

TRANSPORT OF Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , AND Ag^+ IONS THROUGH BULK LIQUID MEMBRANE CONTAINING *p*-tert-BUTYLCALIX[4]ARENE –TETRACARBOXYLIC ACID AS ION CARRIER

Transpor Ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ Melalui Membran Cair Ruah yang Mengandung Asam *p*-t-Butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat sebagai Pengemban Ion

Maming^{1,*}, Jumina², Dwi Siswanta², and Hardjono Sastrohamidjojo²

¹ Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Science, Hasanuddin University, Jl. Perintis Kemerdekaan KM.10 Makassar Indonesia

² Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Science, Gajah Mada University, Sekip Utara, Yogyakarta, Indonesia

Received 9 February 2007; Accepted 29 March 2007

ABSTRACT

The research on transport of Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Ag^+ through bulk liquid membrane using *p*-tert-butylcalix[4]arene-tetracarboxylic acid as ions carrier has been conducted. The aims of this research were to determine optimum condition, efficiency, and selectivity of transport of the ions carriers to those ions. Both optimum condition and efficiency of transport were obtained by determination of transported ions concentration with pH variation of source phase, ionic carrier concentration, nature of stripping agent in target phase, and transport time. The transport selectivity of ions carrier was obtained from experiments of equimolar mixture ions transport competition. Amount of Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Ag^+ transported across liquid membrane were about 6, 80, 84 and 87 % respectively after being transported for 48 h. The ion carrier was selective for both Pb^{2+} ion (separation factors are 9.6 for Ag^+ ion, 1.9 for Cd^{2+} ion and infinite for Cr^{3+} ion) and Ag^+ ion (separation factors are 1.8 for Cd^{2+} and infinite for both Pb^{2+} and Cr^{3+} ions). This system represents a proton-coupled transport with flow of protons in the opposite direction.

Keywords: transport, *p*-tert-butylcalix[4]arene-tetracarboxylic acid, efficiency, selectivity, bulk liquid membrane, heavy metals,

PENDAHULUAN

Teknik pemisahan dalam pengolahan limbah cair industri yang mengandung ion logam berat semakin penting karena peningkatan masalah perlindungan lingkungan. Pada umumnya, pengolahan limbah cair industri yang mengandung ion logam berat melibatkan pengendapan sebagai hidroksida, garam basa atau sulfida, sehingga untuk limbah dengan konsentrasi ion logam terlarut rendah teknik ini kurang efektif lagi [1]. Berkaitan dengan masalah ini, diperlukan metode pengolahan limbah logam berat yang efektif, terutama apabila konsentrasinya dalam limbah rendah.

Transpor membran cair merupakan salah satu metode pemisahan yang dapat dikembangkan untuk tujuan pengolahan limbah cair yang mengandung ion logam berat. Metode ini memiliki kelebihan, seperti dapat diterapkan walaupun konsentrasi ion logam terlarut rendah, proses berlangsung secara sinambung, menggunakan sedikit pelarut organik [2]. Dalam pemisahan ini, ion logam tertranspor dari fasa sumber ke fasa target yang difasilitasi oleh molekul pengemban ion dalam membran. Sifat pengemban ion ini sangat menentukan efisiensi dan selektivitas transpor ion logam. Oleh karena itu, akhir-akhir ini penelitian transpor

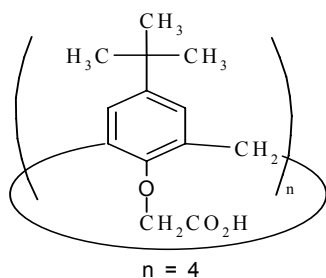
membran cair banyak berfokus pada penggunaan berbagai senyawa organik sebagai pengemban ion [3-9].

Kaliks[n]arena merupakan senyawa makrosiklik yang potensial sebagai pengemban ion logam dalam transpor membran cair karena strukturnya menyerupai keranjang sehingga dapat berperan sebagai molekul inang, pada umumnya larut dalam pelarut organik, memiliki gugus fungsi dan ukuran cincin bervariasi [10-11]. Efisiensi dan selektivitas kaliks[n]arena sebagai pengemban ion logam tergantung pada sifat gugus fungsi, ukuran cincin (n) dan konformasi serta sifat sistem [12]. Kaliks[n]arena dengan gugus karboksilat diketahui merupakan ekstrakstan yang efisien terhadap ion logam alkali, alkali tanah, tanah jarang dan beberapa ion logam berat pada ekstraksi cair-cair [13-15], namun sebagai pengemban ion logam berat dalam transpor membran cair ruah belum pernah dilaporkan.

Dalam tulisan ini dilaporkan hasil penelitian mengenai pemisahan ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ dengan transpor membran cair ruah yang menggunakan asam *p*-t-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat sebagai pengemban ion (Gambar 1). Masalah yang dibahas adalah pengaruh pH fasa

* Corresponding author.

Email address : maming_gfr@yahoo.com



Gambar 1. Struktur molekul asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat

sumber, konsentrasi pengemban ion di fasa membran, senyawa pendekompleksasi di fasa target dan waktu terhadap efisiensi dan selektivitas transpor Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ .

METODE PENELITIAN

Bahan

Senyawa *p-t*-butilfenol, etilkloroasetat, HCHO, CHCl_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , HNO_3 , HCl, H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dan bahan lainnya yang diperlukan dalam sintesis asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat. Semua bahan kimia yang digunakan terdiri dari produk Merck dan Aldrich tanpa pemurnian lebih lanjut.

