

BEBERAPA PARAMETER YANG BERPENGARUH PADA STUDI INTERAKSI ION LOGAM – ASAM HUMUS

Budi Setiawan⁽¹⁾

ABSTRACT

Dissolved humic acids in groundwater are considered to interact with metal ions such as heavy metals or radionuclides. In their interaction with existing metal ions in groundwater are predicted to form metal ion-humic complex binding such as humic acid-metal ion colloids. These complex colloid will migrate through groundwater flow with similar velocity to disperse the contaminant into environment. For that reason the study of complex formation between humic acid and metal ions becomes important to be studied. Important parameters affecting metal ion-humic acid interaction study are pH, ionic strength and metal ion concentrations. Objective of the study is to understand important parameters to affect the humic acid-metal ions interaction to form complex formation. Apparent complex formation of humic acid-metal ion is defined as $b_a = [ML]/[M][R]$, where $[M]$ and $[ML]$ are free and bound of metal ion concentrations, and $[R] = C_R \alpha$ (C_R is total concentration of protonation exchange site and a degree of dissociation of humic acid). Obtained results shown that $\log b_a$ of humic acid increased with loga and decreased with ionic strength, and metal ion concentrations.

Keywords: *Metal ions, Humic acid, Radionuclides, Heavy metals*

PENDAHULUAN

Pengkajian keselamatan pada fasilitas penyimpanan limbah radioaktif/logam berat (HM) sebagai bahan berbahaya memerlukan suatu evaluasi yang lengkap, karena keberadaan radionuklida (RN) dan HM di lingkungan akan memberikan dampak yang membahayakan bagi lingkungan, baik manusia maupun makhluk hidup lainnya. Untuk itu perlu dipelajari sifat migrasi HM/RN dari suatu fasilitas penyimpanan ke lingkungan agar segala dampak yang mungkin ditimbulkan (radiologi ataupun toksisitas) dapat diantisipasi lebih dini. Salah satu hal yang perlu dipelajari adalah pengetahuan tentang reaksi material organik yang ada di air tanah seperti asam humus (HA) dengan ion logam (MI, termasuk RN dan HM) untuk membentuk kompleks MI-HA. Material organik ini berasal dari pelapukan makhluk hidup (hewan, pepohonan) yang ada di permukaan, kemudian dengan berbagai proses

alami seperti dekomposisi, pengendapan, juga pengaruh pemanasan, tekanan dan lainnya maka terbentuklah materi organik seperti HA. Asam humus diambil sebagai objek pengkajian karena pada kondisi riil di alam dengan pH larutan berkisar antara 4-7 dari hasil analisis substansi humus fraksi HA berkisar antara 67-88% kemudian HA berkecenderungan kuat untuk berinteraksi dengan MI yang ada di air tanah⁽¹⁾. Keberadaan HA di air tanah di sekitar fasilitas penyimpanan limbah diperkirakan akan memberikan pengaruh yang nyata terhadap kemungkinan adanya migrasi MI. Material organik yang ada di air tanah berasal dari bermacam asal-usul dan konsentrasi yang berbeda (terentang dari 10^8 sampai lebih dari 10^{12} partikel L^{-1})⁽²⁻⁶⁾. Dengan sifatnya yang mudah larut maka keberadaan HA di air tanah dipertimbangkan akan cepat berinteraksi dengan MI. Hal ini akan mempengaruhi migrasi MI seperti HM/RN ke lingkungan. Asam humus ditengarai mempunyai sifat ikat ion yang kuat terhadap MI dan mempunyai kecenderungan sebagai koloid di larutan

¹Pusat Teknologi Limbah Radioaktif – Batan
Kawasan Puspipstek Gd.71 Lt 3, Serpong-Tangerang, Banten 15310.
Tel. 021-7562860 ext 5019, Fax. 021-7560927,
E-mail: bravo@batan.go.id

sehingga diperkirakan akan meningkatkan perpindahan HM/RN ke lingkungan bersama aliran air tanah. Konsentrasi yang tinggi dari materi organik di air tanah akan “menarik” kembali MI yang telah terserap di tanah/batuan kemudian menyebarkannya lewat aliran air tanah ke biosfir^(2,7,8). Komplek koloid yang jenuh dengan MI akan sulit dihambat migrasinya karena telah bermuatan netral, sehingga diperkirakan akan melaju mengikuti aliran air tanah dengan kecepatan yang sama. Hal ini dapat menyebabkan peningkatan mobilitas MI *via* air tanah dan membuat total MI di larutan meningkat. Keberadaan MI (HM/RN) di biosfir dapat membuat terjadinya penurunan kualitas lingkungan hidup yang berakibat buruk bagi keselamatan makhluk hidup khususnya manusia yang ada di biosfir.

