

**SINTESIS KOMPLEKS Zn(II) DENGAN ASAM HUMAT MENGGUNAKAN VARIASI pH DAN KONSENTRASI****SYNTHESIS OF Zn(II) COMPLEX WITH HUMIC ACID USING VARIATION OF pH AND CONCENTRATION****Adhe Muthia<sup>1\*</sup>, Gusrizal<sup>1</sup>, Lia Destiarti<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura,

Jl. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi, Pontianak

\*e-mail : muthiaadhe2@gmail.com

Received 21 November 2021; Accepted 20 Desember 2022; Available Online 20 Desember 2022

**ABSTRAK**

Asam humat merupakan senyawa yang dapat menghilangkan kandungan cemaran logam. Interaksi yang terjadi antara asam humat dengan Logam sangat kompleks. Logam Zn merupakan logam yang sangat sedikit dalam berikatan dengan asam humat. Penelitian ini dilakukan untuk menentukan karakteristik asam humat isolasi dari tanah gambut dan senyawa kompleks Zn-asam humat dengan variasi pH dan konsentrasi Zn. Asam humat isolasi memiliki karakteristik gugus fungsi yang sama dengan asam humat standar. Berdasarkan analisis FTIR, senyawa kompleks Zn-humat variasi pH 4, 7 dan 10 yaitu memiliki karakteristik gugus fungsi dengan intensitas pada bilangan gelombang  $1712\text{ cm}^{-1}$  menurun yang menandakan terjadinya deprotonasi gugus karboksilat COOH berikatan dengan logam Zn. Stabilitas senyawa kompleks Zn-humat variasi pH 4,7 dan 10 menunjukkan Zn-humat pH 7 adalah stabil yaitu memiliki nilai rasio  $E_4/E_6$  yang rendah. Karakterisasi FTIR kompleks Zn-humat variasi konsentrasi 0,05 M; 0,1 M; 0,15 M dan 0,2 M menunjukkan karakteristik bilangan gelombang yang sama. Stabilitas Zn-humat pada variasi konsentrasi menyatakan Zn-humat 0.2 M yang paling stabil dikarenakan memiliki nilai rasio  $E_4/E_6$  yang terendah diantara konsentrasi lainnya. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi ion logam Zn dan membentuk ikatan kompleks koordinasi antara logam Zn dengan asam humat.

**Kata kunci : Asam humat, Kompleks, pH dan konsentrasi, Zn(II)****ABSTRACT**

Humic acid is a compound that can remove metal content. The interactions that occur between humic acids and metals are very complex. Zn metal is a metal that is very little in bonding with humic acids. This research was conducted to determine the characteristics of isolated humic acid from peat soil and Zn-humic acid complex compounds with variations in pH and Zn concentration. Humic acid has the same functional group characteristics as standard humic acid. Based on FTIR, the Zn-humate complex compound with variations in pH 4, 7 and 10 has a characteristic group with a decreasing intensity at a wave number of  $1712\text{ cm}^{-1}$  which indicates the deprotonation of the COOH carboxylate group bound to Zn metal. The stability of the Zn-humate complex with variations in pH 4.7 and 10 showed that Zn-humate pH 7 was stable, which had a low  $E_4/E_6$  ratio. FTIR characterization of the Zn-humate complex with variations in concentration of 0.05 M; 0.1 M; 0.15 M and 0.2 M exhibit the same wavenumber characteristics. The stability of Zn-humate at various concentrations stated that 0.2 M Zn-humate was the most stable because it had the lowest  $E_4/E_6$  ratio among other concentrations. Thus it can be said that with the concentration of Zn metal ions and forms a coordination complex between Zn metal and humic acid.

**Keywords : Humic acid, Complex, pH and concentration, Zn(II)**



## PENDAHULUAN

Asam humat dapat berfungsi untuk menghilangkan kandungan cemaran logam berat yang memiliki kapasitas penyerapan yang besar dalam kisaran 300-1400 meq  $100\text{ g}^{-1}$  yang menyebabkan asam humat adalah salah satu zat yang paling bermuatan di antara polielektrolit yang terjadi secara alami (Agus, 2008). Namun, interaksi asam humat dengan ion logam salah satunya adalah proses yang sangat kompleks dan masih banyak pendapat yang berbeda tentang mekanisme interaksinya dan pengaruh komposisi asam humat dalam interaksi gugus yang terjadi. Oleh karena itu, dibutuhkan penelitian yang mendalam tentang interaksi asam humat dengan logam (Abate, 2001).