Alat

Spektrometer IR (Shimadzu seri FTIR-8201PC), $^1\text{H-NMR}$ (Jeol seri JNM-MY60), spektrofotometer serapan atom (Perkin Elmer 3110), pH-meter-Orion, sel transpor pipa gelas berbentuk U ($\phi_{\text{dalam}} = 1,25$ cm, volume 30 mL), pengaduk magnet 1 cm, timbangan analitik dan alat refluksasi.

Prosedur Kerja

Sintesis Asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat (3)

Asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat disintesis sesuai prosedur Ohto *et al.* [14] dan Miller *et al.* [16] dari bahan dasar *p-t*-butilkaliks[4]arena yang disintesis sesuai prosedur Gutsche *et al.* [17].

Sintesis *p-t*-butilkaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetrakis(*t*-butil)-25,26,27,28-tetrakis(hidroksi)kaliks[4]arena (1).

Campuran 10 g (66,6 mmol) *p-t*-butilfenol, 6,2 mL HCHO 37 % (83,0 mmol), dan 0,12 g (3,0 mmol) NaOH dalam 0,3 mL air dimasukkan dalam erlenmeyer 500 mL. Campuran diaduk, kemudian dipanaskan pada 100-120 °C hingga memadat. Padatan (precursor) dihaluskan lalu dimasukkan ke dalam labu leher tiga

250 mL dan ditambahkan 100 mL bifenil eter, dipanaskan pada 110-120 °C dan dialiri gas nitrogen. Setelah padatan terbentuk, labu di lengkapi dengan pendingin bola dan dipanaskan hingga 150-160 °C (15 menit), selanjutnya direfluks selama 3 jam di bawah aliran gas nitrogen, lalu didinginkan. Produk diendapkan dengan penambahan 150 mL etil asetat, diaduk lalu didiamkan 30 menit. Padatan disaring dan dicuci berturut-turut dengan etilasetat, asam asetat, air dan aseton hingga diperoleh senyawa 1 (rendamen 50 %): titik leleh 344 °C; IR (KBr), 3174,6 (OH); 3028,0 (H-C tak jenuh); 1604,7 dan 1481,2 (aromatik); 2958,6, 2904,6, dan 2869,9 (H-C jenuh); 1450,0 (-CH₂-; 1392,5 (-CH₃); 1242,1 (O-C aromatik).

Sintesis 5,11,17,23-tetrakis(*t*-butil)-25,26,27,28-tetrakis(etoksi-karbonilmetoksi)kaliks[4]arena (2).

Pada kondisi atmosfer nitrogen, 250 mL aseton kering ditambahkan 6,9 g (0,01 mol) senyawa 1, 11,5 g (0,094 mol) etil-2-kloroasetat, 14,2 g NaI (0,094 mol), dan 17,3 g K_2CO_3 (0,13 mol). Campuran direfluks selama 28 jam. Setelah didinginkan, disaring dan pelarutnya dievaporasi. Residu dilarutkan dalam CHCl_3 , kemudian dicuci dengan HCl 1 M lalu dengan larutan jenuh NaCl. Setelah dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrus, pelarut dievaporasi kemudian direkristalisasi dari etanol. Senyawa 2 yang diperoleh berupa padatan putih (rendamen 70 %): titik leleh 123 - 125 °C; IR (KBr), 3174,6 (OH); 3028,0 (H-C tak jenuh); 1604,7 dan 1481,2 (aromatik); 2958,6, 2904,6, dan 2869,9 (H-C jenuh); 1450,0 (-CH₂-; 1392,5 (-CH₃); 1242,1 (O-C aromatik); H-NMR (60 MHz), 6,9 (H-aromatik); 4,74 (-CH₂-CO₂); 3,4 dan 4,8 (Ar-CH₂-Ar); 4,3 (-CH₂CH₃); 1,2 (-CH₂CH₃); 1,1 (C(CH₃)₃).

Sintesis asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat atau 5,11,17,23-tetrakis(*t*-butil)-25,26,27,28-tetrakis(karboksimetoksi)kaliks[4]arena (3).

Senyawa 2 sebanyak 2,0 g dimasukkan ke dalam labu leher tiga 250 mL yang dilengkapi dengan pendingin bola, selanjutnya ditambah dengan larutan 0,5 g KOH dalam 100 mL etanol 95 % dan direfluks selama 24 jam. Setelah didinginkan, larutan diasamkan dengan HCl 1 M. Endapan yang terbentuk disaring, dicuci dengan asam dan air, kemudian dikeringkan dalam desikator. Padatan putih senyawa 3 yang diperoleh selanjutnya direkristalisasi dari etanol (rendemen 68 %): titik leleh 292 - 293 °C; IR (KBr), 3402,2 (OH); 1747,4 (C=O); 3000 > dan 1604,7 (aromatik); 1481,2 (metilen); 1392,5 (metil); 2962,5 dan 2869,9 (H-C jenuh); H-NMR (60 MHz), 6,9 (H-aromatik); 5,2 (-CH₂-CO₂); 4,6 (Ar-CH₂-Ar); 1,1 (C(CH₃)₃).

Pembuatan larutan

Sebagai membran cair adalah kloroform. Konsentrasi asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarbox-

silat ($R(\text{CO}_2\text{H})_4$) dalam membran adalah $1,0 - 4,0 \times 10^{-4}$ M. Larutan induk 100 ppm ion logam dibuat dengan cara melarutkan garam nitrat logam tersebut dalam akuades. Larutan kerja ion logam $1,0 \times 10^{-4}$ M sebagai fasa sumber dibuat dari stok larutan induk dengan cara pengenceran. Keasaman fasa sumber (pH sekitar 1,0 sampai 5,5) diatur menggunakan larutan HNO_3 . Fasa target 0,1, 1,0, 2,0 dan 3,0 M dibuat dengan mengencerkan larutan HNO_3 , HCl dan H_2SO_4 pekat, sedangkan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,005, 0,01, 0,05, dan 0,100 M dibuat dengan cara melarutkan garam $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dalam akuades.

