

STUDY ON THE RATE OF REDUCTION OF Cr(VI) TO Cr(III) BY HUMIC ACID USING CONTINUUM MULTICOMPONENT MODEL

Laju Reduksi Cr (VI) menjadi Cr(III) oleh Asam Humat Menggunakan Model Multikomponen Kontinyu

Uripto Trisno Santoso, Herdiansyah

*Program Studi Kimia Fakultas MIPA Universitas Lambung Mangkurat,
Jl. Jend. A. Yani Km 35,8 Banjarbaru, Kalimantan Selatan 70714*

Wega Tri Sunaryanti, Sri Juari Santosa

*Jurusan Kimia, Fakultas MIPA
Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta*

ABSTRACT

The objective of this study is to develop a rate equation for reduction of Cr(VI) by humic acid (HA) using a continuum multicomponent model. HA was extracted from peat soil samples in Gambut Subdistrict, South Kalimantan. Parameters influencing the rate of reduction, i.e., medium acidity ($[H^+]$), as well as initial humic acid concentrations ($[HA]_0$) and initial Cr(VI) concentrations ($[Cr(VI)]_0$) were critically evaluated.

Experiments were performed in triplicate tests. Aliquots of stock solution containing 100 mg/L HA were equilibrated for 24 h at pH 1.5, 2.05, 3.2, 5.6, and 6.5 before being spiked with 0.02 mM of Cr(VI). $[Cr(VI)]$ was determined by 1,5-diphenylcarbazide spectrometric method. A similar set of rate experiments was conducted at a fixed pH of 1.5 and an $[Cr(VI)]_0$ of 0.02 mM and with $[HA]_0$ of 25, 50, 75, 100, 150, 200, and 250 mg/L. A third set of batch experiment was performed at pH 1.5, an $[HA]_0$ of 100 mg/L, and $[Cr(VI)]_0$ 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, and 0.20 mM. The results showed that the rate of reduction cannot be adequately modeled by either a simple first- or second- order rate equation. A continuum multicomponent model adequately describes the effect of solution parameters on the rates of Cr(VI) reduction.

Keywords: *rate of reduction, Cr(VI), humic acid, continuum multicomponent model*

PENDAHULUAN

Konsentrasi dan toksisitas kromium terlarut dan mobilitasnya dalam lingkungan perairan bergantung pada keadaan oksidasinya. Keadaan oksidasi kromium yang paling stabil di lingkungan adalah +3 dan +6 [1,2]. Kromium(VI) lebih toksik dan lebih mobil daripada kromium(III) [1]. Spesies Cr(III) relatif tidak toksik, tidak korosif dan tidak karsinogenik bahkan dalam jumlah kecil merupakan bahan pokok yang diperlukan untuk metabolisme karbohidrat dalam mamalia [3]. Batas maksimum yang diperbolehkan untuk logam krom dalam air minum adalah sebesar 0,05 mg/L [4,5].

Salah satu cara untuk mengurangi toksisitas Cr(VI) adalah dengan cara mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III). Kromium(VI) dalam tanah dapat direduksi menjadi Cr(III) melalui reaksi redoks dengan spesies-spesies anorganik dalam air, transfer elektron pada permukaan mineral, reaksi dengan senyawa non-humat seperti karbohidrat dan protein atau melalui reduksi oleh senyawa

humat. Di antara reduktor tersebut, senyawa humat yang merupakan konstituen utama dalam tanah gambut merupakan sumber yang baik sebagai donor elektron untuk reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) [1].

Di Indonesia terdapat lahan gambut seluas 26,5 juta hektar yang sebagian besar terbentang di pulau Kalimantan dan Sumatera [6]. Pemanfaatan gambut sebagai media tumbuh tanaman dihadapkan pada berbagai kendala yang cukup serius [7]. Secara umum, kendala kimiawi yang dihadapi pada pemanfaatan gambut sebagai lahan pertanian adalah keasaman yang tinggi dan ketersediaan hara mikro dan hara makro yang sangat rendah [8]. Karena di Indonesia terdapat banyak industri yang dapat menghasilkan limbah Cr(VI), seperti: industri pelapisan logam, cat, tekstil dan industri penyamakan kulit, maka penelitian tentang pemanfaatan senyawa humat tanah gambut untuk mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) merupakan suatu upaya yang baik untuk meningkatkan nilai

ekonomis tanah gambut sekaligus memecahkan masalah toksisitas limbah Cr(VI).

Wittbrodt dan Palmer [9] telah melakukan studi reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) oleh asam fulvat sebagai donor elektronnya. Hasilnya menunjukkan bahwa laju reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) selain bergantung pada konsentrasi awal Cr(VI), konsentrasi awal asam fulvat dan pH larutan, juga bergantung pada perubahan jumlah fraksi asam fulvat yang teroksidasi selama reaksi berlangsung sehingga laju reduksi Cr(VI) oleh asam fulvat tidak dapat ditentukan dengan menggunakan model kinetika reaksi orde satu atau dua sederhana tetapi dapat ditentukan dengan menggunakan model multikomponen kontinyu. Mengingat asam humat memiliki struktur dan kandungan gugus fungsi yang mirip dengan asam fulvat maka dapat diasumsikan bahwa asam humat dapat mereduksi Cr(VI) dan laju reduksinya tidak dapat ditentukan dengan menggunakan model kinetika reaksi orde satu atau dua sederhana tetapi dapat ditentukan dengan menggunakan model multikomponen kontinyu.

METODE PENELITIAN

Tempat, Alat dan Bahan Penelitian

Tempat Penelitian

Percobaan isolasi dan reduksi dilakukan di laboratorium kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat, sedangkan karakterisasi asam humat (spektra IR) dilakukan di Laboratorium Kimia Organik FMIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Bahan Penelitian

Asam humat yang digunakan dalam penelitian ini diisolasi dari tanah gambut yang berasal dari kecamatan Gambut, Kalimantan Selatan. Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini berkualitas analitik (*analytical grade*) produksi E. Merck, yang meliputi: (1) Pereaksi untuk isolasi asam humat, yaitu: NaOH 0,1 N; HCl 6 N, gas N₂, KOH 0,1N; KCl, campuran HCl 0,1N dan HF 0,3 N serta AgNO₃ 1 N, (2) Larutan induk Cr(VI) 20 mmol/L dibuat dengan cara melarutkan 2,942 g kristal K₂Cr₂O₇ dalam 1000 mL akuabides, (3) Larutan 1,5-difenilkarbasid 0,5% dibuat dengan cara melarutkan 0,25 g kristal 1,5-difenilkarbasid dalam 50 mL aseton. Larutan ini selalu dibuat baru setiap analisis Cr(VI) siap dilakukan, (4) Larutan induk H₂SO₄ 5 M dibuat dengan cara melarutkan 27,25 mL larutan H₂SO₄ pekat 98% ke dalam akuabides sampai volume 1000 mL, (5) tablet buffer pH 4,0; 7,0 dan 9,2.

Alat

Di samping peralatan gelas standar laboratorium, dalam penelitian ini digunakan pula peralatan khusus, seperti: (1) Penggojok (*shaker*), (2) Pemusing (*Sentrifugator*), (3) *Freeze Dryer*, (4) Spektrofotometer UV-Vis, (5) Neraca analitik digital, (6) Kertas saring Whatman No. 42, dan (7) Spektrofotometer Inframerah (di FMIPA UGM).

