



Pemantapan Proses Sintesis Ligan Dibutilditiokarbamat (DBDTK) Sebagai Pengekstrak Logam Gadolinium (Gd) Berdasarkan Desain Eksperimen

Diana Hendrati, Erianti Siska Purnamasari, Syulastri Effendi, Santhy Wyantuti*

Laboratorium Kimia Analisis dan Pemisahan - Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran Jl. Raya Bandung-Sumedang Km. 21 Jatinangor, Sumedang, Jawa Barat 45363

* Corresponding author

E-mail: santhy.wyantuti@unpad.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.14.2.15006.219-235

Received 6 October 2017, Accepted 29 November 2017, Published 03 September 2018

ABSTRAK

Gadolinium (Gd) merupakan salah satu logam tanah jarang, dimana logam tanah jarang dapat diekstrak dari mineral salah satunya mineral monasit. Logam Gd biasanya digunakan sebagai bahan dasar *contrast agent* dalam dunia kesehatan. Ligan dibutilditiokarbamat mampu membentuk senyawa kompleks dengan cara mengikat logam sehingga membentuk khelat yang dapat digunakan untuk ekstraksi. Tujuan dari penelitian ini adalah memantapkan sintesis ligan dibutilditiokarbamat berdasarkan desain eksperimen dan karakterisasi kompleks antara Gd(III) dengan ligan dibutilditiokarbamat hasil sintesis. Penelitian ini diawali dengan pembuatan desain eksperimen untuk sintesis ligan dan ekstraksi Gd(III) dengan ligan, kemudian proses sintesis dan ekstraksi dilakukan sesuai dengan desain eksperimen, hasil sintesis dan ekstraksi dikarakterisasi menggunakan metode spektroskopi serta diuji kelarutannya dalam pelarut organik. Data yang diperoleh menunjukkan bahwa sintesis ligan dibutilditiokarbamat optimal pada suhu 4 °C, perbandingan dibutilamin dan karbondisulfida yaitu 1 : 3 dengan perbandingan mol ammonia terhadap dibutilamin yaitu 1 : 4, sedangkan kondisi optimal untuk ekstraksi Gd(III) dengan ligan yaitu pada pH 6, dengan perbandingan mol Gd(III) dan ligan yaitu 1 : 4 dan lama ekstraksi 60 menit. Oleh karena itu ligan dibutilditiokarbamat hasil sintesis berpotensi digunakan sebagai ekstraktan untuk ekstraksi Gd(III). Hasil prediksi ligan berdasarkan desain eksperimen yaitu sebesar 56,12% sedangkan prediksi ekstraksi Gd(III) dengan ligan hasil sintesis diperoleh sebesar 78,41%.

Kata Kunci: desain eksperimen, dibutilditiokarbamat, ekstraksi pelarut, gadolinium, logam tanah jarang

ABSTRACT

The Consolidation of Dibutylthiocarbamate (DBDTC) Synthesis as Gadolinium Metal Extraction Based On Experimental Design. Gadolinium (Gd) is one of the rare-earth elements, whereas rare-earth elements can be extracted from monazite. Gd is usually used as raw material for synthesizing contrast agent in medicine field. Dibutylthiocarbamate ligand can form a complex compound with metal. This ligand will bind a metal and then forming chelate which is used for extraction. The purpose of this research is to ensure procedure of dibutylthiocarbamate ligand synthesis based on the design of experiment and to study the characterization of reaction result between Gd(III) and dibutylthiocarbamate ligand which this ligand is synthesis result. This research begins with making design of experiment for ligand synthesis and Gd(III) extraction with ligand, then perform the process of

synthesis and extraction according to the design of experiment, the result of synthesis and extraction were characterized by spectroscopy method and solubility tested in organic solvent. The data was collected indicate that the optimal condition of dibutyldithiocarbamate ligan synthesis at 4 °C (temperature), the ratio of di-n-butylamine and carbon disulphide is 1:3 with the mole ratio of ammonia to the di-n-butylamine 1:4, while the optimal conditions for gadolinium extraction with ligand at pH 6, the mol ratio of gadolinium and ligand is 1:4 and 60 minutes extraction time. Hence, dibutyldithiocarbamate ligand can be used as extractan for extracting Gd(III). The prediction of ligand based on the experimental design is 56.12% while the prediction of Gd(III) extraction with ligand of the synthesis result is obtained equal to 78.41%. The conclusion of this research is that the synthesis of dibutyldithiocarbamate ligand based on the experimental design can be developed for large-scale synthesis.

Keywords: design of experiment, dibutyldithiocarbamate, gadolinium, rare-earth elements, solvent extraction

PENDAHULUAN

Logam tanah jarang (LTJ) memegang peranan yang penting dalam kebutuhan material produksi modern seperti dalam dunia superkonduktor, laser, optik elektronik, aplikasi LED dan iPad, glass dan keramik, bahan feromagnetik dan bahan laser. LTJ telah dipandang sebagai bahan penting pada abad 21 (Morais *and* Ciminelli, 2004). Oleh karena itu harga oksida LTJ dalam bentuk murni jauh lebih tinggi dibandingkan harga mineral monasitnya itu sendiri. Di Indonesia terdapat 2 jenis mineral yang mengandung LTJ yaitu monasit dan senotim. LTJ umumnya terbentuk bersama-sama dengan unsur lainnya, seperti tembaga, uranium, emas, fosfat dan besi, sebagai mineral ikutan. Mineral yang paling umum adalah mineral monasit. Keberadaan monasit cukup tersedia di Indonesia, mengingat Indonesia merupakan salah satu penghasil timah terbesar di dunia. Mineral-mineral tersebut belum diolah lebih lanjut untuk memperoleh bentuk LTJ murni atau dalam bentuk oksidanya dikarenakan keterbatasan penguasaan tentang teknologinya, sehingga masih perlu ditingkatkan dan dikembangkan.

Metode dengan ekstraksi pelarut merupakan metode yang paling umum digunakan untuk memisahkan LTJ. Salah satunya inovasi dari ekstraksi adalah pengembangan ekstraktn yang membentuk kompleks dengan unsur transisi maupun tanah jarang seperti D₂EHPA, Cynex 302® (bis(2,4,4-trimetilpentil) mono thiophinic acid), Aliquat 336® (tricaprimetilammonium klorida), asam 2-etilheksilfosfat mono-2-etilheksil ester (Fontana *and* Loris, 2009; Morais *and* Ciminelli, 2007).

Dialkilditiokarbamat dan homolognya sering digunakan dalam bidang farmasi, kedokteran dan biokimia. Ditiokarbamat dapat berperan sebagai khelat monodentat dan bidentat (Onwudiwe *and* Ajibade, 2010). Ligan dibutilditiokarbamat merupakan salah satu homolog dari dialkilditiokarbamat yang memiliki dua atom S sebagai donor elektron yang mampu membentuk senyawa kompleks dengan suatu ion logam. Ligan

dibutilditiokarbamat sering digunakan dalam penentuan ion-ion logam transisi dalam kadar runtu karena mampu membentuk senyawa kompleks dengan berbagai ion logam transisi yang bersifat stabil, mempunyai kelarutan yang rendah dalam air tetapi dapat larut baik dalam pelarut organik (Mueller *and* Lovett, 1987).

