



## PROSIDING

### SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA III

"Teori dan Aplikasi Sains dalam Isu Globalisasi Lingkungan, Profesionalisasi Pembelajaran dan Kewirausahaan"



Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS

Surakarta, 7 Mei 2011

MAKALAH PENDAMPING

KIMIA ANORGANIK  
(Kode : D-11)

ISBN : 978-979-1533-85-0

## KARAKTERISASI DAN APLIKASI ADSORBEN TANAH DIATOMAE-2 MERKAPTOBENZOTIAZOL UNTUK MENGADSORPSI Cu(II) DI SUNGAI MAHAKAM SAMARINDA

Soerja Koesnarpadi dan Ahmad Fatoni

Department of Chemistry, Faculty Mathematics and Natural Sciences, Mulawarman University  
Jln. Barong Tongkok No. 4 Kampus Gunung Kelua Samarinda 75142  
email : soerja74@yahoo.com,

### Abstrak

Telah dilakukan karakterisasi dan aplikasi adsorben Tanah Diatomae-2 Merkaptobenzotiazol Untuk Mengadsorpsi Cu(II) di Sungai Mahakam Samarinda. Untuk Karakterisasi gugus fungsional adsorben Tanah Diatomae-2 Merkaptobenzotiazol dilakukan dengan menggunakan Spektrofotometer FTIR sedangkan untuk aplikasi adsorben tersebut untuk mengadsorpsi ion logam Cu(II) di perairan sungai Mahakam Samarinda dilakukan dengan metode penggucangan selama 1 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa karakter gugus fungsional adsorben Tanah Diatomae-2 Merkaptobenzotiazol terdapat pada bilangan gelombang 1656, 85 cm<sup>-1</sup> dan 1631,78 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya gugus C=C sedangkan gugus S-H pada 2-merkaptobenzotiazol tidak terdeteksi. Prosentase adsorpsi ion logam Cu(II) oleh adsorben Tanah Diatomae-2 Merkaptobenzotiazol di perairan sungai Mahakam berturut-turut sampel air di bawah Jembatan Mahakam 15%, disekitar Masjid Darun Ni'mah 23,85%, depan kantor Gubernur 8,67% dan Pelabuhan 34,24%.

**Kata kunci :** Tanah Diatomae-2 Merkaptobenzotiazol, adsorpsi, Cu(II), Sungai Mahakam .

### PENDAHULUAN

Banyak metode yang telah dikembangkan untuk pemekatan logam-logam runtu alamiah. Metode tersebut antara lain adalah kopresipitasi, adsorpsi, ekstraksi cair-cair dan filtrasi. Salah satu usaha untuk menangani pencemaran logam-logam baik logam berat ataupun bukan logam berat di lingkungan adalah dengan menggunakan adsorben, tetapi umumnya adsorben tidak bersifat selektif terhadap logam-logam tertentu. Modifikasi permukaan padatan anorganik misalnya tanah diatomae dengan senyawa organik diharapkan dapat memberikan sifat selektif terhadap suatu logam-logam sehingga adsorben dapat dipergunakan untuk menyerap dan prekonsentrasi logam-logam tertentu secara selektif

Suatu padatan anorganik yang telah dimodifikasi dengan senyawa-senyawa organik umumnya dipergunakan untuk tujuan adsorpsi dan pemekatan (prekonsentrasi) ion-ion logam dari larutan. Dey, dkk.,(2006) menyatakan bahwa tujuan modifikasi adalah untuk meningkatkan adsorpsi dan sifat-sifat pertukaran. Beberapa contoh suatu permukaan padatan anorganik yang telah dimodifikasi antara lain yaitu penggunaan silika gel yang secara kimia dimodifikasi dengan 2,5 dimerkapto 1,3,4-tiadiazol untuk adsorpsi dan prekonsentrasi ion raksa(II) dari medium air (Lessi, dkk, 1996).

