

KELATISASI ION LOGAM (Cu^{2+} , Cd^{2+} DAN Cr^{3+}) DENGAN ASAM HUMAT HASIL PROSES TANAH GAMBUT

Muzakky, Dwi Biyantoro, Muhadi AW

P3TM-BATAN, Jl. Babarsari Kotak Pos 1008, Yogyakarta 55010

ABSTRAK

KELATISASI ION LOGAM (Cu^{2+} , Cd^{2+} DAN Cr^{3+}) DENGAN ASAM HUMAT HASIL PROSES TANAH GAMBUT Telah dilakukan kelatiasi ion logam (Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+}) dengan asam humat hasil proses tanah gambut. Perhitungan kelatiasi dikerjakan dengan model matematis netralisasi muatan ion logam kedalam gugus fungsional asam humat. Model ini mempunyai kelebihan dengan diperkenalkannya "kondisional konsentrasi" asam humat dan „kapasitas muat“. Kelatiasi diharapkan mendapatkan kondisi eksperimen yang sesuai dengan kondisi di alam lingkungan setempat dimana kelatiasi berlangsung. Kelatiasi dilakukan pada reaktor batch, volume 250 ml, memakai labu leher tiga pada suhu 25°C , dan hasilnya di analisis dengan AAS. Temyata dengan perhitungan matematis tersebut didapatkan konstante kelatiasi yang tidak dipengaruhi oleh pH, kuat ion dan asam muasal tanah gambut. Dari hasil percobaan didapatkan konstante kelatiasi Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} sebagai $\log \beta$, masing-masing adalah $4,67 (\pm 0,02)$; $5,98 (\pm 0,02)$ dan $6,09 (\pm 0,01)$ untuk asam humat dari Sumatra I (Silaut III) dan $4,68 (\pm 0,01)$; $5,97 (\pm 0,02)$ dan $6,09 (\pm 0,02)$ untuk Sumatra II (Silaut IV). Sedangkan konstante kelatiasi Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} pada asam humat Kalimantan adalah $4,66 (\pm 0,03)$; $5,99 (\pm 0,01)$; $6,08 (\pm 0,02)$.

ABSTRACT

CHELATIZATION OF METALS ION (Cu^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+}) WITH PROCESS YIELD OF HUMIC ACID FROM PEAT SOIL. The chelation of metals ion (Cu^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+}) with process yields of humic acid from peat soil has been done. The chelatization calculation was carried out using a mathematical model of the metals ion netralization to the humic acid fungsional group. The model has superiority due to the introduction of the humic acid concentration conditional and the loading capacity. Chelation is expected to obtain the constant experiment that agrees with environmental conditional were the chelatization to take places. By the tree neck flask of bath reactor, 250 ml volume at the temperature of 25°C chelation have been done and the AAS used to analyze the yield. By mathematical calculate was obviously proved that the chelation constants was not influenced by pH, ionic strength and origin peat soils. As $\log \beta$, chelation constants of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+} were $4,67 (\pm 0,02)$; $5,98 (\pm 0,02)$ and $6,09 (\pm 0,01)$ for humic acid from Sumatra I (Silaut III) and $4,68 (\pm 0,01)$; $5,97 (\pm 0,02)$ and $6,09 (\pm 0,02)$ for Sumatra II (Silaut IV). While chelation constant Cu^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+} from Kalimantan were $4,66 (\pm 0,03)$; $5,99 (\pm 0,01)$; $6,08 (\pm 0,02)$.

PENDAHULUAN

Asam humat sebagai bagian dari senyawa humik merupakan fraksi material organik tanah yang memegang peranan penting didalam kesuburan tanah dan kelestarian atau preservasi air tanah⁽¹⁾. Dewasa ini asam humat telah menarik banyak perhatian para peneliti khususnya dibidang teknologi ekologi lingkungan karena keunggulannya sebagai bahan pengkelat/ligan organik dengan polutan ion logam toksik dan zat radioaktif khususnya didalam ekosistem akuatik^(2,3). Opini diperkuat dengan spesiasi, mobiliti, stabiliti dan "bio-availability" logam transisi didalam

lingkungan akuatik selalu berkaitan dengan kelatiasi logam-humät.