Penelitian-penelitian sebelumnya telah banyak mengkaji mengenai pembentukan kompleks dengan menggunakan ligan turunan ditiokarbamat pada logam transisi dan lantanida diantaranya kompleks bis(dibutilditiokarbamat) Zink(II) (Zhang *et al.*, 2003; Khotib, 2010), bis(N-sek-butil-Npropilitiokarbamato) zink(II) dan bis(N-sek-butil-N-propilitiokarbamato) kadmiun(II) (Awang *et al.*, 2006), praseodimium ditiokarbamat 1,10-fenantrolin (Baba *and* Raya, 2010), disprosium ditiokarbamat dengan ligan 1,10-fenantrolin dan 3,4,7,8-tetrametilfenantrolin (Shyang *and* Baba, 2009), lutenium dibutilditiokarbamat sebagai kompleks radiolantanida (Setiawan, 2011), ekstraksi pelarut gadolinium dengan ligan DBDTK (Mohammad *et al.*, 2008).

Penelitian ini akan dikombinasikan dengan perkembangan desain eksperimen untuk menentukan dan menyeleksi parameter yang relevansi terhadap respon yaitu dengan metode *factorial design* dan dapat dioptimasi melalui metode *response surface methodology* (RSM). Faktor hasil seleksi dan optimasi harapannya dapat digunakan untuk memperoleh prosedur yang efektif dalam sintesis ligan dibutilditiokarbamat dengan skala besar dan bisa digunakan untuk ekstraksi logam tanah jarang.

Kondisi optimal suatu penelitian penentuan diperlukan percobaan dengan jumlah yang cukup banyak, hal ini merugikan terutama dalam segi biaya, bahan dan waktu. Untuk menghindari hal tersebut maka diperlukan suatu desain eksperimen yang memungkinkan mempelajari efek dari berbagai faktor terhadap satu atau lebih respon serta untuk menentukan model matematik yang menghubungkan antara faktor dan respon tersebut (Kincl *et al.*, 2005).

Desain eksperimen memiliki kelebihan seperti memberikan informasi semaksimal mungkin dengan percobaan yang seminimal mungkin, sehingga memungkinkan untuk mempelajari peningkatan jumlah maupun tingkatan faktor atau variabel bebas dengan mempertimbangkan kemungkinan interaksi antar faktor, serta pemodelan yang dilakukan cukup sederhana (Lazic, 2006; Tinsson, 2010).

Desain *full factorial* merupakan desain eksperimen yang menggunakan angka batasan *level* (tinggi dan rendah) setiap faktor. Pada desain *full factorial* diperlukan perhitungan semua kombinasi antar level faktor selama percobaan, serta dapat mengetahui efek setiap faktor terhadap respon serta efek interaksi antar faktor yang berbeda

(Montgomery, 2012). *2-level factorial* merupakan bagian dari desain *ful factorial* yang memiliki peranan penting dalam proses *screening* faktor atau variabel bebas untuk mengevaluasi efek utama dari tiap faktor maupun interaksi antar faktor dengan perlakuan percobaan seminimal mungkin. Pada proses *screening* faktor atau variabel yang dipilih yaitu memiliki nilai P yang signifikan karena bila tidak signifikan akan berdampak pada respon yang kurang tepat (Alara *et al.*, 2017).

Penelitian sebelumnya telah dilakukan pembentukan kompleks LTJ khususnya gadolinium dibutilditiokarbamat baik karakterisasi maupun strukturnya. Pada penelitian ini akan dikaji mengenai pemantapan proses produksi melalui desain eksperimen yang kemudian dapat digunakan untuk peningkatan skala ligan dibutilditiokarbamat dan ekstraksi logam tanah jarang.

METODE PENELITIAN

Alat yang digunakan dalam preparasi ligan dibutilditiokarbamat dan pembentukan LTJ (III) dibutilditiokarbamat adalah alat-alat gelas lain yang ada di laboratorium, corong *Buchner*, desikator, neraca analitis digital, *oven*, pemanas dan pengaduk magnet PMC 502, pengukur titik leleh elektrik Metler MP50, pH-meter Mettler Toledo MP 220, Spektrofotometer UV-Visibel Ultraspec 3000, FTIR Pekin Elmer Spektrum 100, ESI-ToF MS Water. Komputasi kimia yang digunakan untuk pembuatan desain eksperimen dalam melakukan seleksi parameter menggunakan *State-Ease Version 9.0.6.2 Serial Number: 0700-0528-4798-FULL*.

Bahan yang digunakan pada penelitian adalah akuades, asam perklorat, amonium hidroksida, dibutilamin, karbon disulfida, logam tanah jarang oksida, heksahidrat, pelarut organik seperti asetonitril, aseton, dietil eter, dimetilsulfoksida, etil asetat, heksana, kloroform, metanol. Semua bahan kimia berkualitas p.a dan berasal dari Merck, Aldrich, dan Sigma.

Preparasi Desain Eksperimen untuk Pembuatan Ligan Dibutilditiokarbamat

Pada penelitian ini dibuat desain eksperimen dengan desain *2-level factorial* dimana faktor seleksi yang digunakan ada 3 faktor yaitu : Suhu (°C), perbandingan mol ammonia, perbandingan mol karbon disulfida dan dibutilamin, sedangkan respon yang diinginkan yaitu rendemen ligan (%). Desain eksperimen yang diperoleh seperti tertera pada Tabel 1.

Tabel 1. Parameter untuk *2-level factorial* pembuatan ligan dibutilditiokarbamat

Faktor Sintesis	Kode	Level	
		Rendah (-)	Tinggi (+)
Suhu (°C)	A	0	4
Perbandingan mol CS ₂ + dibutilamin	B	2	3
Perbandingan mol ammonia + dibutilamin	C	3	4

Preparasi Ligan Dibutilditiokarbamat

Pembuatan ligan didasarkan pada desain eksperimen yang telah dibuat sebelumnya, tahapan pembuatan ligan secara umum yaitu sejumlah CS₂ direaksikan dengan dibutilamin pada suhu ± 4 °C dalam suasana basa sambil diaduk selama 30 menit. Endapan yang diperoleh dicuci dengan menggunakan akuades dan dikeringkan dalam desikator vakum pada suhu ruang kemudian dihitung rendemennya. Rendemen yang diperoleh ditentukan titik lelehnya dan diuji kelarutannya dengan berbagai pelarut yaitu air, dietil eter, dimetilsulfoksida, etil asetat, heksana, kloroform dan metanol. Selanjutnya rendemen dikarakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Vis, IR dan Spektrometer Massa (Dilli *and* Tong, 1999).

Pembuatan Larutan Ligan dan Larutan Gadolinium

- **Larutan Ligan Dibutilditiokarbamat 300 dan 400 mmol**

Sebanyak 2,4600 g dibutilditiokarbamat ditimbang dan dilarutkan dalam 40 mL metanol untuk menghasilkan larutan dibutilditiokarbamat 300 mmol. Sebanyak 3,2800 g dibutilditiokarbamat ditimbang dan dilarutkan dalam 40 mL metanol untuk menghasilkan larutan dibutilditiokarbamat 400 mmol.

- **Larutan Gadolinium 100 mmol**

Sebanyak 4,5326 g Gd₂O₃, ditimbang dan dilarutkan dengan air dalam labu ukur 250 mL sampai tanda batas, pada setiap akan diekstraksi dipipet sebanyak 20 mL.

Optimasi Parameter Pembuatan Ligan

Data pembuatan ligan yang diperoleh dalam penelitian ini berdasarkan desain *2-level factorial* kemudian diolah sehingga dihasilkan parameter-parameter yang terseleksi. Parameter yang telah terseleksi tersebut dioptimasi menggunakan desain RSM yang nantinya digunakan untuk keperluan pembuatan ligan skala besar.