Pada interaksi MI-HA, kesulitan untuk dapat mengklarifikasi interaksi MI-HA berasal dari keragaman komposisi, struktur dan berat molekul HA yang variatif. Hal ini membuat karakteristik pembentukan kompleks MI-HA masih sulit dijelaskan secara kuantitatif^(9,10). Sifat alami HA yang polielektrolit dan tak homogen menyebabkan adanya ketergantungan interaksi MI-HA pada pH, konsentrasi MI dan kekuatan ion (*I*) belum jelas. Pada beberapa percobaan yang ada menunjukkan bahwa *apparent complex formation* kompleks MI-HA meningkat oleh pH, menurun oleh *I* dan konsentrasi MI. Hal ini karena adanya pengaruh polielektrolit dan ketidak homogenan komposisi HA⁽¹¹⁻¹⁴⁾. Hasil ini mengindikasikan bila MI yang ada di air tanah mempunyai kecenderungan untuk membentuk kompleks dengan HA, dan dapat mempengaruhi sifat migrasi dari MI. Untuk itu parameter-parameter yang dapat mempengaruhi interaksi MI-HA perlu

di pelajari lebih rinci untuk mengetahui sifat migrasi MI (HM/RN) ke lingkungan. Tujuan dari studi ini adalah memahami parameter-parameter yang dapat mempengaruhi interaksi antara asam humus-ion logam sehingga dari pengkajian ini diharapkan dapat membuka pengetahuan tentang pengaruh beberapa parameter penting (pH, *I* dan konsentrasi MI) terhadap interaksi MI-HA. Pengetahuan ini nantinya akan sangat berguna untuk memahami parameter-parameter yang mempengaruhi sifat migrasi MI (HM/RN) di lingkungan.

METODOLOGI

Pada studi ini akan diperlihatkan dan dikaji beberapa hasil percobaan pembentukan kompleks MI-HA, yang secara umum pembentukan didefinisikan sebagai berikut.



$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2)$$

dimana [M] dan [ML] adalah konsentrasi MI yang bebas dan terikat pada HA, [L] konsentrasi ligan bebas. Asam humus produksi *Aldrich Chemical Co.* digunakan sebagai model pada kajian ini karena mempunyai total konsentrasi *site* pertukaran protonasi yang tertentu pada kondisi *I* yang tertentu⁽¹²⁻¹⁴⁾. Di sini gugus fungsional yang akan mengikat MI berada pada makromolekul HA, dimana jumlahnya tidak diketahui dengan pasti sehingga untuk mengetahui banyaknya gugus fungsional pada asam humus dapat diperoleh melalui titrasi. Definisi pembentukan kompleks yang digunakan atau *apparent complex formation constant* adalah⁽¹¹⁻¹⁴⁾:

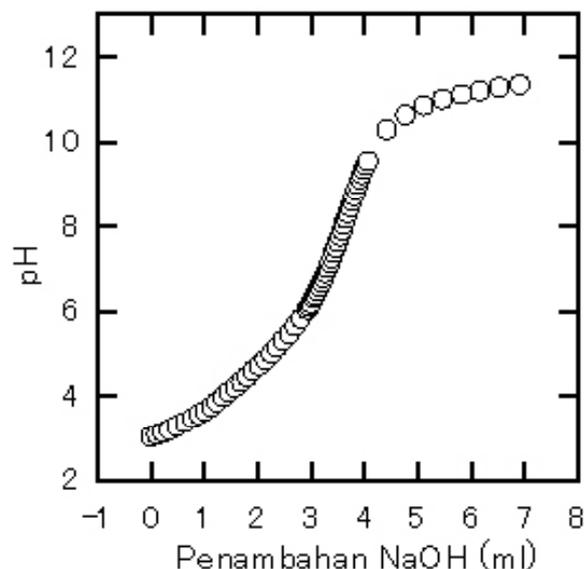
$$\beta_{\alpha} = \frac{[ML]}{[M][R]} = \frac{[ML]}{[M]C_R \alpha} \quad (3)$$