Dibandingkan dengan beberapa logam berat lain Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} mempunyai spesialisasi interaksi terhadap asam humat yang menarik, karena (i) peranannya sebagai mikro-nutrien bila terdapat dalam jumlah renik, (ii) beracun bila kelebihan, dan (iii) derajat pelepasannya dari sumber polutan cukup tinggi kedalam lingkungan⁽⁴⁾. Oleh karena beragamnya dan ketidak beraturannya molekul asam humat yang divisualisasikan sebagai telur ikan, berdimensi tiga, macromolekular, dan terdiri dari campuran kelat "polielektrolit phenol-karbosilat"⁽⁵⁾, menjadikan model pendekatan yang berdasarkan

konsep netralisasi muatan ion logam kedalam gugus fungsional asam humat sebagai pengkelat menjadikan pilihan penelitian ini ^(3,4). Model dipilih karena diperkenalkannya "kondisional konsentrasi" asam humat (kapasitas proton yang dapat dipertukarkan) dan "loading kapasitas" (mole fraksi dari kapasitas maksimum asam humat yang digunakan dalam kelatiasi dengan logam pada kondisi pH, kuat ion, ion logam dan asal asam humat). Hasil konstante kelatiasi logam-asam humat yang diturunkan dari kondisional konsentrasi dan loading kapasitas tersebut diharapkan mendapatkan kondisi eksperimen yang konstan atau termodinamik konstante yang sesuai dengan kondisi di lingkungan setempat dimana kelatiasi berlangsung ^{(2),(3)}. Data konstante kelatiasi kelak digunakan didalam modeling geokimia migrasi unsur-unsur golongan aktinida dalam lingkungan, ataupun mendapatkan parameter termodinamika seperti enthalpi dan entropi yang teliti dan valid dalam modeling geokimia.

Teori

Reaksi kompleksasi antara logam dengan asam humat dapat dinyatakan sebagai proses netralisasi muatan ion logam. Pada reaksi ini ion metal muatan (z+) setelah bereaksi dengan asam humat berubah menjadi muatan netral (z). Sekumpulan kompleksing akan menetralkan ion metal $[M^{z+}]$ diyakini sebagai salah satu unit kompleksansan asam humat $[HA_{(z)}]$, dan reaksinya dapat dinyatakan sbb.,



Struktur molekul asam humat sangat heterogin dan berdimensi tiga, jarak diantara proton tidak beraturan, sehingga mengakibatkan logam yang bermuatan akan berinteraksi dengan rantai anion sebagai gugus fungsional asam humat untuk dinetralkan. Berdasarkan reaksi (1) konstante kompleksasi dapat dinyatakan sbb :

$$\beta = \frac{[MHA_{(z)}]}{[M^{z+}]_f [HA_{(z)}]_f} \quad (2)$$

Dengan $[MHA_{(z)}]$ merupakan konsentrasi ion logam yang terkompleksasi kedalam asam humat, sedangkan $[M^{z+}]_f$ adalah konsentrasi ion logam bebas yang tidak terkompleksasi oleh asam humat. $[MHA_{(z)}]$, $[M^{z+}]_f$ dan $[HA_{(z)}]_f$ semuanya dinyatakan dengan satuan mol/l. $[MHA_{(z)}]$ dihitung berdasarkan pengurangan konsentrasi unpan dengan $[M^{z+}]_f$ yang diketahui dengan analisis memakai alat AAS. Persoalan timbul bagaimana cara menghitung $[HA_{(z)}]_f$, karena 1). sifat asam humat yang berupa makromolekul serta strukrur molekulnya yang sangat heterogin, sehingga berat molekulnya tidak

dapat ditentukan secara tepat. 2) Karena pengaruh „steric hidrance“ gugus fungsional asam humat tidak seluruhnya dapat mengkelatiasi ion logam ⁽⁵⁾. Dari sifat asam humat tersebut persamaan (3) rumus dibawah biasanya dipakai oleh kompleksan sederhana seperti asam sitrat ataupun EDTA tetapi pada persolan ini tidak dapat dipakai adalah,

$$[HA_{(z)}]_f = [HA_{(z)}]_t - [MHA_{(z)}] \quad (3)$$

Sejak molekul asam humat yang sangat heterogin dan berat molekul sulit ditentukan. Maka menurut Kim.J.I⁽³⁾ mempunyai solusi yaitu dengan memperkenalkan kondisional konsentrasi didalam model netralisasi muatan ion logam tersebut, yang dapat didefinisikan sebagai berikut,

$$[HA_{(z)}]_t = \frac{(HA)(PEC)}{z} \quad (4)$$

Dengan (HA) merupakan konsentrasi asam humat (gram/l), PEC („Proton Exchange Capacity“) atau total keasamaan yang ditentukan dengan cara menitrasi asam humat dari pH 3,5 hingga pH 10,5^(2,6), z merupakan muatan ion logam yang terkompleksasi oleh asam humat, Dan $[HA_{(z)}]_t$ adalah kondisional konsentrasi