Proses transpor

Fasa membran sebanyak 6 mL dimasukkan ke dalam sel transpor yang sebelumnya sudah dimasukkan pengaduk magnet, kemudian 5 mL fasa sumber dimasukkan ke salah satu ujung sel serta 5 mL fasa target (HNO_3 0,1 M) pada ujung yang lain. Sistem diaduk pada kecepatan 150 rpm. Setelah proses transpor selesai, konsentrasi ion logam dalam fasa sumber dan target dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom. Cara yang sama dilakukan untuk percobaan transpor dengan variasi pH fasa sumber, konsentrasi pengemban ion dan senyawa pendekompleksasi di fasa target. Percobaan kompetisi ion untuk menentukan selektivitas transpor dilakukan terhadap campuran Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ (masing-masing $4,0 \times 10^{-5}$ M) pada kondisi optimum transpor ion tunggal. Semua proses transpor berlangsung pada temperatur 29-30 °C.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Transpor ion logam dapat dianalisis berdasarkan persentase ion logam tertranspor (%M) [18-19], fraksi mol tertranspor, x [9] dan fluks ion, F [20-21]. Dalam tulisan ini digunakan %M untuk menjelaskan pengaruh pH fasa sumber, konsentrasi pengemban ion di fasa membran, senyawa pendekompleksasi di fasa target dan waktu terhadap efisiensi dan selektivitas transpor ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ . Persentase ion logam di fasa sumber atau target (%M) dihitung menggunakan persamaan berikut, dengan V , $[M]$ dan $[M]_0$ masing-masing adalah volume (fasa sumber atau target), konsentrasi ion logam (fasa sumber atau target) setelah proses transpor dan konsentrasi awal ion logam di fasa sumber.

$$\%M = \frac{V[M]}{V[M]_0} \times 100$$

Konsentrasi ion logam di fasa membran adalah selisih antara konsentrasi awal ion logam di fasa sumber dengan yang tertranspor ke fasa target dan yang tersisa di fasa sumber.

Selektivitas transpor ion logam tertentu (M_1) terhadap ion logam lain (M_2) (β_{M_1/M_2}) ditentukan berdasarkan perbandingan % M_1 dengan % M_2 hasil percobaan transpor kompetisi ion.

$$\beta_{M_1/M_2} = \frac{\%M_1}{\%M_2}$$

Pengaruh pH fasa sumber

Gambar 2 menunjukkan bahwa transpor Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ dengan pengemban ion $R(\text{CO}_2\text{H})_4$ dipengaruhi oleh pH fasa sumber. Ion Cd^{2+} dan Pb^{2+} tertranspor optimum pada pH sekitar 4,5, sedangkan ion Cr^{3+} dan Ag^+ masing-masing pada pH sekitar 5,0 dan 5,5. Ion Cd^{2+} dan Pb^{2+} tertranspor lebih efektif (30 %) dibandingkan Ag^+ (3 %) dan Cr^{3+} (0 %). Ion Ag^+ hanya sedikit yang tertranspor namun dapat terekstrak dengan baik (65 %). Pada kondisi ini, HNO_3 0,1 M di fasa target tidak efektif mendekompleksasi $\text{MR}(\text{CO}_2\text{H})_4$ (M adalah Cr^{3+} atau Ag^+).

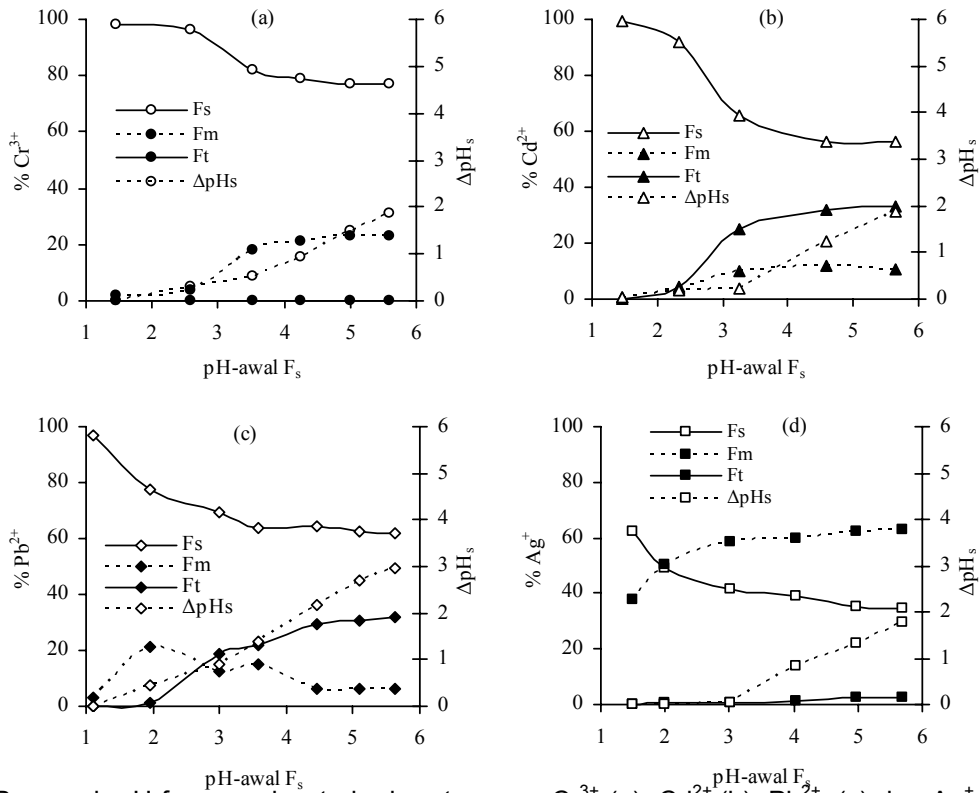
Pada proses transpor atau ekstraksi suatu ion logam dengan pengemban ion tipe asam melibatkan reaksi pertukaran ion sehingga terjadi penurunan pH di fasa sumber/air [20,23,13]. Seperti halnya pada transpor Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ dengan pengemban ion $R(\text{CO}_2\text{H})_4$ terjadi penurunan pH di fasa sumber (ΔpH_s) yang signifikan setelah proses transpor selama 24 jam (Gambar 2), Penurunan pH di fasa ini disebabkan oleh mekanisme transpor-pasangan proton dan/atau reaksi pertukaran ion. Arah aliran proton dalam mekanisme ini berlawanan dengan aliran kation logam [22].