Cara Kerja

Ekstraksi asam humat dari tanah gambut

Seribu seratus gram tanah gambut diekstraksi dengan 11.000 mL NaOH 0,1 N (perbandingan tanah gambut dengan pelarut = 1:10) selama 24 jam di bawah kondisi atmosfer nitrogen. Supernatan yang terbentuk didekantir lalu diasamkan dengan larutan HCl 6 N hingga pH 1 dan didiamkan selama 16 jam. Setelah didiamkan selama 16 jam, di dalam sistem terbentuk 2 lapisan: lapisan atas berupa supernatan asam fulvat dan lapisan bawah adalah endapan asam humat. Pemisahan antara asam humat dan asam fulvat dilakukan dengan cara sentrifugasi pada kecepatan 12.000 rpm selama 10 menit. Padatan yang diperoleh merupakan asam humat kotor. Selanjutnya, padatan ini dilarutkan ke dalam 1840 mL larutan KOH 0,1 N di bawah kondisi atmosfer nitrogen. Ke dalam larutan ditambahkan sejumlah berat tertentu garam KCl hingga konsentrasi ion K⁺ dalam larutan tepat 0,3 M lalu disentrifugasi dengan kecepatan 12.000 rpm selama 10 menit. Supernatan asam humat dipisahkan dari pengotor yang berupa padatan, kemudian diendapkan dengan menggunakan larutan HCl 6 N hingga pH 1 dan didiamkan selama 16 jam. Setelah didiamkan selama 16 jam, suspensi disentrifugasi dengan kecepatan 12.000 rpm selama 10 menit. Padatan asam humat yang diperoleh dimasukkan ke dalam wadah plastik yang berisi larutan campuran HCl 0,1 N dan HF 0,3 N kemudian digojog dengan bantuan alat penggojok (*shaker*) selama 20 jam pada temperatur kamar. Endapan yang terbentuk kemudian dibilas dengan akuades sampai air bilasannya bebas Cl⁻ (diuji dengan larutan AgNO₃). Proses pemurnian ini dilakukan sebanyak 2 kali.

Reduksi Cr(VI) oleh asam humat

Penentuan laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat dilakukan dengan cara mengukur konsentrasi Cr(VI) pada setiap waktu tertentu. Percobaan dilakukan dengan 3 kali pengulangan pada temperatur kamar dan menggunakan asam humat berlebih: 13 –335 kali konsentrasi Cr(VI). Pada semua percobaan, digunakan KCl hingga 0,1 M sebagai efek kekuatan ionik dalam larutan.

Pengaruh pH terhadap laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat

Sebanyak 0,2 mL H_2SO_4 0,1 M ditambahkan ke dalam erlenmeyer 300 mL. Ke dalam erlenmeyer ini ditambahkan 60 mL asam humat netral 500 ppm. Campuran ini kemudian diencerkan dengan akuabides sampai volumenya menjadi 299 mL (pH = 6,5). Erlenmeyer dibungkus rapat dengan aluminium foil dan dibiarkan selama 24 jam agar tercapai kesetimbangan pH. Ke dalam campuran ditambahkan 1 mL Cr(VI) 6 mM, dibungkus lagi dengan aluminium foil hingga tidak tembus cahaya. Campuran ini diaduk sebentar dengan pangaduk magnetik kemudian didiamkan selama waktu tertentu. Perubahan konsentrasi Cr(VI) dalam larutan diukur setelah waktu reaksi (jam) : 0,5; 1, 2, 3, 24, 48, 72, 96, 120, 168, 216 dan 240 dihitung sejak penambahan Cr(VI). Pengukuran Cr(VI) dilakukan dengan cara mengambil 6 mL larutan kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring Whatman no. 42 dalam keadaan gelap. Supernatan diambil sebanyak 5 mL, ditambah 0,2 mL H_2SO_4 1 N dan 0,2 mL difenilkarbasid 0,5%, digojok sebentar, didiamkan selama 15 menit selanjutnya diukur absorbansinya.

Percobaan yang sama juga dilakukan seperti cara di atas tetapi kuantitas H_2SO_4 yang ditambahkan berbeda, yaitu masing-masing sebanyak: 0,25 mL H_2SO_4 0,1 N; 0,2 mL H_2SO_4 1 N; 0,6 mL H_2SO_4 1 N dan 1,6 mL H_2SO_4 1 N sehingga akan diperoleh campuran yang masing-masing mengandung asam humat 100 ppm, Cr (VI) 0,02

mM dengan pH larutan bervariasi yaitu: 5,6; 3,2; 2,05 dan 1,5.

Pengaruh konsentrasi awal asam humat terhadap laju reduksi Cr(VI)

Dibuat 7 buah seri larutan dimana masing-masing larutan mengandung 1,6 mL H_2SO_4 1 N dan 1 mL Cr(VI) 6 mM tetapi kuantitas asam humat 500 ppm bervariasi (mL), yaitu: 15, 30, 45, 60, 90, 120 dan 150. Tujuh seri larutan ini mengandung konsentrasi awal asam humat bervariasi (ppm): 25, 50, 75, 100, 150, 200 dan 250 tetapi pH dan kandungan Cr(VI) sama, yaitu masing-masing sebesar 1,5 dan 0,02 mM.

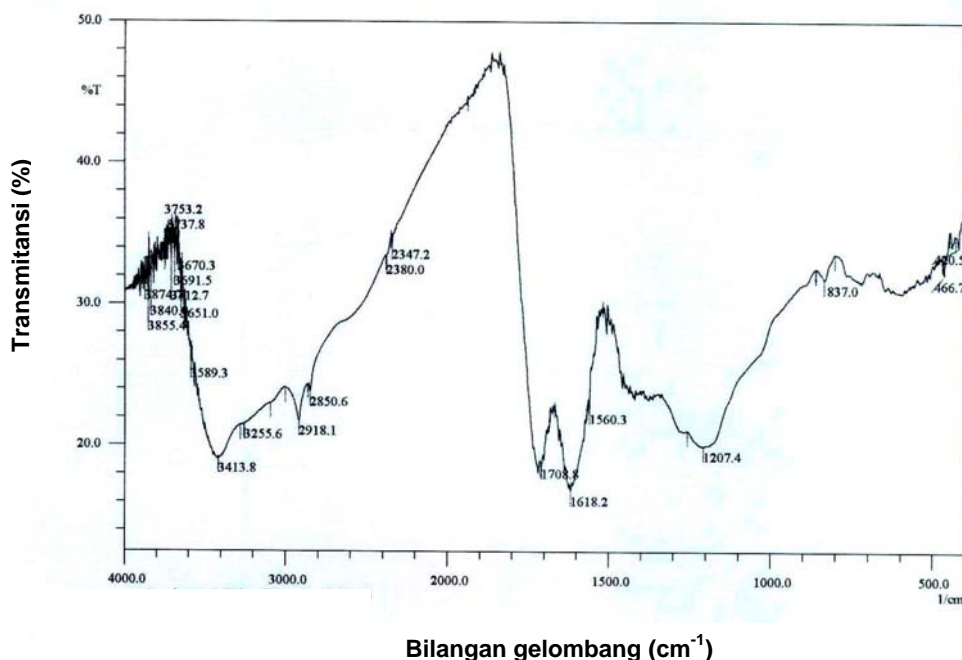
Pengaruh konsentrasi awal Cr(VI) terhadap laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat

Dibuat 5 buah seri larutan dimana masing-masing larutan mengandung 1,6 mL H_2SO_4 1 N dan 60 mL asam humat netral 500 ppm tetapi kuantitas Cr(VI) 6 mM yang ditambahkan bervariasi (mL), yaitu: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 dan 10,0. Lima seri larutan ini mengandung konsentrasi awal Cr(VI) bervariasi (mM): 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 dan 0,2 tetapi pH dan kandungan asam humat sama, yaitu masing-masing sebesar 1,5 dan 100 ppm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi dan Pemurnian Asam Humat

Spektra inframerah asam humat hasil pemurnian yang diperoleh dari penelitian ini disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1 Spektra inframerah asam humat hasil pemurnian

Berdasarkan spektra inframerah asam humat hasil pemurnian seperti yang tersaji pada Gambar 1, vibrasi ulur -OH teridentifikasi pada angka gelombang $3431,1 \text{ cm}^{-1}$ dan vibrasi ulur -C-H alifatik teridentifikasi pada angka gelombang $2918,1 \text{ cm}^{-1}$ dan $2850,6 \text{ cm}^{-1}$. Pita serapan yang muncul pada angka gelombang $1708,8 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur dari -C=O dari gugus -COOH . Angka gelombang ini sedikit lebih rendah bila dibandingkan dengan angka gelombang gugus karbonil terisolasi (1730 cm^{-1}) sebagai akibat adanya keterlibatan resonansi -C=O dalam gugus -COOH . Pita serapan pada angka gelombang $1618,2$ ditafsirkan sebagai gugus C=C aromatik dan H terkonjugasi dari keton. Di samping itu, C=C aromatik ditunjukkan pula dengan munculnya pita serapan lemah pada angka gelombang $1560,3 \text{ cm}^{-1}$. Vibrasi ulur -OH dari gugus -COOH dan C-O dari gugus -COOH teridentifikasi pada angka gelombang $1207,4 \text{ cm}^{-1}$.