Lempung yang telah dimodifikasi dengan 2-merkaptobenzotiazol untuk adsorpsi dan prekonsentrasi ion raksa(II) dari medium air

(Filho, dkk, 1995). Liang dan Chen (2005) memodifikasi silika gel dengan 1-penil-3-metil-4-benzoilpirazol-5-one untuk prekonsentrasi logam La, Eu, Yb dan Y. Silika gel dapat juga dimodifikasi dengan senyawa 2-aminotiazol untuk penentuan logam kadmium dalam sampel air (Alcantara, dkk., 2004).

Zhang, dkk., (2007) memodifikasi silika gel dengan asetilaseton untuk menentukan elemen-elemen tanah jarang kecil (trace rare earth elements). Quintanilla, dkk., (2006) melakukan modifikasi silika mesoporus dengan senyawa 2-merkaptobenzotiazol untuk menghilangkan ion Hg(II) dari larutan

Pu, dkk., (1998) meneliti 2 merkaptobenzotiazol diikat oleh silika gel sebagai adsorben selektif untuk prekonsentrasi emas, platina dan paladium. Fatoni dan Koesnarpadi, (2009) melakukan modifikasi tanah diatom dengan senyawa organik 4,4 diaminodipenileter (DDE) dan o-hidroksibenzildehyd (o-Hb) sehingga diperoleh adsorben tanah diatomeae-DDE-o-Hb yang mempunyai selektifitas dan daya adsorpsi yang cukup baik dan dapat digunakan sebagai adsorben logam Cd(II), Ag(I), Cu(II), Zn(II) dan Al(III).

Oleh karena itu, dalam penelitian ini dilakukan modifikasi dan karakterisasi tanah diatomae dengan senyawa 2-merkaptobenzotiazol (MBT) dan sekaligus melakukan aplikasi adsorben tanah diatomeae-MBT tersebut sebagai logam Cu(II) yang diambil dari Perairan Sungai Mahakam.

## PROSEDUR KERJA

Bahan-bahan : tanah diatomeae, kertas saring Whattman, aquades,  $KMnO_4$ ,  $H_2SO_4$ , HCl, 3-kloropropiltrimetoksisilen, 2-merkaptobenzotiazol, etil alcohol, dietileter,  $CaCO_3$ , metanol, NaOH,  $HNO_3$ ,  $CuSO_4$ , NaCl, kertas pH dan lain-lain.

Peralatan : alat-alat gelas, oven, thermometer, spektrofotometer serapan atom, FT-IR, soklet,

seperangkat alat efluk, neraca analitik, shaker dan alat pendukung lainnya.

Cara kerja

Modifikasi dan karakterisasi tanah diatomeae-2-merkaptobenzotiazol

Modifikasi dilakukan berdasarkan prosedur yang telah dilakukan oleh El-Aziz Akl, dkk.,(2005) dan Quintanilla, dkk., (2006).

Sebanyak 19,45 g tanah diatomeae yang telah diperlakukan secara kimia atau yang telah dimurnikan tersebut ditambahkan ke dalam 100 mL larutan toluen. Kemudian ditambahkan 12 mL larutan 3-kloropropiltrimetoksisilen dan campuran reaksi ini direfluk dengan pengadukan yang kontinyu selama 8 jam. Modifikasi tanah diatomeae tersebut kemudian disaring, dibasuh dengan larutan toluen, kemudian dengan 50 mL larutan etilalkohol dan terakhir dengan 50 mL larutan dietileter. Setelah itu dikeringkan dalam oven selama 6 jam pada suhu  $70-80^{\circ}C$ . Hasil modifikasi dinamakan kloropropilsilika tanah diatomeae.

Ditimbang 10 g kloropropilsilika tanah diatomeae yang telah kering dan ditambahkan dengan 50 mL larutan toluen dan 10 gr senyawa organik 2-merkaptobenzotiazol. Campuran kemudian direfluk dalam keadaan atmosfer nitrogen dengan pengadukan selama 48 jam.