Keasaman optimum fasa sumber transpor Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ oleh $R(\text{CO}_2\text{H})_4$ tercantum dalam Tabel 1. Pada pH optimum ini, fraksi spesi ion logam dan pengemban ion yang dapat membentuk kompleks stabil paling tinggi sehingga jumlah ion logam yang dapat tertranspor juga lebih banyak.

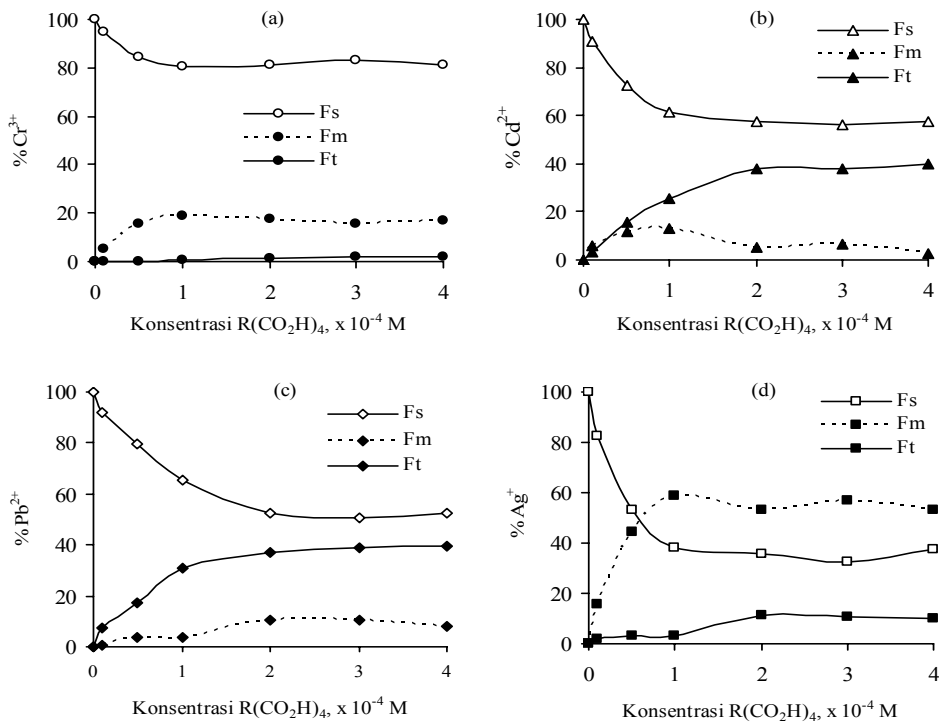
Tabel 1. Keasaman optimum fasa sumber dan jumlah ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ di fasa sumber dan target setelah proses transpor

Ion logam	pH-optimum	Jumlah ion logam, %	
		Fasa sumber	Fasa target
Cr^{3+}	5,0	76	0,0
Cd^{2+}	4,5	56	32
Pb^{2+}	4,5	62	30
Ag^+	5,5	35	3

Kondisi percobaan: konsentrasi ion logam dan pengemban ion $\sim 1,0 \times 10^{-4}$ M; fasa target HNO_3 0,1 M; volume fasa sumber, membran dan target masing-masing adalah 5, 6 dan 5 mL; kecepatan pengadukan 150 rpm selama 24 jam; temperatur 29 – 30 °C.



Gambar 2. Pengaruh pH fasa sumber terhadap transpor Cr³⁺ (a), Cd²⁺ (b), Pb²⁺ (c) dan Ag⁺ (d) oleh R(CO₂H)₄. Konsentrasi R(CO₂H)₄ 1,0 x 10⁻⁴ M dalam membran, ion logam ~1,0 x 10⁻⁴ M, kecepatan pengadukan adalah 150 rpm selama pengadukan 24 jam, fasa target = HNO₃ 0,1 M, volume fasa sumber (F_s), fasa membran (F_m) dan fasa target (F_t) masing-masing adalah 5, 6 dan 5 mL; ΔpH_s adalah penurunan pH fasa sumber; temperatur 29 – 30 °C.



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi R(CO₂H)₄ dalam membran kloroform pada transpor ion Cr³⁺ (a), Cd²⁺ (b), Pb²⁺ (c) dan Ag⁺ (d). pH fasa sumber adalah pH optimum transpor masing-masing ion logam; konsentrasi ion logam ~1,0 x 10⁻⁴ M; kecepatan pengadukan 150 rpm selama 24 jam; fasa target HNO₃ 0,1 M; volume fasa sumber (F_s), fasa membran (F_m) dan fasa target (F_t) masing-masing 5, 6 dan 5 mL; temperatur 29 – 30 °C.