Angka gelombang gugus fungsional tersebut sesuai dengan data spektroskopi inframerah asam humat yang dikemukakan oleh Stevenson [10]. Data tersebut menunjukkan bahwa pita serapan utama asam humat muncul pada angka gelombang 3300 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur gugus -OH . Pita serapan pada angka gelombang 2900 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur dari -C-H alifatik. Pita serapan yang muncul pada angka gelombang di sekitar 1720 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur -C=O dari gugus -COOH dan keton. Pita serapan pada angka gelombang 1610 cm^{-1} menunjukkan -C=C aromatik dan H terkonjugasi dari gugus keton. Disamping itu, -C=C aromatik ditunjukkan pula dengan munculnya pita serapan lemah pada angka gelombang di sekitar 1500 cm^{-1} . Pita serapan yang muncul pada angka gelombang 1250 menunjukkan vibrasi ulur gugus C-O- dan -OH dari gugus -COOH .

Data spektra inframerah asam humat pemurnian yang diperoleh dalam penelitian ini juga sejalan dengan hasil isolasi dan pemurnian asam humat yang telah dilakukan oleh Stevenson dan Goh [10], yang menunjukkan bahwa karakteristik spektra inframerah asam humat ditandai dengan munculnya pita serapan pada angka gelombang pada daerah $3400, 2900, 1720, 1600$ dan 1200 cm^{-1} . Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa hasil isolasi dan pemurnian asam humat dalam penelitian ini berada pada arah yang benar.

Berdasarkan hasil analisis spektra inframerah di atas, dapat dinyatakan bahwa asam humat ini

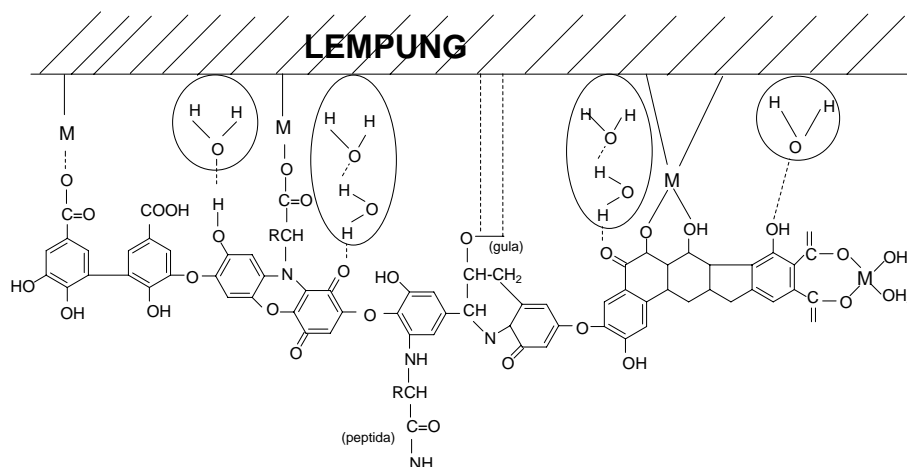
didominasi oleh gugus -OH dan gugus -COOH . Dominasi gugus -OH ditandai dengan puncak serapan yang sangat karakteristik pada spektra asam karboksilat, yaitu munculnya puncak serapan pada angka gelombang di sekitar $3413,8 \text{ cm}^{-1}$ sebagai vibrasi ulur -OH . Dominasi gugus -COOH ditandai dengan munculnya puncak serapan pada angka gelombang $1207,4 \text{ cm}^{-1}$ sebagai vibrasi ulur gugus -OH dan C-O dari gugus -COOH serta pita serapan yang muncul pada angka gelombang $1708,8 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ulur dari C=O dari gugus -COOH . Vibrasi ulur gugus -OH diperkuat dengan munculnya pita serapan pada angka gelombang $2644,2 \text{ cm}^{-1}$.

Dari Gambar 1 dapat diketahui bahwa pada asam humat hasil pemurnian tidak tampak angka gelombang di sekitar 1380 cm^{-1} yang menunjukkan bahwa asam humat yang diperoleh sudah bebas dari pengotor ion-ion logam. Menurut Stevenson [10], jika asam humat berinteraksi dengan logam maka akan muncul pita serapan pada angka gelombang di sekitar 1380 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur simetri anion -COO- [10]. Hal ini terjadi karena pada tahap pemurnian, digunakan larutan campuran HCl $0,1 \text{ N}$ dan HF $0,3 \text{ N}$ yang dapat membebaskan asam humat dari pengotor bahan-bahan anorganik seperti lempung, silika dan logam. Di samping itu, HCl telah terbukti mampu menghidrolisis senyawa-senyawa yang mengandung nitrogen, karbohidrat dan bahan-bahan organik lain yang teradsorpsi pada asam humat [11]. Hal ini diperkuat oleh hasil penetapan kadar abu asam humat pada berbagai tahap pemurnian (Tabel 1).

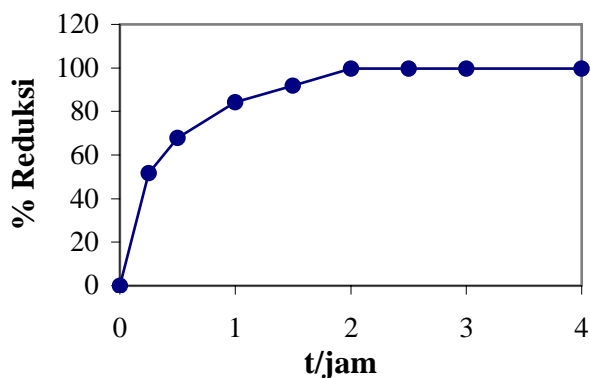
Data dalam Tabel 1 menunjukkan bahwa asam humat tanpa pemurnian memiliki kadar abu yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan asam humat setelah pemurnian. Hal ini dapat dipahami bahwa secara natural asam humat dapat berinteraksi dengan bahan anorganik seperti lempung dan logam membentuk suatu kompleks lempung-logam-asam humat seperti yang dimodelkan pada Gambar 2.

Tabel 1 Kadar abu asam humat

Tahap pemurnian	Kadar abu (%)
AH tanpa pemurnian	15,20
AH 1 kali pemurnian	0,78
AH 2 kali pemurnian	0,68



Gambar 2 Model interaksi antara logam, lempung dan asam humat dalam tanah (Stevenson, 1994)



Gambar 3 Persen reduksi Cr(VI) oleh asam humat pada berbagai waktu reaksi untuk campuran 0,5 mL asam humat 1000 ppm, 2,5 mL Cr(VI) 2 mM dan 2 mL H₂SO₄ pekat

Penentuan Kapasitas Reduksi Cr(VI) oleh Asam Humat

Gambar 3 menunjukkan pengaruh lama reaksi terhadap tingkat reduksi Cr(VI) oleh asam humat. Semakin lama reaksi, reduksi akan semakin besar dan akhirnya akan mencapai suatu harga maksimum. Penentuan kapasitas reduksi dilakukan pada kondisi yang sangat asam agar reaksi lebih cepat. Gambar 3 menunjukkan bahwa konsentrasi asam humat yang digunakan sudah cukup berlebih relatif terhadap konsentrasi Cr(VI). Ini dibuktikan bahwa pada waktu reaksi dari 2 hingga 4 jam, persen reduksi sudah ~100%. Karena konsentrasi asam humat relatif berlebih terhadap konsentrasi Cr(VI), ini berarti masih ada gugus fungsi asam humat yang belum teroksidasi.