Pada penelitian ini, digunakan ion logam Zn(II) untuk membentuk kompleks asam humat. Logam Zn memiliki sifat oligodinamik yaitu daya pada logam dimana dapat membunuh mikroba seperti bakteri.

## METODOLOGI PENELITIAN

### Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan antara lain erlenmeyer, gelas beaker 250 mL, labu ukur 50 mL, 100 mL dan 250 mL, spatula, botol semprot, corong gelas, batang pengaduk, kertas saring, oven, blender, pompa vakum, *shaker*, pH-Meter, neraca analitik, alat sentrifugasi, spektrofotometer ATR FT-IR :Nicolet iS5 dan spektrofotometri UV-Vis Double Beam shimadzu .

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sampel tanah gambut, akuades, asam klorida (HCl), natrium hidroksida (NaOH), kantong selofan, perak klorida ( $\text{AgCl}_2$ ), Natrium Hidrogen Karbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) dan Seng Klorida ( $\text{ZnCl}_2$ ).

Berdasarkan penelitian Bogota (2020), Interaksi yang terjadi pada senyawa kompleks melibatkan kation  $\text{Zn}^{2+}$  yang merupakan kation bersifat asam madya yang apabila, jika berinteraksi dengan ligan keras seperti  $-\text{COOH}$ , OH dan aromatik pada asam humat akan membentuk interaksi yang lemah. Oleh karena itu, dibutuhkan parameter pH dan konsentrasi untuk meningkatkan interaksi asam humat dengan logam Zn. Menurut Yuliyati (2016) menyatakan bahwa dalam pH yang relatif tinggi gugus COOH dapat mengalami deprotonasi sehingga mengakibatkan gugus fungsi cenderung berada dalam bentuk  $-\text{COO}^-$  dan akan lebih kuat mengikat logam Zn. Pada penelitian ini bertujuan untuk menjelaskan pengaruh pH dan konsentrasi pada ikatan asam humat dengan logam Zn (II) dan untuk mengetahui stabilitas pada senyawa kompleks pada tiap variasi pH dan konsentrasi.

### Prosedur Kerja

#### Ekstraksi asam humat dari tanah gambut

Tanah gambut kering ditimbang sebanyak 25 gram dan ditambahkan 250 mL NaOH 0,1 M. Tiap campuran, selanjutnya dikocok menggunakan *shaker* selama 2 jam dan didiamkan semalaman. Campuran kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring. Filtrat yang diperoleh, diasamkan menggunakan HCl 6 M. Masing-masing filtrat disentrifugasi 15 menit. Endapan yang didapatkan, dilarutkan dalam 500 ml NaOH 0,3M dan disentrifugasi selama 15 menit yang menghasilkan supernatan. Supernatan diasamkan kembali dengan HCl 6M. Kemudian, disentrifugasi dan diambil endapannya. Endapan dikeringkan dengan oven pada suhu  $60^\circ\text{C}$  selama 10 jam (Triono, 2010). Padatan asam humat dikarakterisasi menggunakan



Spektrofotometer Fourier Transform-Infra Red (FT-IR).

### Karakterisasi kompleks Zn(II) dengan asam humat pada variasi pH

Padatan asam humat sebanyak 0,2 gram dilarutkan secara kualitatif dengan NaOH 0,1M. Larutan asam humat selanjutnya dicampur dengan larutan ZnCl<sub>2</sub> 0,1M.

### Karakterisasi kompleks Zn-Humat variasi pH dengan spektrofotometer UV-Vis (E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>)

Padatan asam humat dan kompleks Zn-Humat pada pH 4, 7 dan 10 masing-masing ditimbang sebanyak 2 mg dan dilarutkan dengan 25 ml 0.05 N NaHCO<sub>3</sub> (pH~8). Masing-masing larutan diambil sebanyak 10 ml dan dilarutkan dalam 100 ml akuades kemudian diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 200–800 nm (Haddad, 2015). diatur dengan pH 7. Kemudian, masing-masing campuran di shaker selama 2 jam dan disentrifugasi (Abualreish, *et al*, 2015). Endapan yang didapatkan selanjutnya dikeringkan. Endapan dengan masing-

Masing-masing campuran diatur dengan variasi pH 4, 7 dan 10. Kemudian, masing-masing campuran diaduk dan disentrifugasi. Endapan yang didapatkan selanjutnya dikeringkan di oven. Selanjutnya dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometer Fourier Transform-Infra Red (FT-IR) (Abualreish, *et al*, 2015).