Preparasi Desain Eksperimen untuk Reaksi pembentukan antara Gd(III) dengan Dibutilditiokarbamat

Pembuatan kompleks Gd-dibutilditiokarbamat dilakukan dengan membuat desain eksperimen *2-level factorial* yang terdiri dari 3 faktor seleksi yaitu: perbandingan mol, pH

dan waktu, serta respon yang ingin dicapai yaitu banyaknya Gd yang terekstrak, sehingga diperoleh desain eksperimen seperti Tabel 2.

Tabel 2. Parameter *2-level factorial* pembuatan kompleks Gd-dibutilditiokarbamat

Faktor Sintesis	Kode	Level	
		Rendah (-)	Tinggi (+)
Perbandingan mol Gd(III) + dibutilditiokarbamat	A	1:3	1:4
pH	B	4	6
Waktu (menit)	C	30	60

HASIL DAN PEMBAHASAN

Desain *2-Level Factorial* Pembuatan Ligan Dibutilditiokarbamat

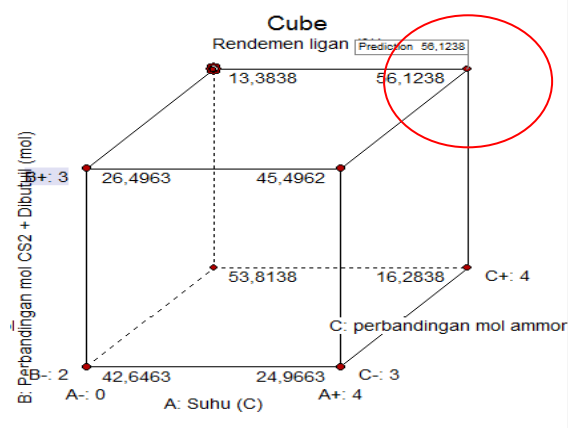
Berdasarkan penelitian pembuatan ligan dibutilditiokarbamat menggunakan desain *2-level factorial* diperoleh data seperti tertera pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil desain eksperimen *2-level factorial* sintesis ligan dibutilditiokarbamat

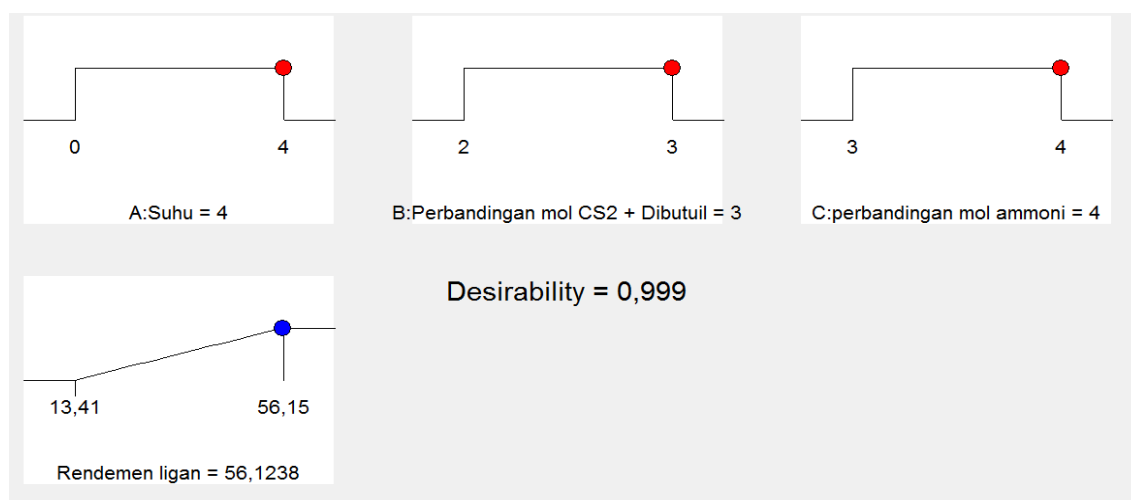
Run	Faktor 1 A: Suhu (°C)	Faktor 2 B: Perbandingan mol CS ₂ + dibutilamin	Faktor 3 C: Perbandingan mol ammonia + dibutilamin	Respon 1 Rendemen ligan (%)
1	4	2	4	16,31
2	0	2	3	42,62
3	4	2	3	24,92
4	4	3	3	45,47
5	0	3	4	13,41
6	4	3	4	56,15
7	0	2	4	53,84
8	0	3	3	26,47

Hasil desain eksperimen *2-level factorial* pada pembuatan ligan menunjukkan bahwa faktor/variabel bebas yang memiliki pengaruh terhadap respon/variabel terikat yaitu: suhu dan perbandingan mol CS₂: dibutilamin. Desain ini juga memperlihatkan hasil *analysis of variance* (ANOVA) dengan nilai P (tingkat kepercayaan) lebih kecil dari 0,05 (nilai P= 0,0031). Model desain eksperimen dapat diterima bila nilai P < 0,05 (signifikan), hal ini menunjukkan bahwa kesalahan analisis berdasarkan perhitungan statistik berkisar di bawah 5 %.

Faktor atau variabel bebas yang terseleksi dari hasil *2-level factorial*, kemudian dilanjutkan menggunakan desain *Response Surface Methodology* (RSM) untuk dioptimasi, sehingga diperoleh nilai optimal setiap faktor yang terseleksi tersebut. Gambar 1 dan 2 menunjukkan hasil proses menggunakan desain RSM.



Gambar 1. Hasil prediksi nilai optimasi sintesis ligan dibutilditiokarbamat berdasarkan grafik *cube*



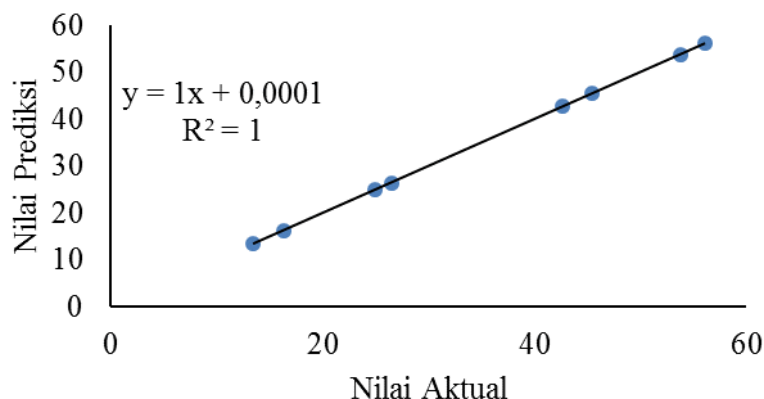
Gambar 2. Hasil prediksi nilai optimasi sintesis ligan dibutilditiokarbamat

Gambar 1 dan 2 menunjukkan nilai optimasi faktor/variabel bebas yaitu suhu saat sintesis adalah 4 °C, perbandingan mol CS₂ : dibutylamin adalah 1:3 dan perbandingan mol ammonia 1:4 dengan nilai prediksi ligan yang dihasilkan 56,12 %. Adapun persamaan matematika yang berlaku yaitu:

$$\begin{aligned}
 Y &= \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{1.2} X_1 X_2 + \beta_{1.3} X_1 X_3 + \beta_{2.3} X_2 X_3 + \beta_{1.2.3} X_1 X_2 X_3 \\
 &= 34,9013 + 0,81625 X_1 + 0,47375 X_2 + 0,02625 X_3 + 14,6188 X_1 X_2 + 0,48625 X_1 X_3 - \\
 &0,62125 X_2 X_3 + 5,44875 X_1 X_2 X_3
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Desain *2-level factorial* menghasilkan dua hasil respon yaitu nilai respon sebenarnya dan nilai respon yang diprediksikan oleh program, dimana kedua respon tersebut memiliki kesesuaian setelah dilihat melalui kurva regresi linear antara kedua respon tersebut. Kurva regresi linear antara nilai prediksi dan nilai sebenarnya dapat dilihat pada Gambar 3 yang menghasilkan koefisien determinasi ($R^2=1$). Kurva regresi linear apabila memiliki nilai R/R^2 mendekati angka 1 artinya seluruh data pengamatan berada

pada atau sangat berdekatan dengan garis lurus sehingga nilai prediksi berkesesuaian dengan nilai percobaan atau sebenarnya.