Hasil refluk kemudian disaring, residu dibilas dengan larutan toluen sebanyak (2 x 30 mL), etanol (2 x 30 mL) dan dietil eter (2 x 30 mL). Hasil modifikasi kemudian di keringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu  $110^{\circ}C$  dalam kondisi vakum. Setelah kering dinamakan adsorben tanah diatomeae-2-merkaptobenzotiazol. Karakterisasi gugus fungsional dilakukan dengan spektroskopi FT-IR. Aplikasi tanah diatomeae-2-merkaptobenzotiazol di Sungai Mahakam

Pengambilan sampel di Sungai Mahakam dilakukan di 4 titik yakni air di bawah Jembatan

Mahakam, disekitar Masjid Darun Ni'mah, depan kantor Gubernur dan Pelabuhan. Sampel yang diperoleh kemudian diukur pHnya dan dijadikan pH 2. Kemudian masing-masing titik diukur kadar Cu dengan Spektrofotometer Serapan Atom.

Disiapkan Erlenmeyer 100 mL kemudian dibuat larutan Cu (II) 100 mg/L yang dilarutkan dari sampel air sungai Mahakam yang diambil dari 4 titik tersebut. Larutan dalam Erlenmeyer tersebut ditambahkan adsorben tanah diatomae-2 Merkaptobenzotiasol sebanyak 1 gram dan digojog selama 1 jam, kemudian disaring. Filtrat yang diperoleh diukur dengan Spektrofotometer Serapan Atom.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Modifikasi tanah diatomae dilakukan dengan immobilisasi dengan 3 kloropropiltrimetoksisilen dilanjutkan dengan 2-Merkaaptobenzotiasol yakni sebagai basa lunak. Diharapkan dengan adanya donor atom S dan N dapat membentuk kompleks yang stabil dengan ion logam Cu(II). Berikut perkiraan reaksi antara tanah diatomae dengan 3 kloropropiltrimetoksisilen dan 2-Merkaaptobenzotiasol

Gambar 1. Perkiraan Reaksi pembentukan adsorben Tanah diatomae-MBT.

Untuk karakterisasi Spektra FT-IR tanah diatomae yang telah dimurnikan, Tanah diatomae-3 kloropropiltrimetoksisilen dan tanah diatomae -2-Merkaaptobenzotiasol adalah sbb :

Gambar 2. Spektra FT-IR tanah diatomae murni, Tanah diatomae-3 kloropropiltrimetoksisilen dan tanah diatomae -2-Merkaaptobenzotiasol

Dari gambar terlihat bahwa spektra

Tanah Diatomae yang telah dimurnikan mempunyai bilangan gelombang  $3423,65\text{ cm}^{-1}$  dan  $1097,50\text{ cm}^{-1}$  sebagai gugus fungsi Si-OH dan Si-O-Si (Sastrohamidjojo, 1992 dan Silverstein, et al., 1991).

Tanah Diatomae dengan 3-kloropropiltrimetoksisilen muncul bilangan gelombang  $1437,5\text{ cm}^{-1}$  yakni vibrasi bending gugus fungsi C-H. Serapan  $1442,75\text{ cm}^{-1}$  adalah vibrasi bending dari C-H yang menunjukkan adanya 3-kloropropiltrimetoksisilen. (Budiman, dkk, 2009).

Spektra FT-IR untuk tanah diatomae-MBT adalah munculnya bilangan gelombang  $1656,85\text{ cm}^{-1}$  dan  $1631,78\text{ cm}^{-1}$  adalah vibrasi ulur gugus fungsi C=C and C-H (Silverstein, dkk., 1991). Gugus fungsi tersebut yakni C=C and C-H menunjukkan senyawa aromatik dari 2 merkaptobenzotiasol. Gugus fungsi S-H dari 2 merkaptobenzotiasol tidak terdeteksi. Silverstein, dkk., (1991) menyatakan bahwa gugus S-H memiliki karakter lemah dalam larutan berair atau lapisan tipis. Nuryono, dkk., (2008) menyatakan bahwa serapan gugus fungsi S-H tidak terdeteksi karena vibrasi yang lemah dari S-H di daerah IR.