Karakterisasi ini dilakukan untuk mendapatkan nilai absorbansi dari panjang gelombang 465 nm dan 665 nm.

### Karakterisasi kompleks Zn(II) dengan asam humat pada variasi konsentrasi

Padatan Asam Humat sebanyak 0.2 gram dilarutkan secara kualitatif dengan NaOH 0,1. Larutan Asam Humat selanjutnya dicampur dengan larutan ZnCl<sub>2</sub> variasi konsentrasi 0,05 M; 0,1 M; 0,15 M dan 0,2 M sebanyak 100 ml. Masing-masing campuran

masing konsentrasi dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometer Fourier Transform-Infra Red (FT-IR) dan dikarakterisasi menggunakan spektrofotometri UV-Vis (Haddad, 2015).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Hasil Identifikasi Gugus Fungsi Asam Humat Isolasi dan Senyawa kompleks Zn-Humat Variasi pH

Asam humat yang diperoleh kemudian dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah. Hasil spektra

asam humat yang diekstraksi dari tanah gambut ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil perbandingan karakterisasi bilangan gelombang pada asam humat hasil ekstraksi dan asam humat standar dengan analisis FTIR

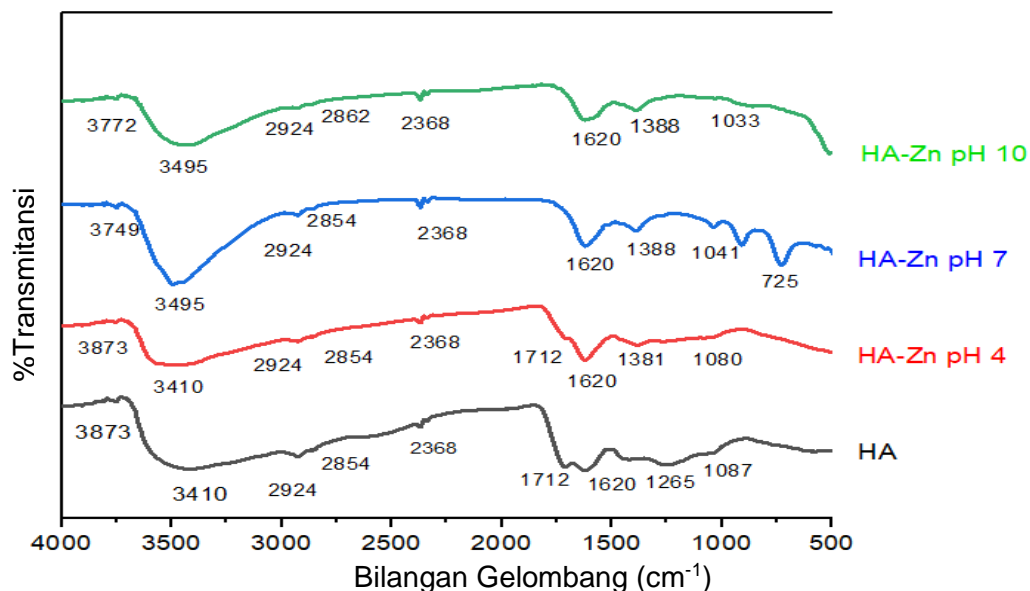
Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )		Gugus terkait
Asam humat (Stevenson, 1994)	Asam humat hasil ekstraksi	
3400 – 3300	3410	Vibrasi ulur gugus –OH, N-H
2940 – 2900	2924	Regang simetri dan asimetri CH alifatik dari CH <sub>2</sub> atau CH <sub>3</sub>

1725 – 1720	1712	Regang C=O dari gugus COOH atau keton
1620 – 1600	1620	Regang C=C aromatik, H terkonjugasi dari gugus C=O dari keton dan atau karboksilat
1460 – 1450	1419	Ikatan C-H alifatik, regangan C=C aromatik
1280 – 1200	1265	C=O simetris dan adanya regangan COOH