Karena gugus fungsional asam humat tidak seluruhnya dapat mengkelatiasi ion logam, maka kemampuan ion logam untuk dapat menggantikan proton yang dapat dipertukarkan dalam asam humat, akan tergantung oleh kondisi pH, kuat ion dan asal muasal asam humat dari tanah gambutnya. Maka menurut Kim.J.I⁽³⁾ memperkenalkan suatu kuantitas asam humat dalam mengkelasi ion logam yang disebut „Loading Capacity“, yang dinyatakan sbb,

$$LC = \frac{z[MHA_{(z)}]}{(PEC)(HA)} \quad (5)$$

Dengan $[MHA_{(z)}]$ merupakan konsentrasi maksimum ion logam yang terkelasi oleh asam humat, dan kuantitasnya tergantung oleh pH, kuat ion dan asal muasal asam humat. Dengan diketahuinya LC maka $[HA_{(z)}]_f$ pada persamaan (2) dapat dihitung sebagai,

$$[HA_{(z)}]_f = [HA_{(z)}]_t \cdot LC - [MHA_{(z)}] \quad (6)$$

Kombinasi persamaan (2) dan (6), didapat.

$$\beta = \frac{[MHA_{(z)}]}{[M^{z+}]_f ([HA_{(z)}]_t LC - [MHA_{(z)}])} \quad (7)$$

Dengan memasukan harga LC tersebut diatas hasil β menjadi tidak tergantung oleh pH, kuat ion dan asal muasal asam humat. Jika LC tidak dimasukkan kedalam persamaan konstante kompleksasi menjadi,

$$K = \frac{[MHA(z)]}{[M^{Z+}]f([HA(z)])t - [MHA(z)]} \quad (8)$$

Jadi dengan memvariasi pH, kuat ion dan asal muasal asam humat peneliti akan membuktikan apakah variable tersebut tidak mempengaruhi harga β, serta membandingkannya dengan harga K. Untuk memperjelas persoalan diatas, dapat dilihat ilustrasi pada diagram berikut terhadap persamaan (4) (6),

$[HA(z)]_t = \frac{(HA)(PEC)}{z}$	
$[HA(z)]_t \times LC$	$(1-LC) \times [HA(z)]_t$
$[MHA(z)]$	$(1-LC) \times [HA(z)]_t$

TATA KERJA

Bahan

Asam humat, yang diperoleh dari hasil isolasi tanah gambut yang diperoleh dari Sumatra Barat. Isolasi dilakukan dengan menggunakan metode "Schnitzer"⁽⁶⁾. Garam nitrat, Cr(NO₃)₃, Cd(NO₃)₂, dan Cu(NO₃)₂ dari Merk Co Inc., Filter membrane 0,20-mikrometer, dari Schicher & Schuell Inc., NaOH, HNO₃ dan NH₄Cl, Aquades.

Alat

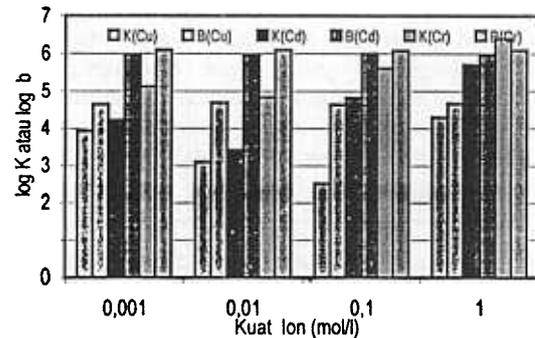
Reaktor batch, labu leher 3 yang berkapasitas 300 ml, yang dilengkapi water bath untuk menjaga temperatur terjaga 25 ± 0,01°C, Siringe, pH meter dan alat-alat laboratorium lain, Seperangkat alat AAS, beserta lampu katoda buatan "Simatshu", Pengaduk magnit. Alat-alat gelas laboratorium lain.

Cara kerja

Kedalam reaktor batch dimasukan asam humat sebanyak 50 gram/l, dan diaduk dengan kecepatan konstan. Kedalamnya di masukkan ion logam dengan konsentrasi 1.10⁻⁴ mol/l. Kedalam sistem larutan tersebut setelah volume akhir 200 ml, dibuat sedemikian rupa sehingga pH = 5, dan kekuatan ion larutan menjadi 1.10⁻² mol/l Ca(NO₃)₂. Pada selang waktu tertentu secara periodik diambil sebanyak 10 ml hasil reaksi dengan siringe, kemudian disaring dengan membran filter 0,2 um. Hasil saringan yang mengandung Cr(III) atau Cu(II) di analisis dengan alat AAS. Percobaan dilakukan variable kuat ion, pH dan asal muasal asam humat (Sumatra, Silaut III dan Silaut IV serta Kalimantan). Dilakukan percobaan blangko dan dilakukan sama dengan cuplikan asam humat.