### **Aplikasi adsorben tanah diatomae-MBT dengan ion logam Cd yang dilarutkan dalam sampel air sungai Mahakam.**

Prosentase adsorpsi ion logam Cu dibeberapa titik sample sbb :

Gambar 3. Histogram antara lokasi sampling (sungai Mahakam) vs % ion logam Cu(II) yang teradsorpsi oleh adsorben tanah diatomae-MBT

Dari gambar 2 diatas ternyata pengaruh pelarut sampel air sungai Mahakam yang diambil disetiap lokasi sampling terhadap adsorpsi ion logam Cu(II) oleh adsorben tanah diatomae-MBT sangat berpengaruh. Hal ini dimungkinkan karena menurut teori HSAB (Hard and Soft Acids Bases) dalam adsorben tanah diatom-MBT terkandung atom sulfur dan nitrogen (dalam senyawa 2 merkaptobenzotiazol (MBT)) yang merupakan basa lunak, ion logam Cu(II) merupakan border line asam (batas antara asam keras dan lunak) (Pearson dalam Huheey, dkk., 1993). Dari

pernyataan tersebut ada korelasi yang menyatakan basa lunak cenderung lebih kuat berikatan dengan asam lunak, dibandingkan berikatan dengan border line asam dan juga asam keras.

Adsorpsi ion logam Cu(II) yang telah dilarutkan dalam sampel air sungai Mahakam oleh adsorben tanah diatomeae-MBT masih di bawah 75 %. Hal ini dimungkinkan dalam sampel air sungai Mahakam terkandung anion dan kation seperti  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  dan lain sebagainya. Forstner (1983) menyatakan konsentrasi ion yang banyak di air sungai adalah  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ . Sedangkan Begum, dkk., (2009) menyatakan ion-ion utama seperti  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ . mengikuti tingkatan  $\text{Na}^+ > \text{HCO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ . Sehingga dari pernyataan tersebut di atas dimungkinkan ada persaingan antara ion logam Cu(II) dengan anion dan kation yang ada dalam air sungai tersebut sehingga daya adsorpsi adsorben tanah

## KESIMPULAN :

karakter gugus fungsional adsorben Tanah Diatomeae-2 Merkaptobenzotiazol terdapat pada bilangan gelombang 1656, 85  $\text{cm}^{-1}$  dan 1631,78  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus C=C sedangkan gugus S-H pada 2-merkaptobenzotiazol tidak terdeteksi. Prosentase adsorpsi ion logam Cu(II) oleh adsorben Tanah Diatomeae-2 Merkaptobenzotiazol di perairan sungai Mahakam berturut-turut sampel air di bawah Jembatan Mahakam 15%, disekitar Masjid Darun Ni'mah 23,85%, depan kantor Gubernur 8,67% dan Pelabuhan 34,24%.

## DAFTAR RUJUKAN

Alcantara, Ilton L., Roldan, Paulo S., Castro, Gustavo R., Moraes, Fabricio V., Silva,

Fabio A., Padilha, Cilene C.F., Oliveiera, Jorge D and Padilha, Pedro M., 2004, Determination of Cadmium in River Water Samples by Flame AAS after On line Preconcentration in Mini Column Packed with 2-Aminothiazole Modified Silica Gel, *Analytical Sciences*, Vol. 30 : 1029-1032.

Dey, R.K., Jha, Usha., Singh, A.C., and Ray, Alok R., 2006, Extraction of Metal Ion Using Chemically Modified Silica Gel Covalently Bonded with 4,4'-Diaminodiphenylether and 4,4'-Diaminodiphenylsulfone-Salicylaldehyde Schiff Bases, *Analytical Sciences*, Vol. 22 : 1105-1110.

El-Aziz Akl, Magda Ali., Kenawy, Ibraheim Mohamed., dan Lasheen, Rabab Ramadan, 2005, Silica Gel Modified with N-(3-Propyl)-O-phenylenediamine : Fuctionalization, Metal Sorption Equilibrium Studies and Application to Metal Enrichment Prior to Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Sciences*, Vol. 21 : 923-931.

Filho, N.L.D; Gushikem, Y and Polito, W.L, 1995, Merkaptobenzotiazol Clay as Matrix for Sorption and Preconcentration of Heavy Metal from aqueous Solution, *Analytica Chimica Acta*, 306 : 167-172.