dengan asumsi $C_R \gg [ML]$, sedangkan $[M]$ dan $[ML]$ adalah konsentrasi MI bebas dan terikat ke HA, $[R]$ adalah konsentrasi *site* pertukaran proton terdisosiasi, C_R adalah total konsentrasi *site* pertukaran proton sedangkan a adalah derajat disosiasi HA. Pengaruh parameter-parameter penting pada interaksi MI-HA akan dilihat dari nilai perubahan $\log b_a$ terhadap perubahan pH, I dan C_{MI} .

Beberapa peralatan yang telah digunakan pada studi interaksi MI-HA seperti misalnya: unit ekstraksi HA, unit pengering dingin (*freeze drying unit*) Eyela FDU-810, *auto titrator* TOA AUT-3000, *auto burette* ABT-1000, *spectrophotometer* Perkin Elmer, LAMBDA 9, *liquid scintillation spectrometry* Aloka LSC-5000.

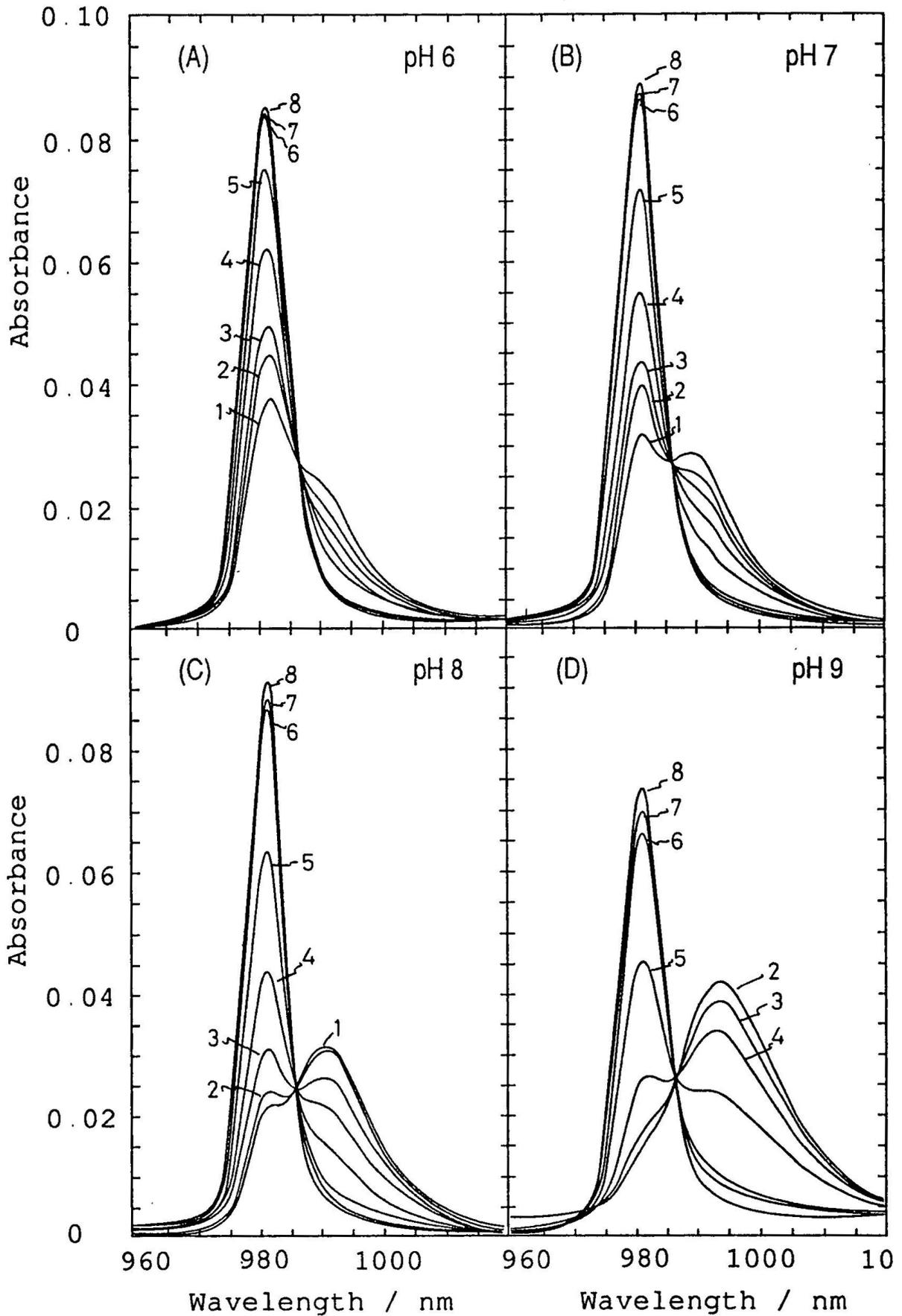
HASIL DAN PEMBAHASAN

Untuk mengetahui banyaknya gugus fungsional pada HA yang akan berinteraksi dengan MI dapat diperoleh dari pekerjaan titrasi. Salah satu hasil titrasi dapat ditunjukkan pada Gambar 1, memperlihatkan bahwa titik titrasi HA menjadi semakin merenggang akibat fraksi gugus fungsional yang terdisosiasi semakin berkurang dan hal ini terus berlangsung sampai akhir titrasi⁽¹²⁾. Titik-titik yang terbentuk memvisualkan banyaknya gugus karboksilat dan hidroksilat yang terurai karena bereaksi dengan NaOH sebagai larutan pentitir. Gugus-gugus COOH dan OH pada makromolekul HA akan berperan sebagai penentu jumlah *site* pertukaran MI-HA. Untuk kasus HA *Aldrich* pada titik akhir titrasi diperoleh kapasitas pertukaran proton maksimum yaitu 4,95 meq/g⁽¹⁴⁾. Konsentrasi gugus fungsional yang terdisosiasi ($[R]$) pada setiap harga pH dapat dihitung dari hasil titrasi dengan persamaan:



Gambar 1. Kurva titrasi asam humus dengan 0,1 M NaOH, *Ionic strength* $I = 0,1 \text{ M}$ ⁽¹¹⁾

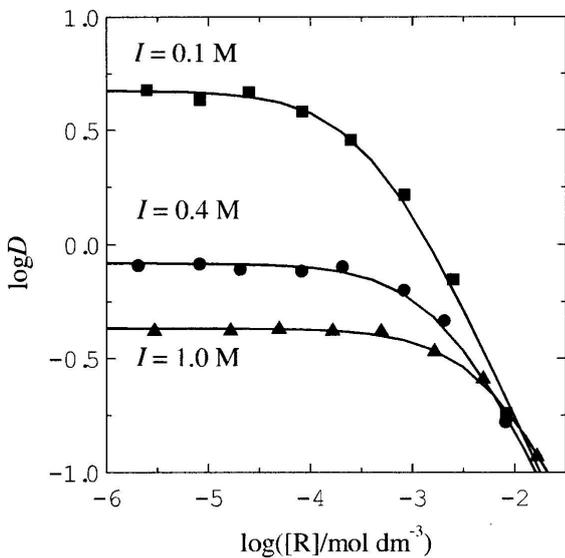
Kompleksasi MI-HA pada kondisi pH yang berbeda yang dipelajari dengan cara spektrofotometri disajikan pada Gambar 2⁽¹⁶⁾. Hasil ini dengan jelas memperlihatkan terjadinya peningkatan kompleksasi MI-HA seiring dengan meningkatnya pH larutan. Pembentukan kompleks MI-HA pada gambar diperlihatkan oleh terjadinya peningkatan *peak* kurva pada daerah panjang gelombang $\lambda = 994 \text{ nm}$. Terlihat bila pada kondisi pH 6 kompleks yang terbentuk masih sedikit, kemudian bersamaan dengan meningkatnya pH larutan kompleksasi yang terbentuk semakin membesar. Hal ini bersesuaian dengan hasil titrasi yang menunjukkan bahwa adanya penambahan NaOH ke larutan akan meningkatkan pH larutan yang menyebabkan terjadinya penguraian gugus fungsional HA (a) dan ini meningkatnya muatan negatif pada HA. Banyaknya muatan negatif pada HA mengakibatkan *site* interaksi HA meningkat atau dengan kata lain akan meningkatkan kemungkinan MI di larutan untuk



Gambar 2. Spektrum absorbansi proses kompleksasi MI-HA dengan kondisi pH larutan yang berbeda menurut Kim-Sekine ^[15]

berkoordinasi dengan HA, membuat kemungkinan terjadinya reaksi kompleksasi MI-HA juga semakin besar dan dapat meningkatkan nilai $\log b_a$ dari kompleks MI-HA. Dari hasil ini dapat diketahui adanya hubungan ketergantungan antara pH larutan dengan besar kompleksasi MI-HA.