Penentuan kapasitas reduksi asam humat terhadap Cr(VI) dalam percobaan ini dimaksudkan untuk mencari konsentrasi ekuivalen gugus fungsi dalam asam humat yang dapat mereduksi Cr(VI) sehingga perlu dilakukan serangkaian percobaan reduksi dengan konsentrasi Cr(VI) lebih besar. Dengan memperbesar konsentrasi Cr(VI) relatif terhadap asam humat maka pada suatu saat akan

diperoleh keadaan dimana semua gugus-gugus fungsi dalam asam humat yang dapat mereduksi Cr(VI) telah teroksidasi semua. Kuantitas maksimum asam humat yang teroksidasi menunjukkan konsentrasi ekuivalen maksimum gugus-gugus fungsi asam humat yang dapat mereduksi Cr(VI) sehingga harga konsentrasi ekuivalen awal asam humat, [AH]₀, dapat ditentukan. Dari Gambar 4 tampak bahwa rasio Cr(VI) yang tereduksi per berat asam humat mencapai maksimum pada harga = 26,89 μmol Cr(VI)/mg asam humat = 268,9 cmol/kg asam humat. Karena untuk mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) dibutuhkan 3 elektron maka konsentrasi ekuivalen maksimum asam humat adalah = 3 (ekuivalen/mol Cr(VI)) x 26,89 μmol Cr(VI)/mg AH = 80,67 μekuivalen/mg asam humat.

Pengujian Cr(VI) yang Teradsorp oleh Asam Humat

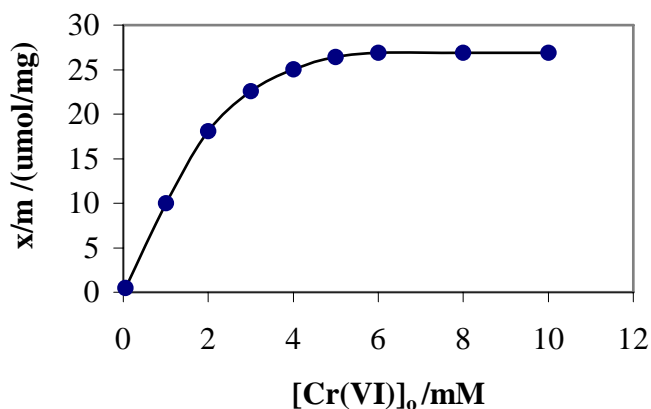
Dari hasil 2 seri percobaan, larutan yang pertama tidak ditambah KH₂PO₄ sedangkan larutan yang kedua ditambah dengan 5 mL KH₂PO₄ 0,5 M, setelah dibandingkan ternyata tidak memberikan

perbedaan penurunan konsentrasi Cr(VI) dalam larutan setelah waktu reaksi 3 jam. Sebaliknya, percobaan oksidasi terhadap supernatan dengan larutan KMnO_4 0,1 M menghasilkan kenaikan konsentrasi Cr(VI) dalam supernatan. Ini menunjukkan bahwa reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) memang terjadi.

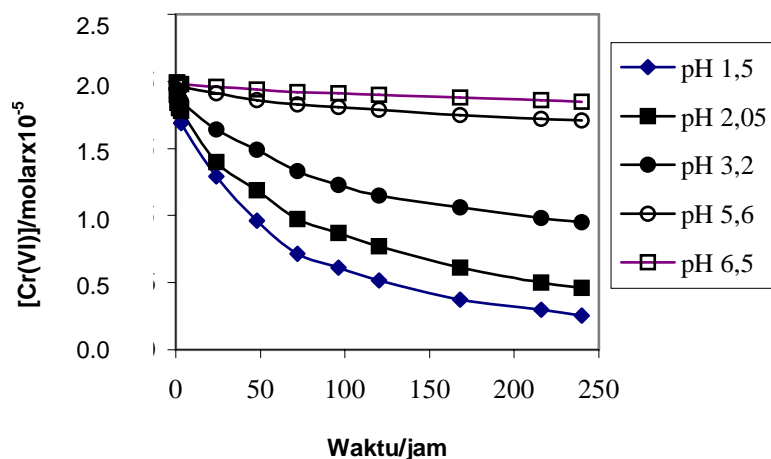
Menurut Cotton dan Wilkinson [12], pembentukan ester kromat merupakan prekursor bagi terjadinya reduksi Cr(VI). Elovitz [9] menyatakan bahwa pembentukan ester kromat dari fenol adalah cepat, spontan, reversibel dan tidak bergantung pada pH.

Hasil yang diperoleh dalam penelitian ini menunjukkan bahwa penurunan konsentrasi Cr(VI) sangat bergantung pada pH (Gambar 5). Di

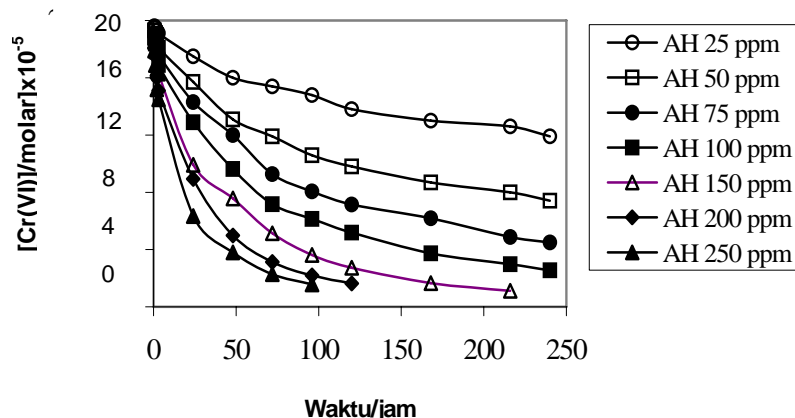
samping itu, hasil penelitian Wittbrodt dan Palmer [9] menunjukkan bahwa reduksi Cr(VI) oleh asam humat tidak dipengaruhi oleh efek kuat ionik medium (*ionic strength*) maupun jenis *background electrolyte*. Dalam Aiekn, dkk. [13] ditunjukkan bahwa keberadaan *background electrolyte* dapat mempengaruhi konformasi struktur asam humat. Semakin besar efek kuat ionik medium, struktur asam humat cenderung kaku (*rigid*) dan menggumpal. Bila penurunan konsentrasi Cr(VI) karena adsorpsi maka semakin besar efek kuat ionik medium maka semakin besar penurunan konsentrasi Cr(VI). Oleh karena itu, penurunan konsentrasi Cr(VI) yang teramati dalam percobaan ini adalah karena proses reduksi, bukan karena adsorpsi atau kompleksasi.



