan antara %E terhadap konsentrasi LH₄ bebas di fasa organik [LH₄]_{org}. Nilai [LH₄]_{org} dianggap sama dengan konsentrasi LH₄ awal, [LH₄]_{org} = [LH₄]_{awal} karena kompleks yang terekstrak sedikit.

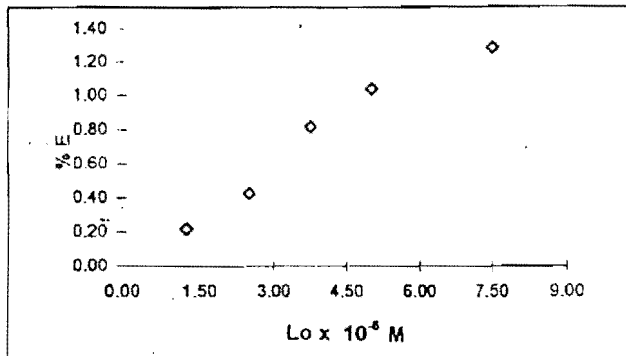
Bila diasumsikan proton dilepaskan oleh ligan pada ekstraksi kompleks Na-LH₄ karena pengikatan kation logam dalam fasa organik, maka persamaan yang menghubungkan antara D dengan [LH₄]_{org} seperti berikut, $\log D = \log K_{eks} + z \text{ pH} + p \log [LH_4]_{org}$, dengan p adalah jumlah mol ligan yang diperlukan pada pembentukan satu mol kompleks. Jumlah mol LH₄ ditentukan berdasarkan hubungan antara log D terhadap [LH₄]_{org} pada pH buffer tetap.

Grafik hubungan antara log D terhadap log [LH₄]_{org} ditunjukkan dalam Gambar 5. Kemiringan grafik yang besarnya sekitar satu menyatakan bahwa jumlah mol ligan yang diperlukan untuk setiap pembentukan satu mol kompleks adalah satu. Dengan demikian, perbandingan M : LH₄ dalam kompleks tersebut adalah 1 : 1.



Gambar 5. Pengaruh $\log [LH_4]_{org}$ terhadap $\log D$ pada kompleks $Na-LH_4$
Media buffer asetat, $pH = 4,00$, $[Na^+] = 5,00 \times 10^{-3} M$

Selanjutnya, pengaruh konsentrasi $[LH_4]_{org}$ terhadap %E kompleks Na^+ (Gambar 6) menunjukkan bahwa efisiensi ekstraksi bertambah dengan meningkatnya konsentrasi LH_4 di fasa organik.



Gambar 6. Pengaruh $[LH_4]_{org}$ terhadap %E pada kompleks $Na-LH_4$
Media buffer asetat, $pH = 4,00$, $[Na^+] = 5,00 \times 10^{-3} M$

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Pada ekstraksi kompleks Na^+ , efisiensi ekstraksi meningkat dengan bertambahnya gugus karboksilat dalam ligan kaliks[4]arena. Proses ekstraksi pengompleksan ion logam natrium ini lebih didominasi oleh efek rongga dibandingkan efek pertukaran ion dan ikatan koordinasi.

B. Saran

Untuk dapat menentukan tetapan kesetimbangan reaksi, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai adanya senyawa NaCl sebagai senyawa lain dari ion natrium dalam fasa organik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Dalam kesempatan ini penulis sampaikan ucapan terima kasih kepada

1. Departemen Pendidikan Nasional melalui Program DUE
 2. Laboratorium Kimia UI
 3. Laboratorium Fisika UI
 4. Laboratorium BPPT Serpong
 5. Semua pihak yang telah membantu
- atas dukungan finansial, materiil dan moril sehingga penelitian dapat diselesaikan.

DAFTAR PUSTAKA

- Hamami. 2001. "Ekstraksi Kompleks Sm, Er dan Yb-37,38,39,40,41,42-Heksakis (Karboksimetoksi)-5,11,17,23,29,35-Heksakis (Tert-Butil) Kaliks[6]arena dalam 1,2 Dikloroetana dan Kloroform". *Tesis Magister Ilmu Kimia*, Pascasarjana, Universitas Indonesia, Jakarta.
- Ikeda, A., dan S. Shinkai. 1997. "Novel Cavity Design Using Calix[n]arene Skeletons : Toward Molecular Recognition and Metal Binding". *Chem. Rev.* 97, 1713-1734.

- Juniar, A. 1997. "Mekanisme dan Kestabilan Kompleks (ML)_x pada Ekstraksi Pelarut (M = Sm (III), Yb (III); L = kriptan[2.1.1], [2.2.2B]; x = klorida, pikrat dan asetat". *Tesis Magister Ilmu Kimia*, Pascasarjana, Universitas Indonesia, Jakarta.
- Kakoi, T., T. Toh, F. Kubota, M. Goto, S. Shinkai, dan F. Nakashio. 1998. "Liquid-liquid Extraction of Metal Ions with a Cyclic Ligand Calixarene Carboxyl Derivative". *Anal. Chem.* 14, 501-506.
- Lindoy, L. F. 1990. *The Chemistry of Macrocyclic Ligan Complexes*. 1st ed., Cambridge University Press, Sydney.
- Soedarsono, J.W., M. Burgard, Z. Asfari, dan J. Vicens. 1993. "Liquid-liquid Extraction of Sodium and Potassium Using 25,27-Dicarboxy-26,28-Dimethoxy-5,11,17,23-Tetra-tert-Butylcalix[4]arene". *New. J. Chem.* 17, 601-605.
- Soedarsono, J.W., A. Hagege, M. Burgard, Z. Mari, J. Vicens. 1996. "Liquid-liquid Extraction of Rare Earth Metals Using 25,27-Dicarboxy-26,28-Dimethoxy-5,11,17,23-Tetra-tert-Butylcalix[4]arene". *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100, 477-481.
- Suprihatin, T. 2001. "Ekstraksi Pengompleksan Logam Tanah Jarang Menggunakan Kaliks[8]arena dalam Kloroform". *Tesis Magister Sains Ilmu Kimia*, PPs-UI, Depok.