Gambar 3. Grafik hubungan antara nilai prediksi sintesis ligan dan nilai sebenarnya

Desain 2-Level Factorial Ekstraksi Gd dengan Ligan Dibutilditiokarbamat

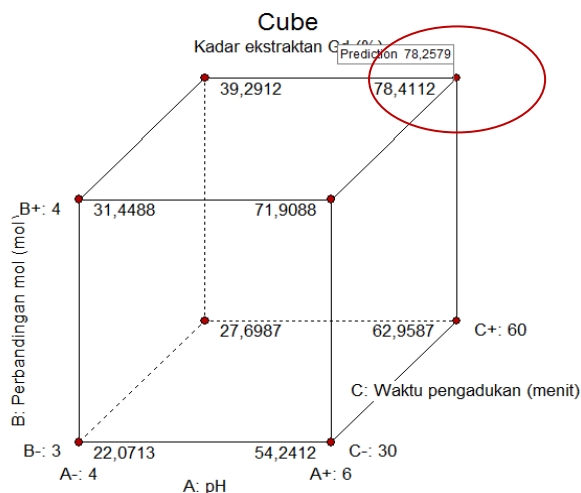
Ligan dibutilditiokarbamat hasil sintesis dilarutkan dalam metanol dan digunakan sebagai larutan pengekstrak larutan Gd, dengan kondisi ekstraksi berdasarkan desain eksperimen seperti pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil desain eksperimen 2-level factorial ekstraksi Gd dengan ligan dibutilditiokarbamat

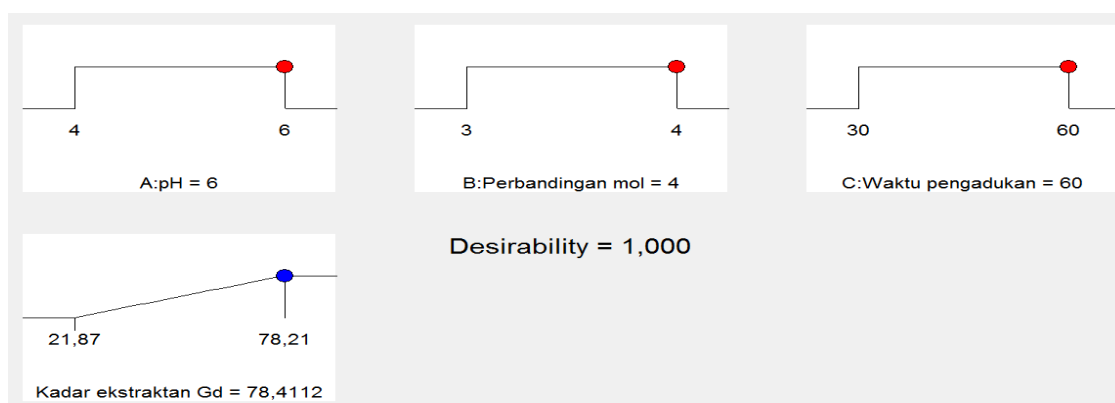
Run	Faktor 1 A : pH	Faktor 2 B: Perbandingan mol Gd(III) + dibutilditiokarbamat	Faktor 3 C: Lama pengadukan (menit)	Respon 1 Kadar Ekstraktan Gd (%)
3	4	3	30	21,87
2	4	3	60	27,90
3	6	4	60	78,21
4	6	3	60	63,16
5	6	3	30	54,04
6	6	4	30	72,11
7	4	4	30	31,65
8	4	4	60	39,09

Hasil desain eksperimen 2-level factorial menunjukkan semua variabel bebas yang digunakan memiliki pengaruh terhadap respon/variabel terikat, hal ini diperlihatkan oleh *analysis of variance* (ANOVA) desain eksperimen dengan nilai P (tingkat kepercayaan) lebih kecil dari 0,05 yaitu nilai P = 0,0189 (signifikan).

Faktor/variabel bebas yang terseleksi melalui desain 2-level factorial, kemudian dioptimasi berdasarkan desain *Response Surface Methodology* (RSM), sehingga diperoleh nilai optimal setiap faktor seperti terlihat pada Gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Hasil prediksi nilai optimasi sintesis ligan dibutilditiokarbamat berdasarkan grafik *cube*



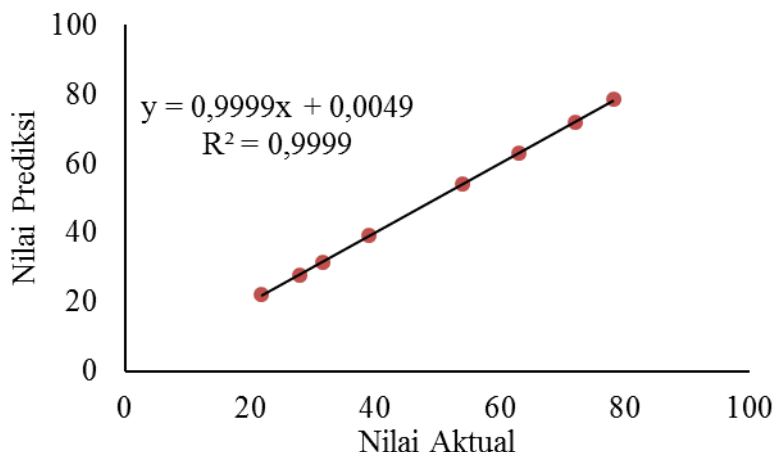
Gambar 5. Hasil prediksi nilai optimasi ekstraksi kompleks Gd- ligan dibutilditiokarbamat

Nilai optimasi faktor/variabel bebas berdasarkan desain RSM yaitu: pH saat ekstraksi 6 °C, perbandingan mol Gd(III) dan ligan dibutilditiokarbamat 1:4 dan waktu pengadukan 60 menit dengan nilai prediksi ekstrak kompleks Gd-dibutilditiokarbamat yang dihasilkan 78,41 %. Adapun persamaan matematika yang berlaku yaitu :

$$\begin{aligned}
 Y &= \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{1.2} X_1 X_2 + \beta_{1.3} X_1 X_3 + \beta_{2.3} X_2 X_3 + \beta_{1.2.3} X_1 X_2 X_3 \\
 &= 45,5038 + 18,3762 X_1 + 6,76125 X_2 + 3,58625 X_3 + 1,51875 X_1 X_2 + \\
 &\quad 0,21875 X_1 X_3 - 0,20125 X_2 X_3 - 0,55375 X_1 X_2 X_3 \quad (2)
 \end{aligned}$$

Hasil respon yang diperoleh berdasarkan desain eksperimen ekstraksi Gd dengan ligan yaitu: nilai respon sebenarnya dan nilai respon yang diprediksikan oleh program, kedua respon tersebut memiliki kesesuaian setelah dilihat melalui kurva regresi linear. Kurva regresi linear antara nilai prediksi dan nilai sebenarnya menghasilkan koefisien determinasi ($R^2 = 0,999$) artinya seluruh data pengamatan berada sangat berdekatan dengan

garis lurus sehingga nilai prediksi sangat berkesesuaian dengan nilai percobaan/sebenarnya, seperti terlihat pada Gambar 6.