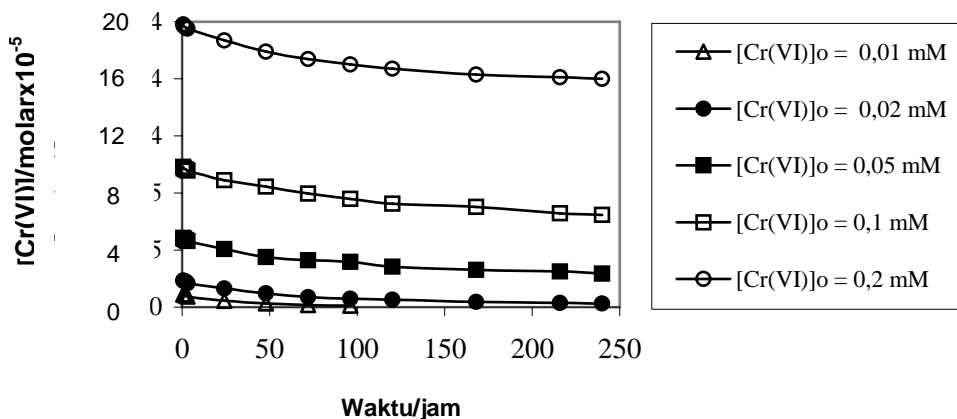
Gambar 4 Rasio μmol Cr(VI) yang tereduksi per mg asam humat pada berbagai konsentrasi awal Cr(VI)



Gambar 5 Penurunan konsentrasi Cr(VI) selama reaksi pada berbagai pH larutan yang berbeda



Gambar 6 Penurunan konsentrasi Cr(VI) selama reaksi pada berbagai konsentrasi awal asam humat



Gambar 7 Penurunan konsentrasi Cr(VI) selama reaksi pada berbagai konsentrasi awal Cr(VI)

Penentuan Kinetika Reduksi Cr(VI) oleh Asam Humat

Gambar 6 merupakan grafik penurunan konsentrasi Cr(VI) selama reaksi untuk konsentrasi awal asam humat yang berbeda tetapi pH dan konsentrasi awal Cr(VI) yang sama. Gambar 7 merupakan kurva penurunan konsentrasi Cr(VI) selama reaksi untuk konsentrasi awal Cr(VI) yang berbeda tetapi konsentrasi awal asam humat dan pH sama. Dari gambar 5, 6 dan 7 terlihat bahwa tingkat reduksi Cr(VI) meningkat dengan naiknya konsentrasi asam humat, dengan turunnya pH atau dengan turunnya konsentrasi awal Cr(VI).

Gambar 9, 10 dan 11 masing-masing menunjukkan kurva hubungan $\ln C$ lawan waktu (t). C adalah konsentrasi Cr(VI) pada waktu t . Dari gambar tersebut tampak bahwa hubungan $\ln C$ lawan waktu tidak linear terutama pada pH dan konsentrasi awal Cr(VI) yang rendah serta pada konsentrasi awal asam humat yang tinggi. Kurva hubungan $\ln C$ lawan waktu tampak melengkung

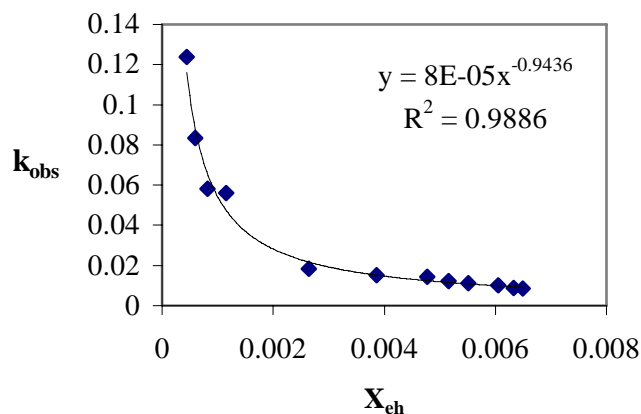
ke bawah pada awal reaksi dan akhirnya cenderung linear pada waktu reaksi yang lebih lama. Hal ini menimbulkan dugaan bahwa dalam asam humat terdapat komponen aktif yang berbeda, yaitu komponen yang dapat mereduksi Cr(VI) dengan cepat dan komponen yang kurang reaktif, yaitu yang dapat mereduksi Cr(VI) secara lebih lambat. Dugaan ini diperkuat oleh data hubungan k_{obs} lawan jumlah fraksi asam humat yang teroksidasi (X_{eh}) pada berbagai pH, konsentrasi awal asam humat atau konsentrasi awal Cr(VI). Sebagai contoh, untuk konsentrasi awal asam humat 100 ppm, konsentrasi awal Cr(VI) 0,02 mM dan pH 1,5, hubungan k_{obs} lawan X_{eh} disajikan pada Gambar 8.

Mengingat kinetika reduksi Cr(VI) oleh asam humat tidak dapat dimodelkan dengan kinetika orde pertama (kurva $\ln C$ lawan t tidak linear) maka akan dicoba dengan menggunakan kinetika reaksi orde dua. Dengan membuat kurva hubungan $(1/C - 1/C_0)$ lawan waktu (t), ternyata juga tidak diperoleh kurva yang linear sehingga reaksi reduksi Cr(VI) oleh

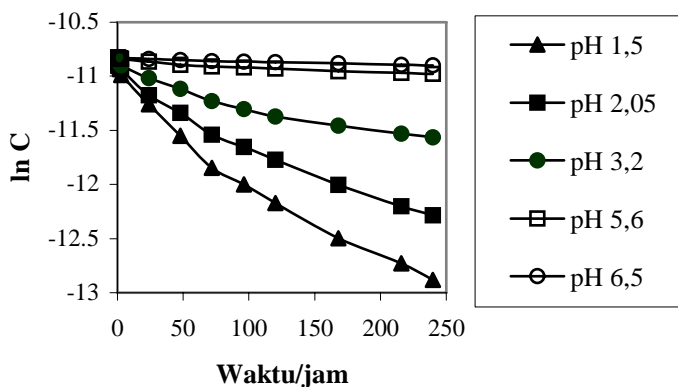
asam humat juga bukan merupakan suatu reaksi orde dua sederhana (gambar 12, 13 dan 14).

Ketidaklinearan hubungan $(1/C-1/C_0)$ akan tampak jelas pada waktu reaksi yang lebih lama, seperti hasil penelitian Wittbrodt dan Palmer [9]

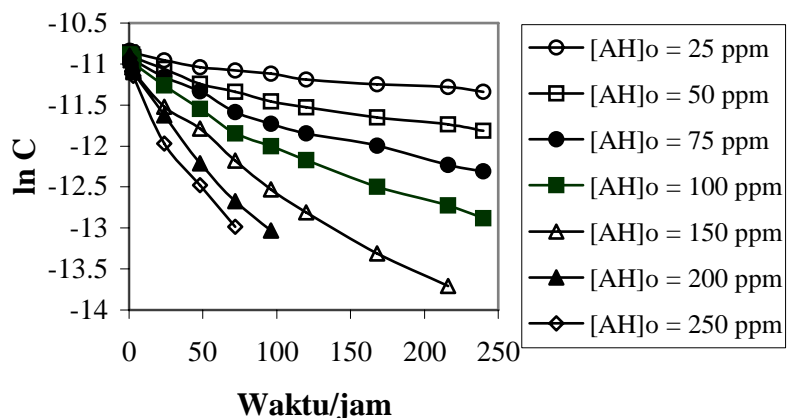
tentang reduksi Cr(VI) oleh asam fulvat (kurva tidak ditampilkan di sini), yang melakukan percobaan reduksi dengan waktu reaksi sampai ~2200 jam sehingga jelas bahwa laju reduksi Cr(VI) oleh asam fulvat bukan merupakan reaksi orde dua sederhana.



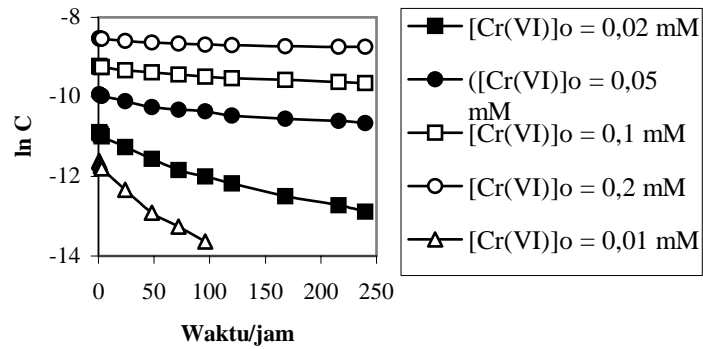
Gambar 8 Hubungan k_{obs} lawan jumlah fraksi asam humat yang teroksidasi (X_{eh}) untuk konsentrasi awal asam humat 100 ppm, konsentrasi awal Cr(VI) 0,02 mM dan pH 1,5.