Tabel 2. Pengaruh konsentrasi HNO₃ di fasa target pada transpor ion Cr³⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ dan Ag⁺

[HNO ₃] _t M	Jumlah ion logam di fasa target, %				Jumlah ion logam di fasa sumber, %			
	Cr	Cd	Pb	Ag	Cr	Cd	Pb	Ag
0,1	1,1	32,3	26,2	1,5	75,8	51,7	52,2	54,6
1	0,8	10,0	36,1	2,7	85,5	89,2	40,2	38,5
2	0,0	7,1	30,3	4,2	89,7	91,4	46,5	57,4
3	0,0	5,2	33,8	7,8	96,8	89,9	50,8	37,4

Tabel 3. Pengaruh konsentrasi HCl di fasa target pada transpor ion Cr³⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ dan Ag⁺

[HCl] _t M	Jumlah ion logam di fasa target, %				jumlah ion logam di fasa sumber, %			
	Cr	Cd	Pb	Ag	Cr	Cd	Pb	Ag
0,1	0,0	30,9	48,4	3,6	82,3	57,3	43,2	40,5
1	0,0	16,2	66,4	8,3	87,7	59,9	23,0	38,3
2	0,0	13,7	52,5	13,2	90,6	61,3	38,7	30,9
3	0,0	4,7	21,0	25,3	88,8	83,2	43,2	28,2

Tabel 4. Pengaruh konsentrasi H₂SO₄ di fasa target pada transpor ion Cr³⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ dan Ag⁺

[H ₂ SO ₄] M	Jumlah ion logam di fasa target, %				Jumlah ion logam di fasa sumber, %			
	Cr	Cd	Pb	Ag	Cr	Cd	Pb	Ag
0,1	0,0	36,5	39,5	5,3	84,3	55,9	32,2	29,3
1	0,0	52,6	55,4	6,5	87,7	47,1	28,6	26,7
2	0,0	48,7	48,7	7,2	88,9	50,3	20,7	25,1
3	0,0	44,5	66,6	7,5	90,2	50,5	17,7	27,1

Tabel 5. Pengaruh konsentrasi Na₂S₂O₃ di fasa target pada transpor ion Ag⁺

[Na ₂ S ₂ O ₃] M	Jumlah ion Ag ⁺ di fasa target, %	Jumlah ion Ag ⁺ di fasa sumber, %
0,005	20,8	13,1
0,010	38,9	24,5
0,050	61,1	24,2
0,100	21,8	28,2

Kondisi percobaan (Tabel 2, Tabel 3, Tabel 4 dan Tabel 5): konsentrasi ion logam ~1,0 x 10⁻⁴ M; pengemban ion R(CO₂H)₄ dalam membran kloroform 2,0 x 10⁻⁴ M; pH fasa sumber 5,0; waktu transpor 24 jam; kecepatan pengadukan 150 rpm; volume fasa sumber, target dan membran masing-masing 5, 5 dan 6 mL; temperatur 29 – 30 °C

Pengaruh konsentrasi pengemban ion dalam membran

Gambar 3 menunjukkan bahwa efisiensi transpor Cr³⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ dan Ag⁺ bertambah dengan peningkatan konsentrasi R(CO₂H)₄ hingga optimum. Konsentrasi optimum R(CO₂H)₄ pada transpor ion Cr³⁺ sekitar 1,0 x 10⁻⁴ M dan pada transpor ion Cd²⁺, Pb²⁺ dan Ag⁺ sekitar 2,0 x 10⁻⁴ M. Setelah konsentrasi optimum ini, efisiensi transpor ion logam cenderung tetap hingga konsentrasi 4,0 x 10⁻⁴ M. Pada konsentrasi pengemban ion rendah, fasa antarmuka sumber-membran belum terjenuhkan oleh pengemban ion sehingga fluks ion logam bertambah dengan peningkatan konsentrasi pengemban ion dan setelah konsentrasi optimum, fasa antarmuka sumber-membran mulai jenuh oleh pengemban ion serta kekentalan membran bertambah sehingga fluks ion logam cenderung tetap dengan peningkatan konsentrasi pengemban ion [24].

Pengaruh senyawa pendekompleksasi di fasa target

Transpor ion logam Cr³⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ dan Ag⁺ sangat dipengaruhi oleh senyawa pendekompleksasi di fasa target (Tabel 2, 3, 4 dan 5). Larutan HNO₃, HCl, dan H₂SO₄ 0,1 hingga 3,0 M tidak efektif sebagai pendekompleksasi kompleks Cr³⁺ sehingga ion ini hanya tertahan di fasa membran. Konsentrasi optimum H₂SO₄>HCl~HNO₃ untuk transpor Cd²⁺ dan Pb²⁺ dan efisiensi transpor cenderung turun setelah konsentrasi optimum. Hal yang berbeda terjadi pada transpor Ag⁺, efisiensi transpor bertambah dengan peningkatan konsentrasi HNO₃, HCl, dan H₂SO₄ hingga 3,0 M. Pada transpor Ag⁺, efisiensi transpor bertambah dengan peningkatan konsentrasi Na₂S₂O₃ hingga 0,05 M dan turun pada konsentrasi 1,0 M.