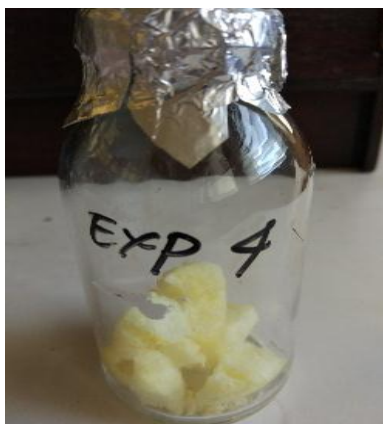


Gambar 6. Grafik hubungan antara nilai ekstraksi kompleks Gd- ligan prediksi dan nilai sebenarnya.

Karakterisasi Ligan Dibutilditiokarbamat dan Kompleks Gd-dibutilditiokarbamat

Karakterisasi Ligan Dibutilditiokarbamat

Hasil sintesis ligan dibutilditiokarbamat yaitu padatan berwarna putih kekuningan seperti terlihat pada Gambar 7.

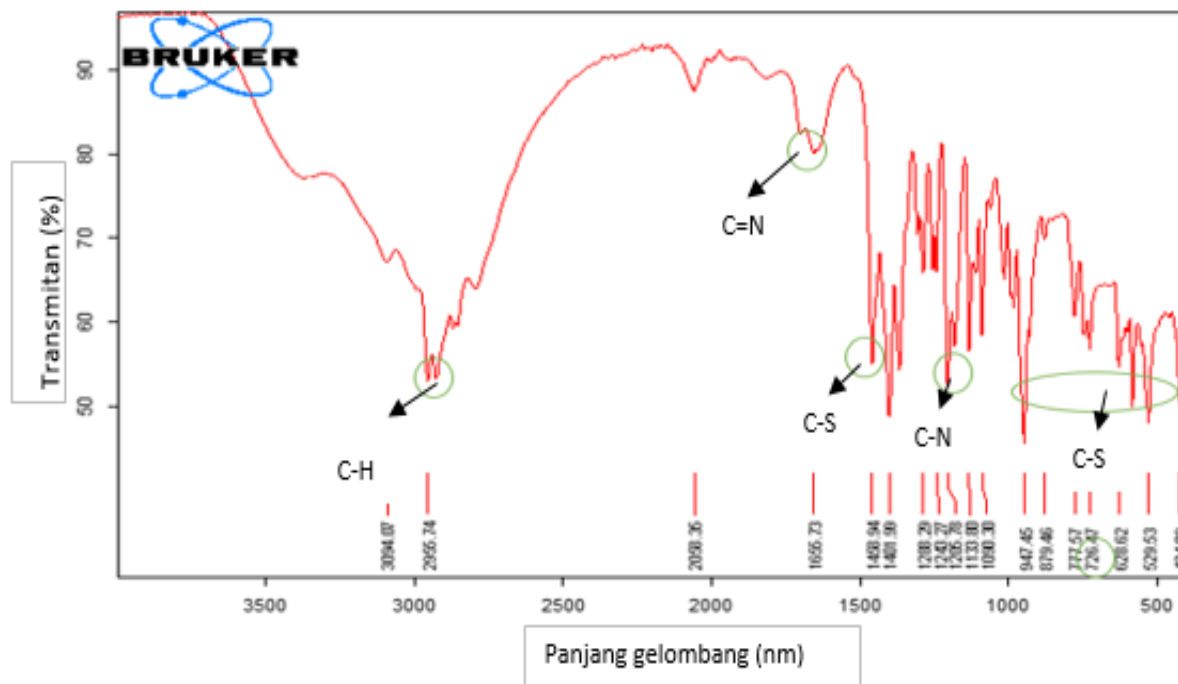


Gambar 7. Ligan DBDTK hasil sintesis

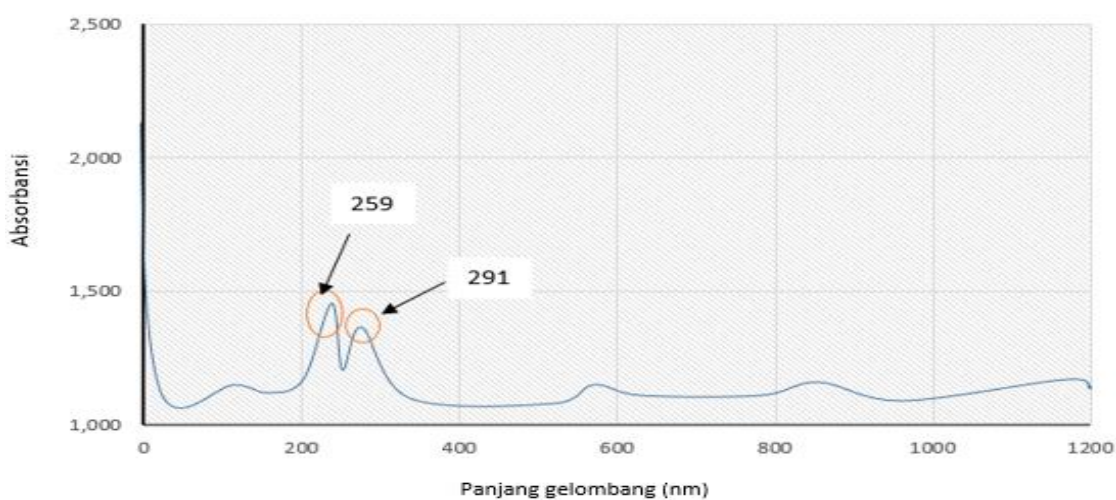
Hasil sintesis ligan dibutilditiokarbamat dikarakterisasi dengan metode spektroskopi seperti spektrometer IR, spektrometer UV-Vis, spektrometer massa, penentuan titik leleh dan uji kelarutan. Karakteristik menggunakan spektrometer inframerah bertujuan untuk mengetahui dan mengidentifikasi gugus-gugus fungsi yang ada pada molekul ligan seperti terlihat pada Gambar 8.

Hasil spektrum IR ligan dibutilditiokarbamat menunjukkan puncak dengan intensitas tajam pada daerah ν 2955,7 cm^{-1} (regang C-H dari C_4H_9), 1655,7 cm^{-1} (regang C=N), 1428,9 cm^{-1} (regang C-S), 1243,3–1090,3 cm^{-1} (regang C-N) dan 947,3–529,7 cm^{-1} diduga