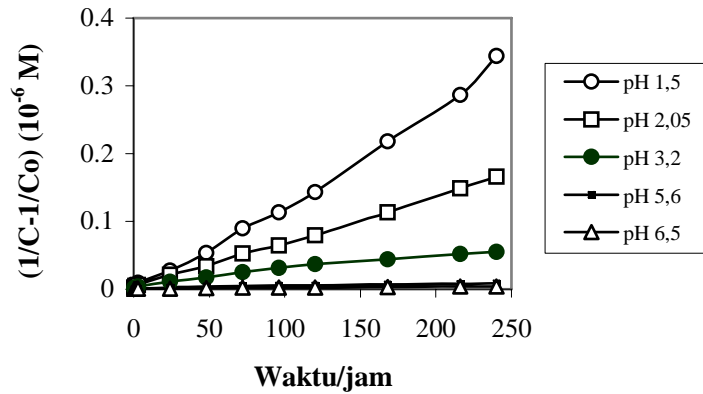
Gambar 9 Kurva $\ln C$ lawan t pada berbagai pH larutan yang berbeda



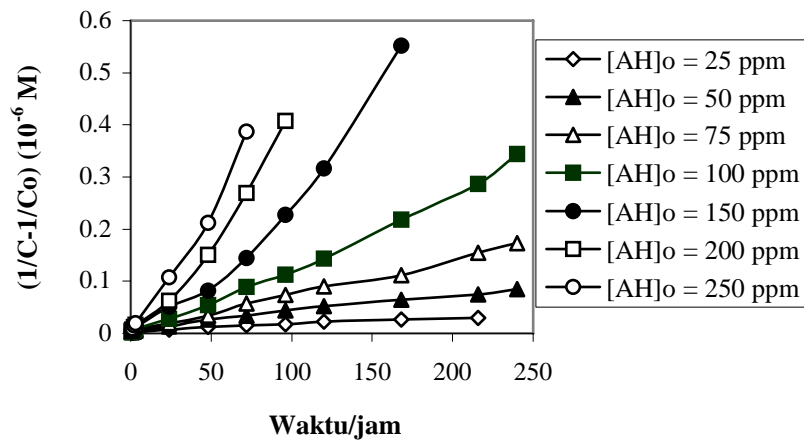
Gambar 10 Kurva $\ln C$ lawan t untuk berbagai konsentrasi awal asam humat yang berbeda



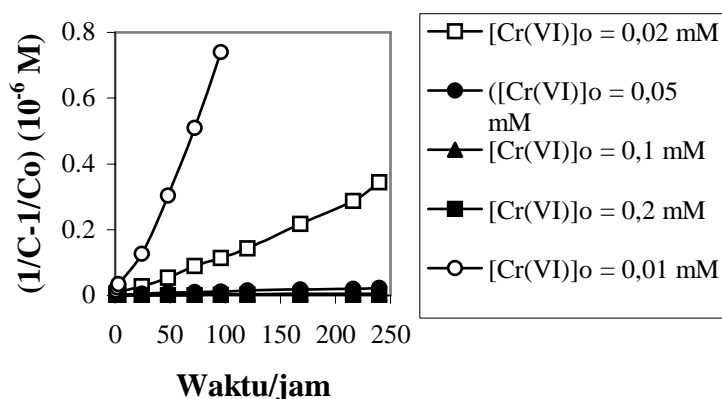
Gambar 11 Kurva $\ln C$ lawan t untuk berbagai konsentrasi awal Cr(VI) yang berbeda



Gambar 12 Kurva $(1/C-1/C_0)$ lawan t untuk pH larutan yang berbeda



Gambar 13 Kurva $(1/C-1/C_0)$ lawan t untuk konsentrasi awal asam humat yang berbeda



Gambar 14 Kurva (1/C-1/Co) lawan t untuk berbagai konsentrasi awal Cr(VI) yang berbeda

Dari gambar 8 dapat disimpulkan bahwa koefisien laju reaksi reduksi Cr(VI) orde-pseudo pertama juga bergantung pada jumlah fraksi asam humat yang teroksidasi (X_{eh}). Karena harga koefisien laju reaksi orde pseudo-pertama (k''') bergantung pada jumlah fraksi asam humat yang teroksidasi maka berikut ini akan dicari hubungan k''' dengan fraksi asam humat yang teroksidasi (X_{eh}).

Dalam pengembangan persamaan kecepatan reaksi reduksi Cr(VI) oleh senyawa organik alam, seringkali [Cr(VI)] dinyatakan sebagai $[HCrO_4^-]$. Persamaan laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat dapat dituliskan sebagai

$$r = k''' [HCrO_4^-] [AH]_o (1 - X_{eh}) \quad (1)$$

Harga k''' merupakan harga koefisien laju orde-pseudo pertama dibagi dengan nilai rasio $[HCrO_4^-]/[Cr(V)]_{total}$. Jika harga $[HCrO_4^-]$ diketahui maka harga rasio $[HCrO_4^-]/[Cr(V)]_{total}$ dapat diketahui dan nilai k''' juga dapat ditentukan.

Penentuan kinetika laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat dilakukan dengan metode *trial and error*, yaitu dengan mencari bentuk matematis hubungan laju reduksi Cr(VI) sebagai fungsi dari X_{eh} , pH, konsentrasi awal asam humat ($[AH]_o$) dan konsentrasi awal Cr(VI) ($[Cr(VI)]_o$). Hubungan k''' sebagai fungsi dari jumlah fraksi asam humat yang teroksidasi (X_{eh}) ditentukan dengan metode *curve fitting* menggunakan perangkat lunak program *Curve Expert* versi 1.34 (produksi Microsoft, 1993).

Hubungan k''' sebagai fungsi dari X_{eh} yang telah dicoba antara lain adalah:

1. Fungsi linear

$$k''' = a + bX_{eh}$$

2. Fungsi kuadrat

$$k''' = a + bX_{eh} + cX_{eh}^2$$

3. Fungsi polinomial berderajat 3, yaitu;

$$k''' = a + bX_{eh} + cX_{eh}^2 + dX_{eh}^3$$

4. Fungsi eksponensial

$$k''' = a e^{bX_{eh}}$$

5. Fungsi logaritmik

$$k''' = a + b \ln X_{eh}$$

6. Fungsi pangkat

$$k''' = a X_{eh}^b$$

7. Fungsi geometris

$$k''' = a X_{eh}^{bX_{eh}}$$

dengan a, b, c, d adalah koefisien persamaan (konstanta). Dari hasil perhitungan menggunakan program *Curve Expert*, ternyata hubungan k''' sebagai fungsi dari X_{eh} yang paling sesuai (*fit*) adalah bentuk fungsi pangkat:

$$k''' = a X_{eh}^b \quad (2)$$

$$\log k''' = \log a + b \log X_{eh} \quad (3)$$

dengan $a = k'''$, dan

$$X_{eh} = \frac{[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]}{[AH]_0} \quad (4)$$

Dengan membuat kurva hubungan $\log k'''$ lawan X_{eh} maka akan diperoleh intersep = $\log a$ dan slope = b. Dari hasil perhitungan hubungan $\log k'''$ lawan X_{eh} , diperoleh bahwa harga b rerata = -1,0 sedangkan harga a berubah sesuai dengan variasi pH, $[AH]_o$ atau $[Cr(VI)]_o$. Bila diamati, ternyata perubahan harga a adalah beraturan sesuai dengan kenaikan pH, $[AH]_o$ atau $[Cr(VI)]_o$. Karena pada masing-masing variasi pH, $[AH]_o$ atau $[Cr(VI)]_o$ juga didapatkan b = -1,0 maka dapat diduga bahwa k''' juga merupakan fungsi pangkat dari pH, $[AH]_o$ atau