Filho, Newton L. Dias., do Carmo, Devaney R., Caetano, Laercio and Rosa, Andre H., 2005, Preconcentration and Determination of Mercury(II) at a Chemically Modified Electrode Containing 3-(2-Thiomidazolyl)propyl Silica Gel, *Analytical Sciences*, Vol. 21 : 1359-1363.

Grob, R.L, 1997, *Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Son, New York.

Lessi, P; Filho, N.L.D; Moreira, H.C and Campos, J.T.S, 1996, Sorption and Preconcentration of Metal Ion on Silica Gel Modified With DMT, *Analytica Chimica Acta*, 327 : 183-190.

Liang, Pei and Chen, Xiaogang., 2005, Preconcentration of Rare Earth Element on Silica Gel Loaded with 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoylpyrazol-5-One Prior to Their Determination by ICP-AES, *Analytical Sciences*, Vol. 21: 1185-1188.

- Osman, Mohamad M., Kholeif, Sherif A., Abou-Almaaty, Nevine A and Mahmoud, Mohamad E, Synthesis, Characterization of Silica Gel Phases Chemically Immobilized 4-Aminoantipyrene and Application in the Solid Phase Extraction, Preconcentration and Potentiometric Studies, *Analytical Sciences*, Vol. 20 : 847-852.
- Zhang, Nan., Huang, Chaozhang and Hu, Bin., 2007, ICP-AES Determination of Trace Rare Earth Element in Environmental and Food Samples by On line Separation and Preconcentration with Acetylacetone Modified Silica Gel Using Microcolumn, *Analytical Sciences*, Vol. 23: 997-1002.
- Quintanilla, D.Perez, del Hierro, I., Fajardo, M and Sierra, I, 2006, Preparation of 2-Mercaptobenzothiazole of Hg(II) from Aqueous Solution, *Journal of Environmental Monitoring*, 8 : 214-222.

## TANYA JAWAB

**Nama Penanya** : **Mahbub Alwathoni**

**Nama Pemakalah** : **Soerja Koesnarpadi**

**Pertanyaan :**

Bagaimana proses pembuatan kompleks kobalt dipikolinat sebagai anti kanker?

**Jawaban :**

Beberapa jurnal tentang logam dipikolinat seperti osmium (II) dipikolinat, menunjukkan positif dalam menghambat sel-sel kanker. Interaksi kompleks logam dipikolinat, kobalt(II) 2,6 piridine dikarboksilat, lebih mengarah pada interaksi groove binding, karena kompleks mengandung ikatan hydrogen gaya vander wall dan ikatan  $\pi$ - $\pi$  stacking. Interaksi yang kedua adalah interkalsi, kompleks kobalt dipikolinat yang mengandung heterosiklik aromatis terinteraksi kedalam celah double helix DNA, menyebabkan Double helix DNA mengandung densitas electron turun, akhirnya terjadi reduksi gula pada DNA.

**Nama Penanya** : **Sutardi**

**Nama Pemakalah** : **Soerja Koesnarpadi**

**Pertanyaan :**

1. Apakah tidak dilakukan dengan karakteristik lain, karena dengan IR, SHnya tidak terlihat?
2. Apakah ada modifikasi tanah diatome, bagaimana hasilnya?

**Jawaban :**

1. Karakterisasi belum dilakukan selain IR. Gugus S-H tidak terdeteksi menurut silverstein dkk, 1991, menyatakan bahwa gugus S-H memiliki karakter lemah dalam lar berair di lapisan tipis. Menurut Nuryono dkk, 2008, menyatakan bahwa endapan gugus S-H tidak terdeteksi karena vibrasi yang lemah dari S-H di daerah IR.
2. Hasil adsorbansi Cu (II) menggunakan adsorben tanah diatome, dibandingkan tanah diatome-MBT, lebih adsorpsi dengan tanah diatome-MBT lebih besar, karena adanya tambahan tambahan donor atom S dan N pada senyawa-MBT.