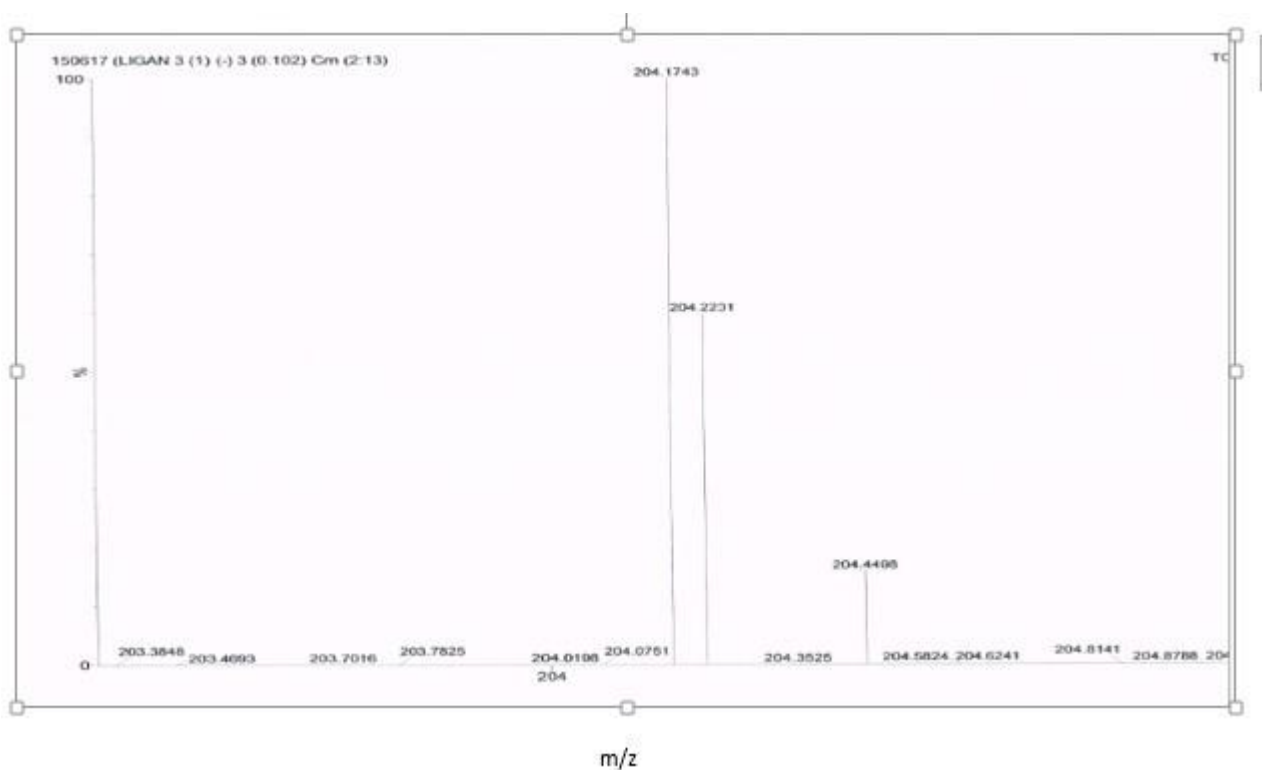
merupakan sidik jari C-S. Ligan dibutilditiokarbamat hasil sintesis dikarakterisasi dengan spektrometer UV-Vis untuk mengidentifikasi gugus C-S. Pada ligan dibutilditiokarbamat muncul 2 puncak yaitu pada 259 dan 291 nm hal ini menunjukkan adanya transisi elektron dari $\pi \rightarrow \pi^*$ akibat ikatan rangkap C=S dan adanya transisi elektron dari $n \rightarrow \pi^*$ akibat elektron sunyi pada S, seperti terlihat pada Gambar 9.



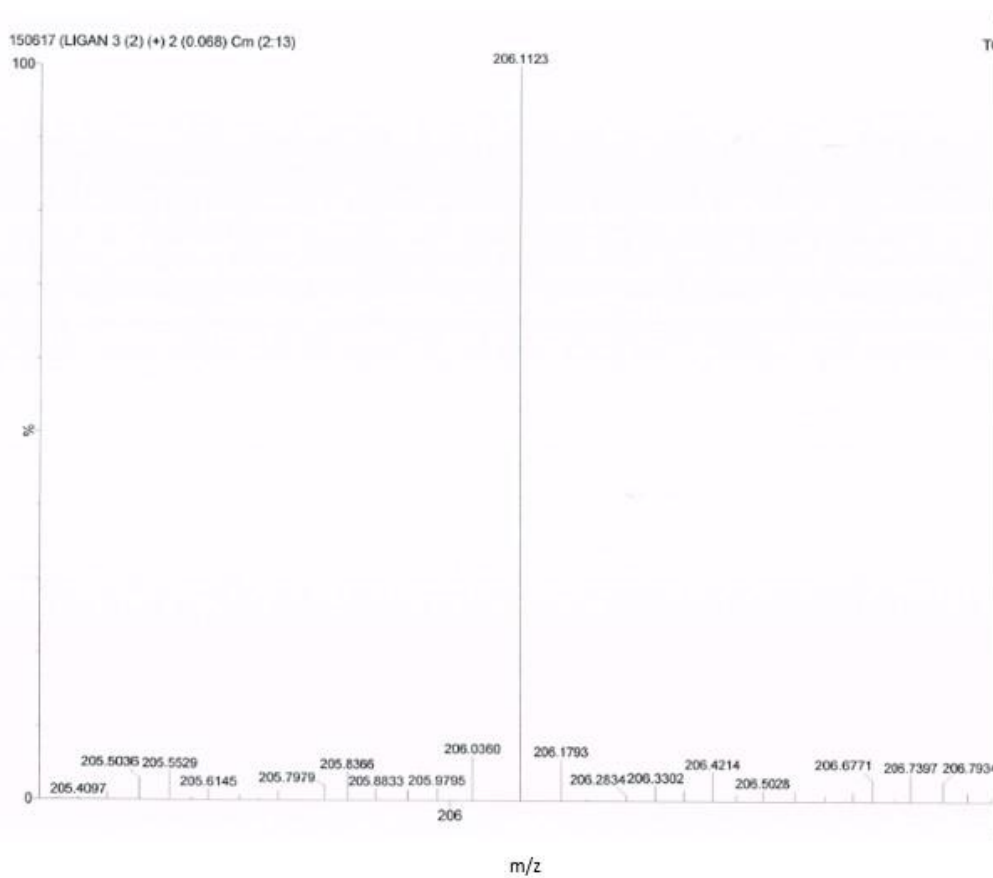
Gambar 8. Spektrum IR ligan dibutilditiokarbamat



Gambar 9. Spektrum UV-Vis ligan dibutilditiokarbamat



Gambar 10. Spektrum massa ligan dibutilditiokarbamat pembacaan ke-1



Gambar 11. Spektrum massa ligan dibutilditiokarbamat pembacaan ke-2.