Ada beberapa faktor yang diperkirakan berkompetisi di fasa target pada proses transpor ion logam Cr³⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ dan Ag⁺. Faktor-faktor itu adalah interaksi asam-basa, reaksi substitusi anion kompleks oleh anion pendekompleksasi di fasa antarmuka membran-target, pengendapan klorida dan sulfat, dan pembentukan kompleks anion dan kelarutannya dalam asam. Pada reaksi substitusi anion kompleks, faktor yang berperan adalah afinitas anion [23]. Efek ini diperkirakan dominan pada terjadinya perbedaan konsentrasi optimum pendekompleksasi dan penurunan efisiensi transpor ion logam dengan peningkatan konsentrasi anion. Sebagai contoh, karena afinitas NO₃⁻ terhadap suatu kation lebih tinggi dibanding Cl⁻ dan SO₄²⁻ maka konsentrasi NO₃⁻ optimum lebih rendah dibanding Cl⁻

dan SO_4^{2-} dan efisiensi transpor ion logam turun dengan peningkatan konsentrasi anion setelah konsentrasi optimum. Efek afinitas ini mendorong terbentuknya spesi $\text{MR}((\text{CO}_2\text{H})_{4-z+y}(\text{CO}_2^-)_{z-y})(\text{NO}_3)_y$ yang cenderung ke fasa membran sehingga dapat menurunkan efisiensi transpor dengan peningkatan konsentrasi anion. Kecenderungan ini sesuai dengan perbedaan afinitas anion terhadap kation, yaitu $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ [2,23]. Peningkatan efisiensi transpor Ag^+ dengan peningkatan konsentrasi pendekompleksasi tampaknya disebabkan oleh efek pembentukan kompleks anion dengan NO_3^- , Cl^- dan SO_4^{2-} . Ion Ag^+ dapat membentuk kompleks terlarut $\text{Ag}(\text{NO}_3)_n^{(n-1)-}$ atau $\text{Ag}(\text{Cl})_n^{(n-1)-}$ dalam larutan HNO_3 atau HCl pekat [14]. Ion Ag^+ dalam larutan pekat H_2SO_4 diduga juga membentuk kompleks anion.

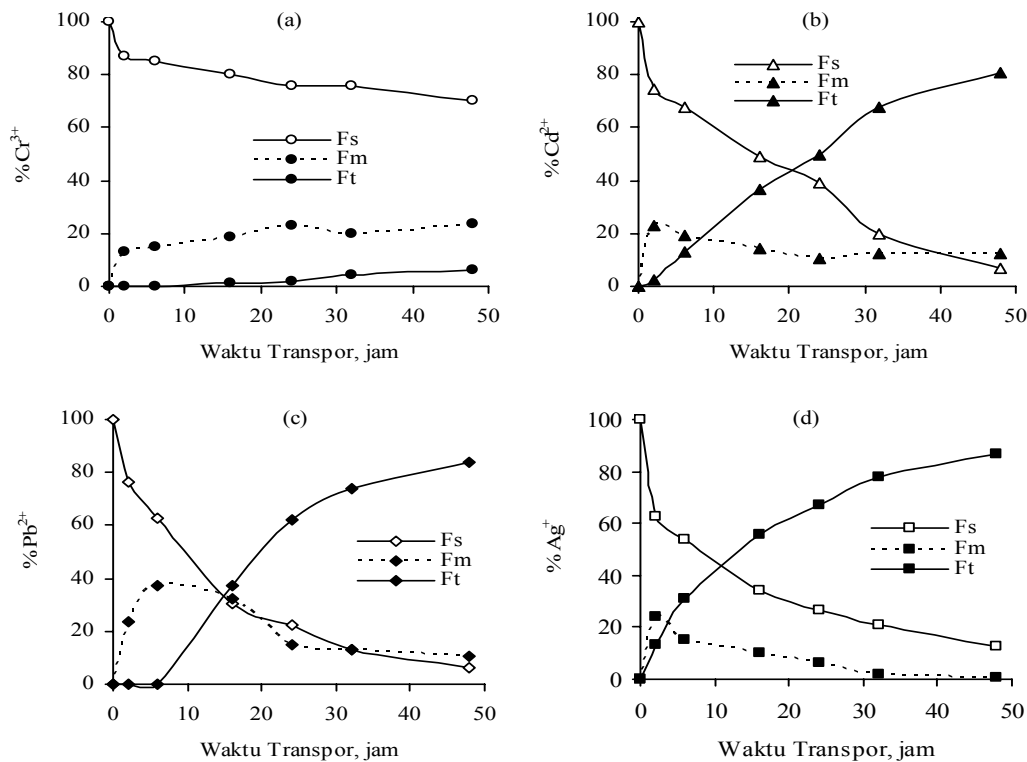
Interaksi asam-basa dalam reaksi dekompleksasi di fasa target tampaknya juga berpengaruh pada efisiensi transpor ion logam. Anion $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sangat efektif sebagai pendekompleksasi kompleks Ag^+ di fasa target dibanding NO_3^- , Cl^- dan SO_4^{2-} . Anion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ termasuk basa lunak sehingga menyukai bersenyawa dengan asam lunak seperti Ag^+ [25]. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ juga diketahui efektif sebagai pendekompleksasi pada transpor Ag^+ [6,18]. Sifat asam Cr^{3+} yang keras dan sifat basa gugus karboksil dari pengemban ion yang juga tergolong keras menyebabkan kompleksnya lebih sulit

didekompleksi oleh semua jenis asam di fasa target. Berbeda dengan ketiga ion logam lainnya yang sifat asamnya relatif lunak sehingga lebih mudah didekompleksi di fasa target.

Kondisi optimum yang meliputi pH fasa sumber, konsentrasi pengemban ion di fasa membran, serta jenis dan konsentrasi pendekompleksasi di fasa target dipakai pada transpor ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ dengan variasi waktu.