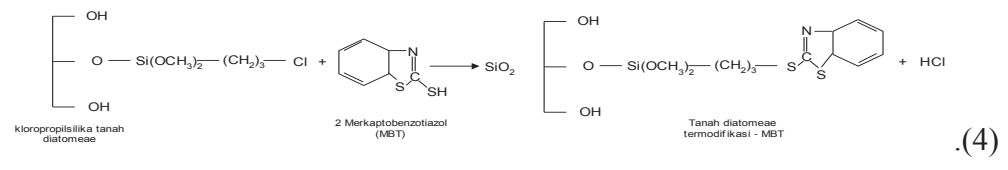
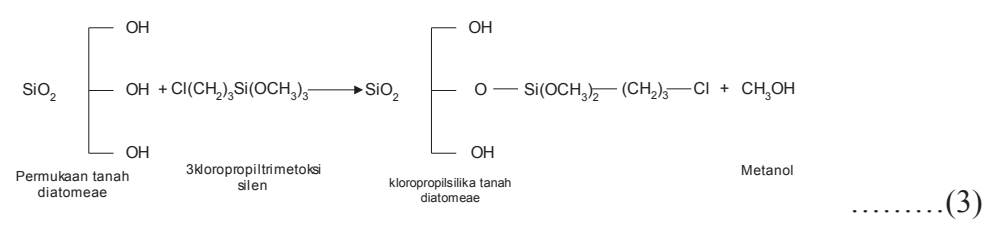
% adsorpsi Cu (II) pada tanah diatome-MBT=81%

% adsorpsi Cu(II) pada tanah diatome = 65%

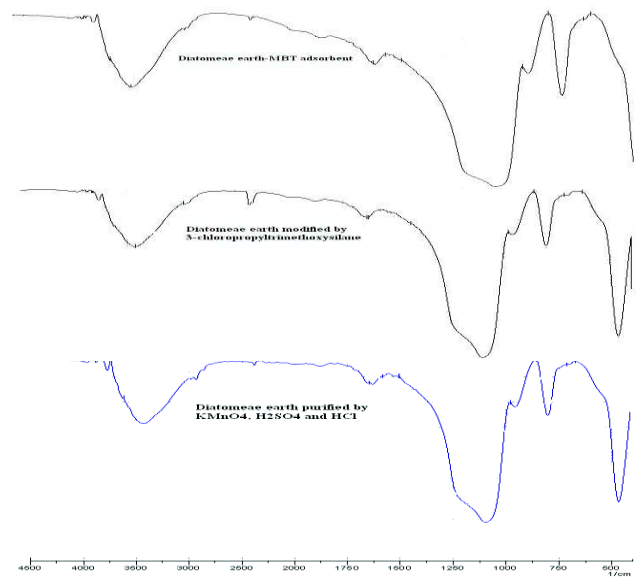


**LAMPIRAN :**

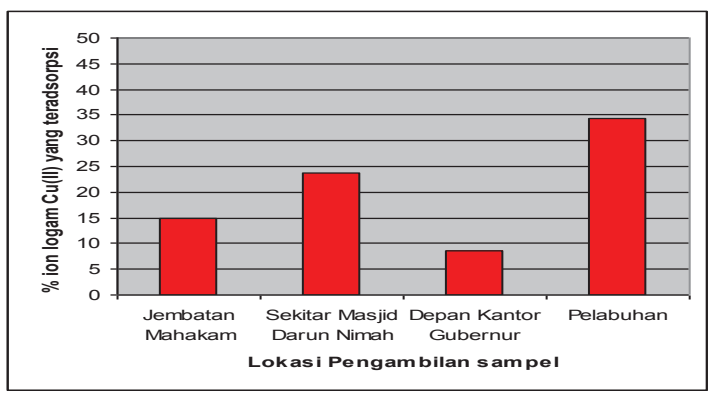
Reaksi kimia yang terjadi diperkirakan seperti dalam gambar 1.



Gambar 1. Perkiraan Reaksi pembentukan adsorben Tanah diatomeae- MBT.



Gambar 2. Spektre FT-IR tanah diatomeae murni (TD 1), Tanah diatomeae-3 kloropropiltrimetoksisilen (TD 2) dan tanah diatomeae -2-Merkaaptobenzotiasol



Gambar 3. Histogram antara lokasi sampling (sungai Mahakam) vs % ion logam Cu(II) yang teradsorpsi oleh adsorben tanah diatomeae-MBT