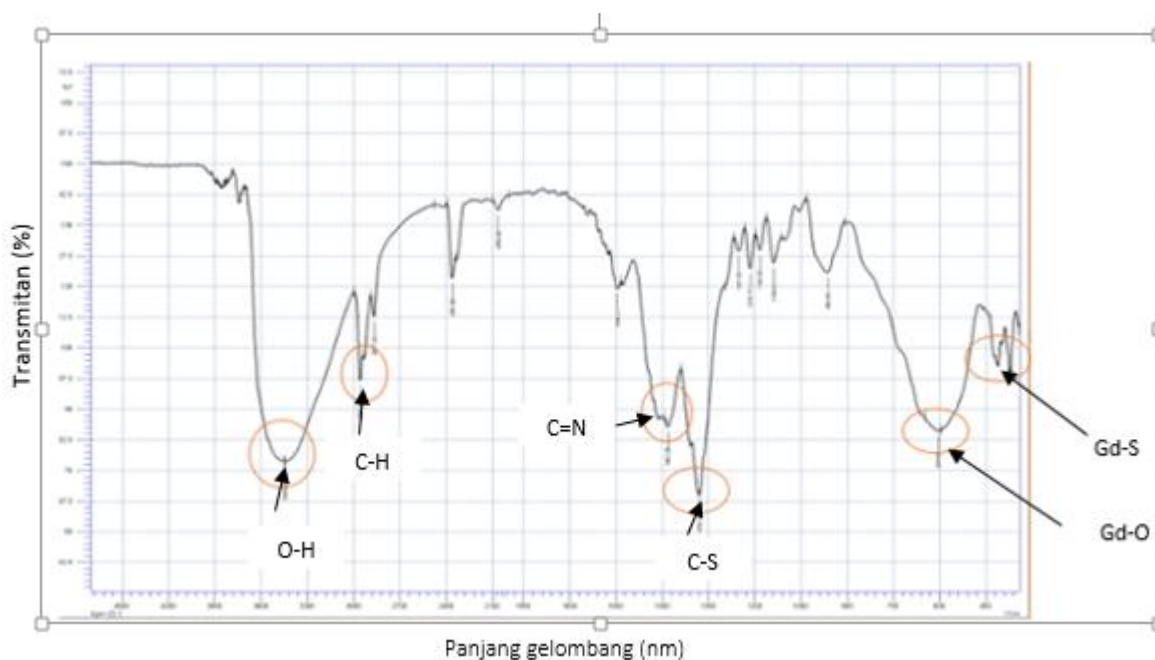
Ligan DBDTK juga dikarakterisasi dengan spektrum massa untuk mendapatkan informasi massa molekul ligan, seperti terlihat pada Gambar 10 dan 11. Spektrum massa yang diperoleh dari sampel ligan dibutilditiokarbamat yaitu $m/z = 205$ hal ini sesuai dengan berat molekul dari ligan dibutilditiokarbamat ($C_9H_{19}NS_2$) yaitu 205. Ligan dibutilditiokarbamat selain dikarakterisasi secara spektrometri, ligan juga dikarakterisasi secara fisik yaitu dengan uji titik leleh serta uji kelarutan. Garam ammonium dibutilditiokarbamat memiliki titik leleh pada area 42-44 °C, sedangkan dari hasil penelitian ligan hasil sintesis memiliki titik leleh 43,8 °C. Ligan dibutilditiokarbamat diuji kelarutannya dalam air dan berbagai pelarut organik, berdasarkan penelitian sebelumnya ligan dibutilditiokarbamat tidak larut dalam air karena memiliki sterik yang paling tinggi dibanding dengan pelarut organik lainnya, semakin tinggi energi sterik maka semakin besar pula energi yang dibutuhkan untuk memutuskan ikatan. Hasil uji kelarutan ligan dibutilditiokarbamat dengan berbagai pelarut ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 5. Uji kelarutan ligan dibutilditiokarbamat

Pelarut	Hasil Kelarutan
Air	Tidak larut
Metanol	Larut
Dietil eter	Larut
Aseton	Larutan berwarna kuning jernih
Asetonitril	Larutan berwarna kuning jernih
n-heksana	Larut sebagian
DMSO	Larut

Karakterisasi Kompleks Gd-dibutilditiokarbamat

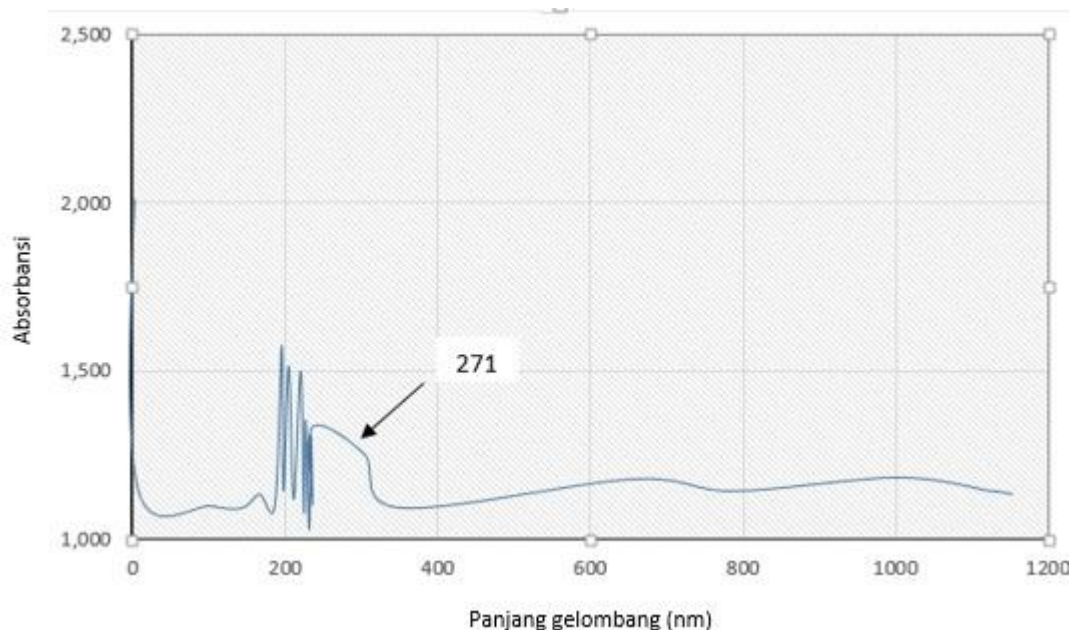
Kompleks Gd-dibutilditiokarbamat dikarakterisasi sama halnya dengan karakterisasi ligan dibutilditiokarbamat yaitu secara spektrometri dan secara fisik. Karakteristik menggunakan spektrometer IR bertujuan untuk mengetahui dan mengidentifikasi gugus-gugus fungsi yang ada pada molekul kompleks ligan dengan logam Gd seperti terlihat pada Gambar 12.



Gambar 12. Spektrum IR kompleks Gd-dibutilditiokarbamat

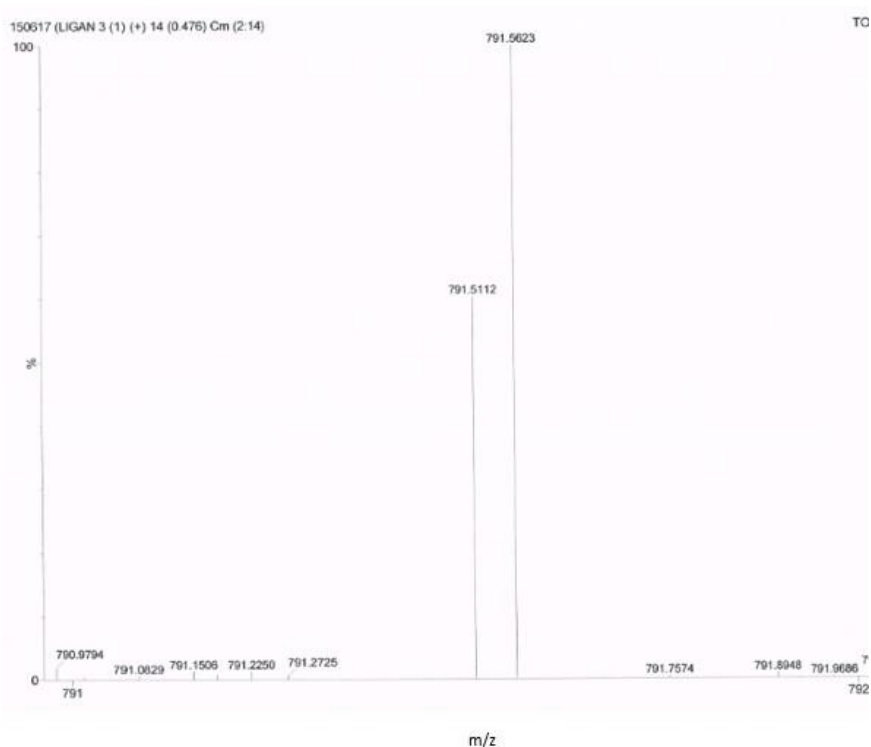
Hasil spektrum IR kompleks Gd-dibutilditiokarbamat melalui elusidasi struktur dapat dianalisis dengan memprediksi spektrum yang muncul. Puncak dengan intensitas kuat dan lebar pada daerah ν $3444,9\text{ cm}^{-1}$ hal ini menunjukkan adanya regang O-H. Puncak dengan intensitas kuat juga muncul pada $2957,9\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan regang C-H dari C_4H_9 . Puncak dengan intensitas menengah muncul pada area $1645,3\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan regang C=N. Puncak dengan intensitas kuat muncul pada area $1481,4\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan regang C-S. Puncak dengan intensitas kuat pada area $1379,1\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan getaran regang CH_3 simetri dari C_4H_9). Puncak dengan intensitas kuat pada daerah $604,7\text{ cm}^{-1}$ merupakan regang Gd-O dan puncak dengan intensitas kuat pada area $450\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ merupakan regang Gd-S. Hasil elusidasi struktur mengidentifikasi adanya regang Gd-O dan regang Gd-S. Hal ini membuktikan adanya ikatan kompleks antara logam Gd dengan unsur oksigen dan sulfur dari ligan dibutilditiokarbamat.