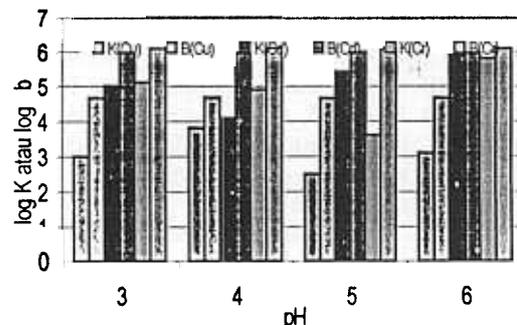
HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari Gambar 1 dapat diperlihatkan bahwa terjadi perbedaan nyata antara harga konstante kompleksasi yang dinyatakan dengan harga β dengan K (persamaan 7 dan 8), terhadap variasi kuat ion Ca(NO₃)₂ dari 0,001 hingga 1 mol/l. Kejadian ini memperlihatkan bahwa harga K sangat dipengaruhi oleh adanya LC, tetapi sebaliknya harga β yang persamaannya menggunakan LC, tetap konstan atau dengan kata lain tidak dipengaruhi oleh adanya kuat ion. Konstante kompleksasi β ini, dilakukan terhadap logam baik Cu²⁺, Cd²⁺ dan Cr³⁺ dengan asam humat hasil isolasi tanah gambut dari Sumatra (Silaut III). Kompleksasi ini memakai kondisi pH 4 dan konsentrasi logam log (-4) mol/l



Gambar 1. Pengaruh kuat ion Ca(NO₃)₂ terhadap harga log K atau log β pada reaksi kompleksasi Cu²⁺, Cd²⁺ dan Cr³⁺ (B= β)

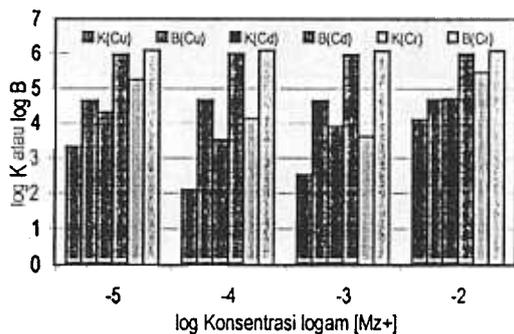
Pada Gambar 2, di bawah dapat diperlihatkan bahwa, peranan pH terhadap harga K (persamaan 8) adalah sangat dominan, tetapi sebaliknya dengan harga β boleh dikatakan konstan atau tidak dipengaruhi oleh adanya perubahan pH. Hal ini akan memperjelas lagi peranan LC terhadap harga konstante kompleksasi β dan K terhadap logam Cu²⁺, Cd²⁺ dan Cr³⁺ seperti percobaan dengan variable kuat ion seperti di atas.



Gambar 2. Pengaruh pH terhadap harga log K atau log β pada reaksi kompleksasi Cu²⁺, Cd²⁺ dan Cr³⁺ (B= β).

Reaksi kompleksasi tersebut dikerjakan terhadap logam Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} dengan asam humat hasil isolasi tanah gambut dari Kalimantan tengah, di daerah Rasaujaya. Adapun kondisi reaksinya pH =4 dan konsentrasi logamnya log (-4) mol/l

Untuk memperkuat 2 percobaan diatas dapat diperlihatkan Gambar 3 dibawah, pada Gambar tersebut dapat diperlihatkan bahwa kompleksasi yang dikerjakan dengan asam humat hasil isolasi tanah gambut Sumatra, Silaut IV. Dengan kondisi reaksi pH 4, kuat ion 0,001 mol/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Ternyata pada Gambar tersebut dapat diperlihatkan bahwa konsentrasi logam, juga mempengaruhi harga konstante kompleksasi K, tetapi tidak mempengaruhi harga konstante kompleksasi β . Jadi lebih jelas lagi bahwa peraanan LC asam humat yang merupakan jumlah maksimum gugus fungsional yang dapat mengkompleksasi logam, dan merupakan kondisional konsentrasi serta jumlah proton yang dapat dipertukarkan dengan logam sangat berperan di dalam perhitungan konstante kompleksasi β .