Pengaruh waktu transpor

Konsentrasi ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ di fasa sumber berkurang dengan peningkatan waktu transpor dan sebaliknya konsentrasi di fasa target bertambah dengan peningkatan waktu transpor (Gambar 4). Kurva perubahan konsentrasi ion logam ini sesuai dengan kurva kinetika transpor pada umumnya, yaitu konsentrasi ion logam di fasa sumber berkurang secara eksponensial dengan waktu yang disertai dengan peningkatan konsentrasi ion logam di fasa membran mengikuti kurva sigmoidal sementara di fasa target menuju maksimum [9,24,26,27]. Waktu yang diperlukan ion logam untuk sampai ke fasa target melewati membran berkurang sesuai urutan $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ag}^+$, yang ditunjukkan oleh *lag-time* dalam grafik [28].



Gambar 4. Pengaruh waktu terhadap transpor ion Cr^{3+} (a), Cd^{2+} (b), Pb^{2+} (c) dan Ag^+ (d). Transpor pada kondisi optimum masing-masing ion logam meliputi : pH fasa sumber, konsentrasi pengemban iondan, konsentrasi senyawa pendekompleksasi di fasa target; konsentrasi ion logam $\sim 1,0 \times 10^{-4}$ M, kecepatan pengadukan 150 rpm; temperatur 29 - 30 °C; Fs, Fm dan Ft masing-masing adalah fasa sumber, membran dan target.

Tabel 6. Selektivitas pengemban ion $R(\text{CO}_2\text{H})_4$ terhadap ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ pada pemisahan dengan transpor membran cair ruah

Ion Logam	Jumlah ion logam tertranspor, % (β)		
	Kondisi opt. Cd^{2+}	Kondisi opt. Pb^{2+}	Kondisi opt. Ag^+
Cr^{3+}	0,0 (~)	0,0 (~)	0,0 (~)
Cd^{2+}	48,5 (1,5)	37,6 (1,9)	32,8 (1,8)
Pb^{2+}	73,4	71,1	0,0 (~)
Ag^+	31,9 (2,3)	7,4 (9,6)	58,7

Kondisi percobaan : transpor campuran ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ masing-masing $\sim 4,0 \times 10^{-5}$ M pada kondisi optimum transpor ion logam; kecepatan pengadukan 150 rpm; waktu transpor 48 jam; temperatur 29 -30 °C; β dihitung menggunakan persamaan 2.

Jumlah ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ yang tertranspor setelah proses transpor 48 jam masing-masing adalah 6, 80, 84, dan 87 %. Perbedaan laju ini merupakan andil dari kinetika kompleksasi di fasa sumber/dekompleksasi di fasa target dan difusi kompleks yang tampaknya bersesuaian dengan sifat labilitas kompleks kation logam, sifat penataan ulang konformasi dan kepolaran kompleks [23,25]. Perbedaan efisiensi transpor ion logam berhubungan dengan kestabilan dan sifat distribusi kompleks [23,29], tampaknya sesuai dengan sifat masing-masing kation logam (jari-jari, muatan dan keasaman) dan sifat pengemban ion (ukuran cincin dan kebasaaan gugus). Hal yang serupa telah dilaporkan oleh Izatt et al. [30] dan Ye et al. [31] bahwa kaliks[4]arena efektif terhadap ion Na^+ yang jari-jarinya 1,18 Å. Jari-jari Cd^{2+} (0,97 Å), Pb^{2+} (1,19 Å), dan Ag^+ (1,15 Å) lebih mendekati jari-jari Na^+ dibanding Cr^{3+} (0,62 Å) [25].

Selektivitas transpor

Pengemban ion $R(\text{CO}_2\text{H})_4$ selektif terhadap ion Pb^{2+} dan Ag^+ . Ion Pb^{2+} dominan di fasa target menyusul ion Cd^{2+} dan Ag^+ bilamana proses transpor dilakukan pada kondisi optimum Cd^{2+} dan Pb^{2+} , sedangkan ion Cr^{3+} tidak tertranspor. Bilamana proses transpor dilakukan pada kondisi optimum Ag^+ , maka hanya Ag^+ dan Cd^{2+} yang tertranspor. Tampaknya, sifat basa dari Cl^- , SO_4^{2-} dan $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sangat berpengaruh terhadap selektivitas transpor ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ . Ion Cl^- dan SO_4^{2-} termasuk basa keras akan lebih menyukai bersenyawa dengan Pb^{2+} yang kesamannya sedang daripada ion Cd^{2+} dan Ag^+ yang lunak [30]. Lain halnya dengan anion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ yang bersifat basa lunak menyukai bersenyawa dengan ion Ag^+ dan Cd^{2+} yang juga bersifat asam lunak serta lebih menyukai ion Ag^+ dibanding Cd^{2+} karena perbedaan sifat asam keduanya. Selektivitas pengemban ion $R(\text{CO}_2\text{H})_4$ terhadap ion Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ seperti ditunjukkan dalam Tabel 6.

KESIMPULAN

Asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat dapat berperan sebagai pengemban ion pada transpor Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ melalui membran cair ruah kloroform. Efisiensi dan selektivitas transpor dipengaruhi oleh pH fasa sumber, konsentrasi pengemban ion dalam fasa membran, senyawa pendekompleksasi di fasa target, dan waktu transpor. Efisiensi transpor ion Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Ag^+ masing-masing adalah 6, 80, 84 and 87 %. Pengemban ion asam *p-t*-butilkaliks[4]arena-tetrakarboxilat selektif terhadap ion Pb^{2+} ($\beta_{\text{Pb/Cd}} = 1,9$, $\beta_{\text{Pb/Ag}} = 9,6$ dan $\beta_{\text{Pb/Cr}} = \sim$) dan Ag^+ ($\beta_{\text{Ag/Cd}} = 1,8$, $\beta_{\text{Ag/Pb}} = \sim$, $\beta_{\text{Ag/Cr}} = \sim$) dan sangat dipengaruhi oleh jenis senyawa pendekompleksasi di fasa target. Proses transpor Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} dan Ag^+ dengan pengemban ion *p-t*-butilkaliks[4]arenatetra-karboxilat mengikuti mekanisme pasangan-transpor proton yang arah aliran proton berlawanan dengan arah aliran kation logam.