Karakterisasi kompleks Gd-dibutilditiokarbamat dengan spektrometer UV-Vis juga dapat mengidentifikasi adanya gugus C-S, yaitu muncul puncak pada panjang gelombang 271 nm, hal ini diakibatkan adanya transisi elektron dari $f \rightarrow f$. Spektrum dari gugus C-S yang muncul bentuknya melebar karena adanya elektron pada kulit 4f terlindung dari pengaruh gaya luar kulit 5s dan 5p, akan tetapi adanya ligan yang terikat memberikan pengaruh meskipun lemah. Spektrum UV-Vis kompleks Gd-dibutilditiokarbamat dapat dilihat pada Gambar 13.



Gambar 13. Spektrum UV-Vis kompleks Gd-ligan dibutilditiokarbamat

Kompleks Gd-DBDTK juga dikarakterisasi dengan spektrum massa untuk mendapatkan informasi massa molekul kompleks ligan, seperti terlihat pada Gambar 14. Spektrum massa yang diperoleh dari sampel kompleks Gd-dibutilditiokarbamat yaitu $m/z = 791$. Hal ini sesuai perhitungan secara teoritis, kompleks Gd-ditiokarbamat terdiri dari 1 mol Gd, 3 mol ditiokarbamat dan 1 mol air sehingga berat molekulnya = 791.



Gambar 14. Spektrum massa kompleks Gd- dibutilditiokarbamat

KESIMPULAN

Berdasarkan desain eksperimen yang terdiri dari desain *2-level factorial* dan RSM, faktor/variabel bebas yang memiliki relevansi dengan efisiensi sintesis ligan dibutilditiokarbamat yaitu perbandingan mol dibutilamin : CS₂ sebesar 1 : 3, serta suhu saat sintesis (4 °C), sedangkan perbandingan mol ammonia hanya berkisar pada perbandingan 1 : 3 sampai 1 : 4 terhadap dibutilamin. Prediksi ligan yang dihasilkan pada sintesis ini sebesar 56,12 %. Data sintesis berdasarkan desain eksperimen ini dapat digunakan sebagai dasar untuk sintesis ligan dengan skala yang lebih besar dan komersial. Proses ekstraksi Gd dengan ligan dibutilditiokarbamat berdasarkan desain eksperimen diperoleh faktor/variabel bebas yang memiliki relevansi terhadap efisiensi ekstraksi yaitu pH=6 saat ekstraksi, perbandingan mol Gd : ligan sebesar 1 : 3, serta lama waktu saat pengocokan ekstraksi yaitu 60 menit dengan nilai prediksi ekstrak kompleks Gd-dibutilditiokarbamat yang dihasilkan 78,41 %.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih pada Universitas Padjadjaran Bandung atas Hibah Internal dan Output (Riset Fundamental Unpad/RFU) dengan No. Kontrak: 855/UN6.3.1/PL/2017.

DAFTAR PUSTAKA

- Alara, O.R., Abdurahman, N.H., and Olalere, O.A., 2017. *Ethanollic extraction of flavonoids, phenolics and antioxidants from Vernonia amygdalina leaf using two-level factorial design*. Faculty of Chemical Engineering & Natural Resources, Universiti Malaysia Pahang. Lebuhraya Tun Razak Pahang, Malaysia.
- Awang, N., Baba, I., and Yamin, B.M., 2006. Sintesis dan pencirian sebastian sek-butylpropil-ditiokarbamat dari pada (II), Cadmium(II) dan Stibium(II). *The Malaysian Journal of Analytical Science* 10(2), 251-260.
- Baba, I., and Raya, I., 2010. Kompleks Praseodimium Ditiokarbamat 1,10 Fenantrolin. *Sains Malaysia* 39(1), 45-50.
- Dilli, S., and Tong, P., 1999. Liquid chromatography of metal chelates. Chromatographic studies of homologous dialkyldithiocarbamates. *Analytica Chimica Acta* 395, 101–112.
- Fontana, D., and Pieterlli, L., 2009. Separation of middle rare earth by solvent extraction using 2-ethylhexylphosphonic acidmono-2-ethylhexylesteras an extractant. *Journal of Rare Earth* 27, 830–831.

- Khotib, M., 2010. *Density Functional Theory dalam Sintesis, Karakterisasi, dan Prediksi Aplikasi*. Kasus: Senyawa Zn-dialkylditiokarbamat Rantai Panjang. Tesis. Sekolah Pascasarjana Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Kincl, M., Turk, S., and Vrečer, F., 2005. Application of Experimental Design Methodology in Development and Optimization of Drug Release Method. *International Journal of Pharmacy*. 291, 39-49.
- Lazic, Z.R., 2006. *Design of experiment in Chemical Engineering: a Practical Guide*. John Wiley & Sons. New York.
- Mohammad, T., Iwan, H., and Yayah, M., 2008. *Solvent Extraction of Gadolinium Complex with di-n-butylthiocarbamate*. Departement of Chemistry. Padjadjaran University. Sumedang.Indonesia.
- Montgomery, D.C., 2012. *Design and Analyses of Experiment*. John Wiley & Sons. New York.
- Morais, C.A. and Ciminelli, V.S.T. 2004. Process development for recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction, *Hydrometallurgy* 73, 237-244.
- Mueller, B.J. and Lovett, J.S., 1987. Salt-induced phase separation for determination of metals as their diethylcarbamate complexes by high performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry*. 59, 1405-1409
- Onwudiwe, D.C. and Ajibade, P.A., 2010. Synthesis and characterization of metal complexes of N-alkyl-N-phenylthiocarbamates. *Polyhedron*. 29, 1431–1436.
- Setiawan, D., 2011. Sintesis dan karakterisasi senyawa kompleks radiolantanida Lutesium-177(¹⁷⁷-Lu)-Di-n-Butylthiocarbamat untuk radio perunut di industri. *Indonesian Journal of Nuclear Science and Technology* XII(1), 27-38.
- Shyang, C. J. and Baba, I. 2009. Kompleks Ditiokarbamat Logam Dy dengan Ligan 1,10-Fenantrolin dan 3,4,7,8-Tetrametilfenantrolin. *Prosiding Seminar Kimia Bersama UKM-ITB VIII*. 527-534.
- Tinsson, W., 2010. *Plant D'experience: Contructions et Analyses Statistique*. Springer Science & Business Media. Berlin.
- Zhang, W., Zhong, Y., Tan, M., Tang, N., and Yu, K. 2003. Synthesis and structure of bis(Dibutylthiocarbamate)zinc(II) : $Zn_2[(n-Bu)_2NCSS]_4$. *Molecules*.