[Cr(VI)]_o yang dapat dituliskan sebagai berikut:

$$k''' = k [H^+]^p [AH]_o^q [Cr(VI)]_o^r \quad (5)$$

Pada [AH]_o dan [Cr(VI)]_o tetap sedangkan pH divariasi maka berlaku persamaan:

$$k''' = k''' [H^+]^p \quad (6)$$

$$\log k''' = \log k''' + p \log [H^+] \quad (7)$$

Pada pH dan [Cr(VI)]_o tetap sedangkan [AH]_o divariasi maka berlaku persamaan:

$$k''' = k''' [AH]_o^q \quad (8)$$

$$\log k''' = \log k''' + q \log [AH]_o^q \quad (9)$$

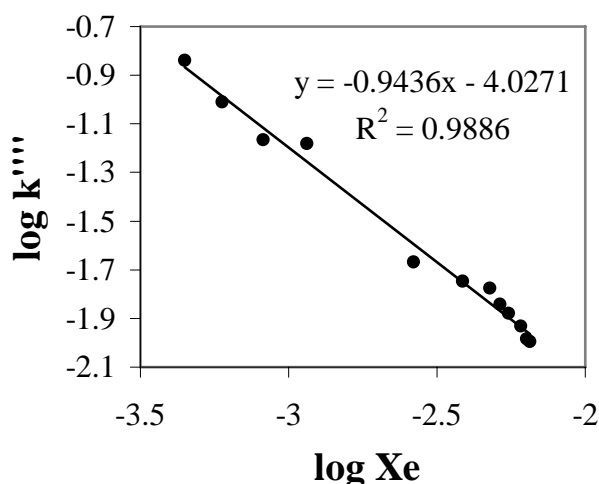
Pada pH dan [AH]_o tetap sedangkan [Cr(VI)]_o divariasi maka berlaku persamaan:

$$k''' = k''' [Cr(VI)]_o^r \quad (10)$$

$$\log k''' = \log k''' + r \log [Cr(VI)]_o^r \quad (11)$$

Dari persamaan (7), (9) dan (11) maka dapat ditentukan pengaruh pH, [AH]_o atau [Cr(VI)]_o terhadap laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat.

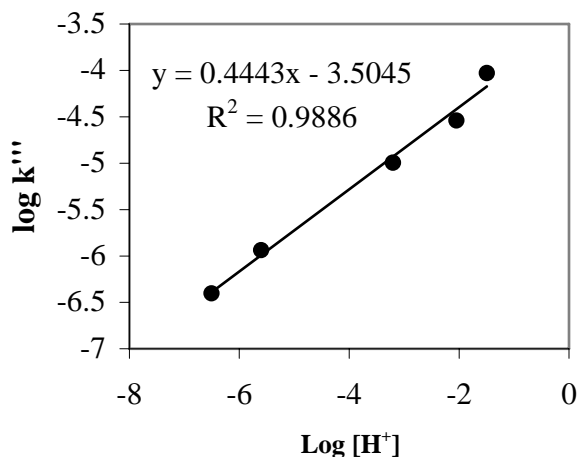
Hubungan $\log k'''$ lawan X_{eh} untuk konsentrasi awal asam humat 100 ppm, konsentrasi awal Cr(VI) 0,02 mM dan pH 1,5 disajikan pada Gambar 15, sedangkan harga slope dan intersep dari plot hubungan $\log k'''$ lawan X_{eh} pada berbagai konsentrasi awal asam humat, konsentrasi awal Cr(VI) dan variasi pH disajikan pada Tabel 2.



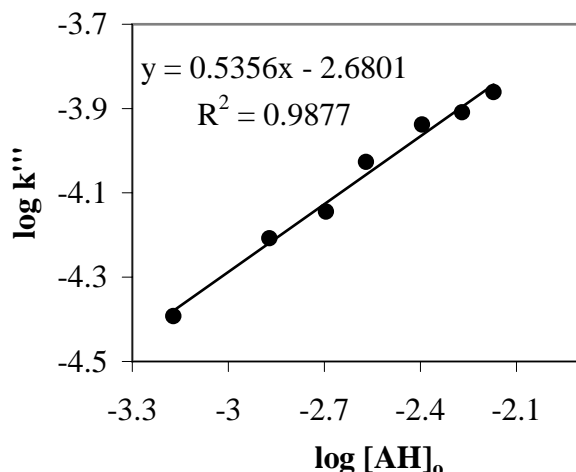
Gambar 15 Kurva $\log k'''$ lawan $\log X_{eh}$ untuk konsentrasi awal asam humat 100 ppm, [Cr(VI)]_o = 0,02 mM dan pH = 1,5

Tabel 2 Harga slope dan intersep plot $\log k'''$ lawan $\log X_{eh}$ pada berbagai konsentrasi awal asam humat, [Cr(VI)]_o dan pH

[Cr(VI)] _o (mmol/L)	[AH] _o ppm	pH	Intersep ($\log k'''$)	Slope (b)	r ²
0,02	100	1,5	-4,0271	-0,9436	0,9886
0,02	100	2,05	-4,5385	-1,0464	0,9897
0,02	100	3,2	-4,9932	-1,0433	0,9893
0,02	100	5,6	-5,9362	-0,9529	0,9744
0,02	100	6,5	-6,4020	-0,9783	0,9679
0,02	25	1,5	-4,3918	-0,9367	0,9790
0,02	50	1,5	-4,2070	-0,9514	0,9806
0,02	75	1,5	-4,1442	-0,9599	0,9830
0,02	100	1,5	-4,0271	-0,9436	0,9886
0,02	150	1,5	-3,9384	-0,9431	0,9859
0,02	200	1,5	-3,9094	-0,9510	0,9863
0,02	250	1,5	-3,8610	-0,9531	0,9796
0,01	100	1,5	-3,8766	-0,9389	0,9860
0,02	100	1,5	-4,0271	-0,9436	0,9886
0,05	100	1,5	-4,3826	-0,9912	0,9894
0,10	100	1,5	-4,4420	-0,9484	0,9854
0,20	100	1,5	-4,6588	-0,9743	0,9888



Gambar 16 Kurva $\log k'''$ lawan $\log [H^+]$ untuk konsentrasi awal asam humat 100 ppm, $[Cr(VI)]_0 = 0,02$ mM



Gambar 17 Kurva $\log k'''$ lawan $\log [AH]_0$ untuk $[Cr(VI)]_0 = 0,02$ mM dan pH = 1,5

Dari data dalam tabel 2 tersebut, dapat diketahui bahwa harga slope (b) rerata = -0,968 dengan nilai standar deviasi sebesar 0,035 sehingga dapat dinyatakan bahwa harga b (nilai pangkat untuk X_{eh}) = -1,0.

Pengaruh pH terhadap Laju Reduksi Cr(VI) oleh Asam Humat

Pengaruh pH terhadap laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat dapat dicari dengan menggunakan persamaan (7). Dari data dalam tabel 2 dapat dibuat kurva hubungan $\log k'''$ lawan $\log [H^+]$, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 16, ternyata diperoleh suatu kurva linear dengan nilai $r^2 = 0,9886$.

Dari persamaan regresi linear, diperoleh harga slope = 0,4443 dan intersep = -3,5045 sehingga persamaan (7) dapat ditulis sebagai

$$k''' = 10^{-3,5045} [H^+]^{0,4443} \quad (12)$$

Dari persamaan (12) dapat diketahui bahwa k''' akan meningkat dengan bertambah besarnya $[H^+]$. Hal ini berarti laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat akan meningkat dengan semakin kecilnya pH (dari 6,5 sampai dengan 1,5).

Pengaruh Konsentrasi Awal Asam Humat terhadap Laju Reduksi Cr(VI) oleh Asam Humat

Pengaruh konsentrasi awal asam humat terhadap laju reduksi Cr(VI) dapat dicari dengan menggunakan persamaan (9). Dari data tabel 2 dapat dibuat kurva hubungan $\log k'''$ lawan $\log [AH]_0$, seperti pada Gambar 17 yang memberikan suatu kurva yang linear ($r^2 = 0,9877$).