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi ion logam $[\text{Mz}^+]$ terhadap harga log K atau log β pada reaksi kompleksasi Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} ($B = \beta$).

Dengan membandingkan harga β dari Gambar 1, 2 dan 3, terhadap masing-masing logam Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} ternyata harga ini relatif stabil walaupun harga β tersebut dikerjakan dengan asam humat hasil isolasi tanah gambut yang berbeda tempat, baik Silaut III, Silaut IV dan Kalimantan. Bila di uji secara statistik terhadap keseksamaan atau rentang kesalahan dari masing-masing logam didapat konstante kelatisasi Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} sebagai log β , masing-masing adalah 4,67 ($\pm 0,02$); 5,98 ($\pm 0,02$) dan 6,09 ($\pm 0,01$) untuk asam humat dari Sumatra I (Silaut III) dan 4,68 ($\pm 0,01$); 5,97 ($\pm 0,02$) dan 6,09 ($\pm 0,02$) untuk Sumatra II (Silaut IV). Sedangkan konstante kelatisasi Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} pada Kalimantan adalah 4,66 ($\pm 0,03$); 5,99 ($\pm 0,01$); 6,08 ($\pm 0,02$). Dari uji tersebut dapat disimpulkan bahwa harga konstante kompleksasi β

tidak dipengaruhi oleh pH, kuat ion dan asal muasal asam humat yang di isolasi dari tanah gambut.

KESIMPULAN

Ternyata dengan mereaksikan asam humat hasil isolasi tanah gambut terhadap ion logam Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} , dan menghitung konstante kelatisasi β yang diturunkan berdasarkan PEC dan LC didapat kondisional konstante yang tidak dipengaruhi oleh pH, kuat ion dan asal muasalnya asam humat hasil isolasi tanah gambut. Dari perhitungan matematis PEC dan LC didapat bahwa konstante kelatisasi Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} sebagai log β , masing-masing adalah 4,67 ($\pm 0,02$); 5,98 ($\pm 0,02$) dan 6,09 ($\pm 0,01$) untuk asam humat dari Sumatra I (Silaut III) dan 4,68 ($\pm 0,01$); 5,97 ($\pm 0,02$) dan 6,09 ($\pm 0,02$) untuk Sumatra II (Silaut IV). Sedangkan konstante kelatisasi Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} pada Kalimantan adalah 4,66 ($\pm 0,03$); 5,99 ($\pm 0,01$); 6,08 ($\pm 0,02$).

DAFTAR PUSTAKA :

1. TAN.K.H., "Soil Sampling, and Analysys", Marcel Dekker, Inc., New York., (1996).
2. BRONO, M. ET ALL., "Stability Constants of Metal-Humate complexes : Titration Data Analyzed by Bimodal Gaussian Distribution", Soil Sci. Soc. Am J., no.49, p. 1570-1574, (1995).
3. KIM, J.I. AND CZERWINSKI, K.R., "Complexation of metal ion with humic acid : Metal ion charge neutralization model.", Radiochimica Acta, 73 p.5-10, (1996).
4. SATYABRATA S. AND BANERJEE D.K., "Complexation of Copper (II), Cadmium(II) and Lead (II) with humic and Fulvic acids of YAMUNA RIVER SEDIMENTS", Chemistry for the protection of the Environment 2, Edited by Pawlowski et al. Plenum Press, New York, (1996).
5. SUSETYO, W., "Development of Gaussian Distribution Model in The Characterization of humic Acids by Lanthanide ion Spectroscopy", A Dissertation Submitted to the Graduate Faculty of The University of Georgia in Partial Fulfillment of the requirements for the Degree Doctor Of Philosophy, Athens, Georgia, (1989).
6. KIM, J.I., BUCKAU, G., et al., "Characterization of humic acid and fulvic acid from Gorleben groundwater, Fresenius J. Anal Chem, no.338, p.245-252, (1990).

TANYA JAWAB**Supriyanto**

- Apa tujuan penelitian saudara ?

Muzakky

- ✧ Penelitian untuk mendapatkan konstante β yang tidak dipengaruhi oleh kuat ion, pH dan konsentrasi logam.

Sri Sukmajaya

- Apa bedanya ligan EDTA dan Ligan asam humat ?

Muzakky

- ✧ Asam humat, ligan aktifnya tidak semua dapat tergantikan oleh logam.
✧ EDTA, ligan aktifnya terikat penuh dengan logam.