DAFTAR PUSTAKA

- Harrison, R. M., 1997, *Pollution, Causes, Effects and Control*, 3rd Ed., 139 – 143, Springer, Berlin.
- Mulder, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 1 - 6.
- Tayeb, R., Zaghbani, A., Tingry, S., Seta, P. and Dhahbi, M., 2007, *Desalination*, 204, 234 – 240.
- Suyanta, 2003, *Jurnal Penelitian Saintek*, 8, 81 – 94.
- Shamsipur, M., Azimi, G., Mashhadizadeh, M. H., and Madeni, S. S., 2001, *Anal. Sci.*, 17, 491 – 494.
- Shamsipur, M., Kasemi, S. Y., Azimi, G., Madaeni, S. S., Lippolis, V., Garau, A., and Isaia, F., 2003, *Science @ Direct*, 215, 87 – 93.
- Basualto, C., Mardhese, J., Valenzuela, F., and Acosta, A., 2003, *Science @ Direct*, Elsevier, 59, 999-1007.
- Kakoi, T., Goto, M. and Nakashio, F., 1997, *Sep. Sci. and Tech.*, 32, 1415 – 1432.
- Leon, G. and Guzman, M. A., 2004, *Desalination* 162, 211 – 215.
- Perrin, R. and Lamartine, R., 1993, *Pure & Appl. Chem*, Vol. 65, No 7, 1549 - 1559.
- Gutsche, C. D., 1998, *Calixarenes Revised*, The Royal Society of Chemistry (Series Editor : J. Fraser Stoddart, FRS), USA.
- Bohmer, V., 1995, *Angew Chem. Int. Ed. Engl*, 31, 713 – 745.
- Soedarsono, J., Hagege, A., Burgard, M., Asfari, Z., and Vicens, J., 1996, *Ber. Burreisenges Phys. Chem.*, 100, 477 – 481.

14. Ohto, K., Murakami, E., Shinohara, T., Shiratsuchi, K., Inoue, K., and Iwasaki, M., 1997, *Analitica Chimica Acta*, 341, 275 – 283.
15. Maming, 1999, Perilaku Ekstraksi Kompleks Er dan Yb-37,38,39,40,41,42-Heksakis(karboksi-metoksi)-5,11,17,23,29,35-heksakis(*tert*-butil)-kaliks[6]arena dalam 1,2-dikloroetana, *Tesis Magister Sains Kimia*, Pascasarjana Universitas Indonesia, Jakarta.
16. Miller, I., Brown, D., and Schuh, M., 2002, *Internet*, <http://www.chm-.davidson.edu/-projects/che362/2002/ismiller>, diakses pada tanggal 9 Mei 2003.
17. Gutsche, C. D., Dhawan, B., Hyun, N. K., and Muthocrishman, C., 1981, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3782 – 3792.
18. Akhond, M. and Bagheri, M., 2002, *Anal. Sci.*, 18, 1051 – 1054.
19. Abbaspour, A. and Tavakol, F., 1999, *Anal. Sci.*, 15, 1005 – 1008.
20. Basualto, C., Mardhese, J., Valenzuela, F., and Acosta, A., 2003, *Science @ Direct*, Elsevier, 59, 999 – 1007.
21. Walkowiak, W. and Gega, J., 1996, Transition Metal Cation Separation by Organophosphorus Compounds in Liquid Membrane Processes (dalam *Chemical Separation with Liquid Membranes* (Edited by Bartsch, R. A. and Way, J. D.), Acs Symposium Series 642, 181 - 193.
22. Kocherginsky, N. M., 1996, Facilitated Transport of Alkali Metal Cations Through Supported Liquid Membranes with Fatty Acids (dalam *Chemical Separation with Liquid Membranes* (Edited by Bartsch, R. A. and Way, J. D.), Acs Symposium Series 642, 75 – 88.
23. Bartsch R. A. And Way, J. D., 1996, *Chemical Separation with Liquid Membranes*, ACS Symposium Series 642.
24. He, D., Ma, M., and Zhao, Z., 2000, *J. Membrane Sci.*, 169, 53 – 59.
25. Jolly, W. L., 1991, *Modern Inorganic Chemistry*, 2nd ed, 235 – 241, 482 - 493, 592 - 597, McGraw-Hill, Inc., New York, 239.
26. Szpakowska, M., 1994, *J. Membrane Sci.*, 92, 257 – 273.
27. Szpakowka, M. and Nagy, O. B., 1993, *J. Membrane Sci.*, 76, 27 – 28.
28. Crisstoffels, L. A. J., Jong, F., and Reinhoudt, D. N., 1996, Mechanistic Studies of Carrier-Mediated Transport Through Supported liquid Membranes, (dalam *Chemical Separation with Liquid Membranes* (Edited by Bartsch, R. A. and Way, J. D.), Acs Symposium Series 642, 18 – 56.
29. Huheey, J. E., 1978, *Inorganic Chemistry, Priciples Structure and Reactivity*, 2nd Ed., 278-288, 348-390, 489-498, Harper International Edition, New York.
30. 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.
31. Ye, Z. F., Wang, Y. P., Liu, Y. S., Jiang, Z. L., She, X., Zhu, L. G., and Shi, X. F., 1999, *J. Membrane Sci.*, 163, 367 – 372.