Dari persamaan regresi linear yang diperoleh dari hubungan $\log k'''$ lawan $\log [AH]_0$ didapatkan slope = 0,5356 dan intersep = -2,6801 sehingga persamaan (37) dapat ditulis menjadi

$$k''' = 10^{-2,6801} [\text{AH}]_0^{0,5356} \quad (13)$$

Persamaan (13) ini menunjukkan bahwa k''' akan meningkat dengan bertambahnya konsentrasi awal asam humat. Hal ini berarti laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat akan meningkat dengan bertambahnya konsentrasi awal asam humat dari 25 ppm sampai dengan 250 ppm.

Pengaruh Konsentrasi Awal Cr(VI) terhadap Laju Reduksi Cr(VI) oleh Asam Humat

Pengaruh konsentrasi awal Cr(VI) terhadap laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan (11). Dari data dalam tabel 6 dapat dibuat kurva hubungan **log** k''' lawan **log** $[\text{Cr(VI)}]_0$ yang ternyata diperoleh suatu kurva yang linear dengan $r^2 = 0,9767$ (Gambar 18).

Dari perhitungan, diperoleh slope = -0,6031 dan intersep = -6,8949 sehingga persamaan (39) dapat ditulis menjadi

$$k''' = 10^{-6,8949} [\text{Cr(VI)}]_0^{-0,6031} \quad (14)$$

Dari persamaan (14) dapat diketahui bahwa k''' akan meningkat dengan berkurangnya konsentrasi awal Cr(VI). Hal ini berarti laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat akan meningkat dengan berkurangnya konsentrasi awal Cr(VI) dari 0,2 mM sampai dengan 0,01mM.

Pada $[\text{Cr(VI)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{AH}]_0 = 0,002689 \text{ M}$ dan $[\text{H}^+] = 10^{-1,5} = 0,031623$, diperoleh harga **log** $k''' = -4,0271$ atau $k''' = 10^{-4,0271}$ sehingga persamaan (44) menjadi:

$$10^{-4,0271} = k (0,031623)^{0,4443} (0,002689)^{0,5356} (2 \cdot 10^{-5})^{-0,6031} \quad (15)$$

Dengan menyelesaikan persamaan (15), diperoleh $k = 1,521 \cdot 10^{-5}$.

Dari persamaan (1), (2) dan (5) dapat diperoleh suatu persamaan reduksi Cr(VI) oleh asam humat pada keadaan gelap sebagai berikut:

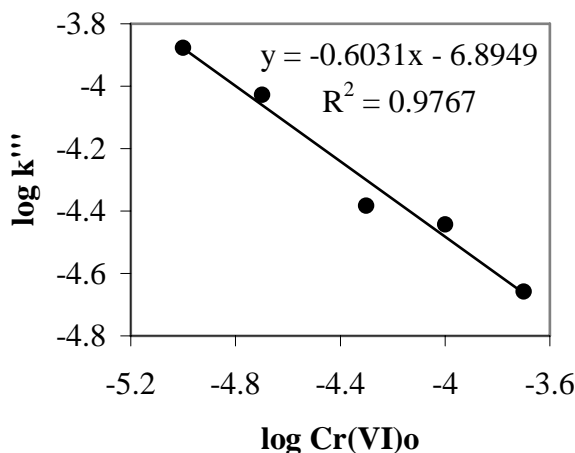
$$r = 1,52 \cdot 10^{-5} X_{eh}^{-1} [\text{HCrO}_4] [\text{AH}]_0^{1,5} (1 - X_{eh}) [\text{Cr(VI)}]_0^{-0,6} [\text{H}^+]^{0,4} \quad (16)$$

KESIMPULAN

Berdasarkan pada hasil penelitian yang telah dilakukan ini dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Dalam molekul-molekul asam humat terdapat fraksi asam humat (komponen) yang bersifat reaktif (yang mereduksi Cr(VI) dengan lebih cepat) dan fraksi asam humat yang kurang reaktif (yang mereduksi Cr(VI) secara lambat).
2. Model kinetika reaksi orde satu dan dua sederhana tidak dapat digunakan untuk menerangkan laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat, sedangkan model multikomponen kontinyu dapat digunakan untuk menerangkan dan menentukan kinetika reduksi Cr(VI) oleh asam humat.
3. Laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat meningkat dengan naiknya konsentrasi awal asam humat (dari 25 ppm sampai dengan 250 ppm) tetapi menurun dengan semakin banyaknya fraksi asam humat yang teroksidasi (X_{eh}), dengan semakin besarnya konsentrasi awal Cr(VI) (dari 0,01 mM sampai dengan 0,2 mM) dan dengan bertambah besarnya pH (dari 1,5 sampai dengan 6,5).
4. Dari hasil penelitian ini, diperoleh persamaan laju reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) oleh asam humat adalah sebagai berikut:

$$r_g = 1,52 \cdot 10^{-5} X_e^{-1} [\text{HCrO}_4] [\text{AH}]_0^{1,5} (1 - X_e) [\text{Cr(VI)}]_0^{-0,6} [\text{H}^+]^{0,4}$$



Gambar 18 Kurva log k''' lawan log $[\text{Cr(VI)}]_0$ untuk konsentrasi awal asam humat 100 ppm dan pH = 1,5

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Proyek Peningkatan Penelitian Pendidikan Tinggi, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional yang telah mendanai penelitian ini melalui Penelitian Dosen Muda: 039/P4T/DPPM/III/2003. Juga kepada Laboratorium Dasar FMIPA UNLAM, Laboratorium Kimia Organik untuk karakterisasi IR asam humat serta Dr. Dwi Siswanta, M.Eng. yang telah memberikan ijin penggunaan *Curve Expert*-nya.

DAFTAR PUSTAKA

1. Kožuh, N., Štupar, J. and Gorenc, B., 2000, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 112-119.
2. Richard, F.C. and Bourg, A.C.H., 1991, *Wat. Res.*, 25, 807-8-6.
3. Sperling, M., Xu, S. and Welz, B., 1992, *Anal. Chem.*, 64, 3101-3108.
4. WHO, 1981, *Guidelines for Drinking Water Quality: Health Criteria and Other Supporting Information*, 84-89, 111-118, 262-263.
5. Anonim, 1991, *Keputusan Menteri Negara Kependudukan and Lingkungan Hidup*, No. Kep. 03/Men-KLH/1991 tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Lingkungan, Sekretariat Menteri Negara KLH, Jakarta.
6. Sudjadi, M., 1984, *Problem Soils in Indonesia and Their Management*" (dalam Bay-Peterson, J. (ed.), *Ecology and Management of Problem Soil in Asia*, Food and Fertilizer Technology Center), Taipei, Taiwan Republic of China.
7. Notohadiprawiro, T., 1975, *Kekhasan Faktor Tanah yang Menonjol dalam Pembudidayaan Kawasan Pasang Surut untuk Pertanian*, (dalam Bay-peterson, J. (ed), *Ecology and Manajement of Problem Soil in Asia*, Food and Fertilizer Technology Center, Taipei, Taiwan Republic of China.
8. Driessen, P.M., 1978, *Peat Soil*, (dalam : IRRI, *Soil and Rice*), Los Banos, Philippines, 763-779.
9. Witbrodt, P.R. and Palmer, C.D., 1995, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 255-263.
10. Stevenson, F.J., 1994, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reaction*, 2rd ed., John Wiley & Sons, New York.
11. Riffaldi, R. and Schnitzer, M., 1972, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 301-307.
12. Cotton, F.A., and Wilkinson, G., 1999, *Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York.
13. Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. and MacCarthy, P., 1985, *Humic Substance in Soil, Sedimen and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*, John Wiley & Sons, Ney York.