Hubungan antara $\log b_a$ yang terbentuk dengan I disajikan pada Gambar 3⁽¹²⁾. Terlihat bahwa perubahan $\log D(b_a)$ dipengaruhi oleh perubahan kekuatan ion larutan (I).

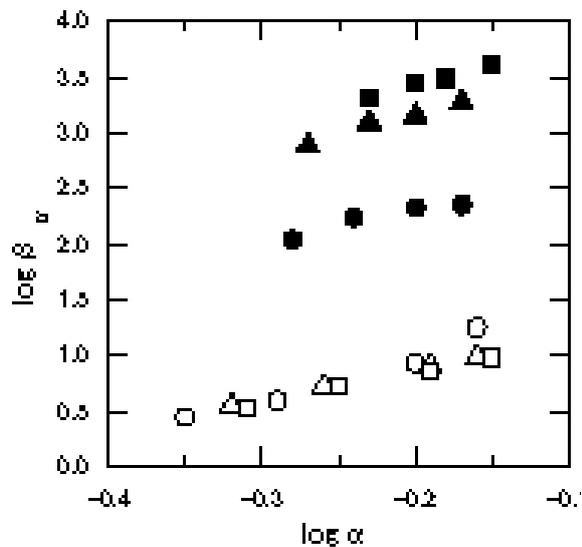


Gambar 3. Pengaruh kekuatan ion larutan terhadap $\log D(b_a)$ ⁽¹²⁾

$\log b_a$ vs $\log a$. Percobaan pengaruh C_{MI} terhadap $\log b_a$ dilakukan dengan menggunakan 3 konsentrasi MI yang berbeda ($10^{-8} - 10^{-4} \text{ M}$). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa asam humus dengan komposisinya yang heterogen saat $a\text{-HA}$ meningkat menyebabkan meningkatnya konsentrasi disosiasi gugus fungsional yang dimulai dari *site* pertukaran kuat. Hasil lainnya juga menunjukkan bila C_{MI} meningkat maka $\log b_a$ akan menurun⁽¹¹⁻¹⁴⁾. Komposisi HA yang heterogen mengandung *site* pertukaran kuat dan lemah. Pada saat C_{MI} rendah, seluruh MI akan berinteraksi dengan

Terjadinya perubahan pH larutan menyebabkan terjadinya disosiasi gugus fungsional HA (a) yang menyebabkan perubahan $[R]$. Situasi ini menyebabkan suasana anionik di sekeliling makromolekul HA menjadi meningkat dan akan memberikan suatu kerapatan muatan negatif yang tinggi pada permukaan koloid. Muatan negatif yang terjadi kemudian dinetralkan oleh ion-ion Na^+ sebagai ion latar dari larutan. Adanya MI di larutan menyebabkan ion-ion Na^+ dan MI berkumpul disekitar makromolekul HA membentuk kuasi *electrical double layer*. Ketergantungan nilai $\log b_a$ terhadap I terjadi karena adanya kompetisi antara Na^+ dan MI pada daerah *double layer* ini. Larutan dengan I yang tinggi akan memberikan nilai $\log b_a$ yang lebih rendah, karena MI yang berinteraksi dengan HA harus mampu berkompetisi dengan ion Na yang lebih pekat yang ada di sekeliling makromolekul HA. Dari hasil ini ditunjukkan bahwa pembentukan kompleks MI-HA juga dipengaruhi oleh I larutan.

Pada Gambar 4 ditunjukkan pengaruh konsentrasi MI terhadap $\log b_a\text{-MI-HA}$ dalam bentuk



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi MI terhadap $\log b_a\text{-MI-HA}$ ⁽¹³⁾