Hasil spektra asam humat dari tanah gambut menunjukkan pita absorpsi pada bilangan gelombang 3410,15  $\text{cm}^{-1}$  dengan intensitas yang kuat dan melebar. Bilangan gelombang ini menunjukkan adanya ikatan hidrogen intramolekuler pada asam humat (Tinti, et, al, 2015). Pita absorpsi 1712,79  $\text{cm}^{-1}$  menyatakan adanya regang C=O dari gugus karboksilat COOH. Pita absorpsi yang muncul 1620,21  $\text{cm}^{-1}$  yaitu adanya regang C=C aromatik dimana H terkonjugasi dari gugus C=O dari keton atau karboksilat (Ismillayli, 2020; Stevenson, 1994). Pita absorpsi 1419,61  $\text{cm}^{-1}$  deformasi O=H atau regangan C-O. Posisi spektra  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  dan  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  pada asam humat adanya ikatan H dari COOH tidak mirip dengan

ikatan H dari -OH. Selain itu, pita absorpsi 1265,3  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya C=O simetris regangan gugus karboksilat COOH (Stevenson, 1994). Pita serapan asam humat hasil isolasi yaitu memiliki pita serapan yang tidak berbeda dengan asam humat standar.

Asam humat hasil isolasi direaksikan dengan logam Zn, masing-masing campuran direaksikan pada variasi pH 4, 7 dan 10. Kemudian, tiap campuran Zn-humat variasi pH 4, 7 dan 10 dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui karakteristik gugus fungsi pada tiap senyawa kompleks. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Hasil spektra FTIR asam humat dan kompleks logam Zn(II) variasi ph 4, 7 dan 10

Hasil analisis terhadap kompleks Zn-humat pH 4 adalah intensitas spektra dan puncak bilangan gelombang 1712  $\text{cm}^{-1}$  dan

1265  $\text{cm}^{-1}$  yang menurun dikarenakan adanya ikatan gugus karboksilat (COOH) dengan logam Zn(II). Berbeda halnya



dengan spektra FTIR kompleks Zn-humat pada pH 7 dan 10, menunjukkan hilangnya pita serapan pada bilangan gelombang  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  dan  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Hilangnya bilangan gelombang  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  dan  $1200\text{ cm}^{-1}$  menandakan bahwa banyak terjadinya ikatan antara gugus karboksilat (COOH) yang terdeprotonasi menjadi  $\text{COO}^-$  dengan logam Zn(II). Hasil analisis spektra bilangan gelombang terhadap kompleks Zn-humat pH 4, 7 dan 10 menunjukkan bahwa dengan meningkatnya pH lingkungan maka gugus karboksilat akan terdeprotonasi sehingga cenderung berada dalam bentuk ion  $\text{COO}^-$  yang menyebabkan asam humat akan menarik ion logam yang bermuatan positif. Hal ini sesuai dengan penelitian Buhani (2006), bahwa jika semakin tinggi pH larutan maka proton pada gugus karboksilat (COOH) akan terlepas dan dapat menarik kation logam.

#### Hasil Karakterisasi Kompleks Asam Humat Variasi pH menggunakan Spektrofotometer UV-Vis

Spektrum Uv-Vis asam humat pada panjang gelombang 465 dan 665 nm memiliki absorbansi sebesar 0,0963 dan

0,0198. Berdasarkan hasil tersebut, asam humat memiliki rasio  $E_4/E_6$  yaitu 4,86 pada (Tabel 2). Nilai rasio  $E_4/E_6$  dari asam humat pada penelitian ini sesuai dengan publikasi (Chen, *et, all.*, 1977; Kononova, *et, all.*, 1966; Tan, 2014) yaitu nilai rasio  $E_4/E_6$  pada asam humat standar adalah  $E_4/E_6 < 6,00$ . Hal ini menunjukkan bahwa asam humat hasil isolasi sama dengan asam humat standar dan memiliki banyak gugus cincin alifatik (C-H).

Senyawa kompleks Zn-humat variasi pH 4, 7 dan 10 memiliki nilai rasio  $E_4/E_6$  berturut-turut adalah 3,4; 1,5 dan 2,88. Senyawa kompleks Zn-humat pH 7 memiliki nilai rasio yang terendah yang menunjukkan Zn-humat pH 7 stabil. Nilai rasio  $E_4/E_6$  yang rendah menunjukkan banyaknya gugus aromatik pada senyawa kompleks. Gugus aromatik pada asam humat adalah gugus hidrofobik yang merupakan gugus yang berperan dalam pembentukan pada ion logam Zn(II) karena adanya hidrofobik dari efek hidrasi. Efek hidrasi hidrofobik dari sintesis asam humat dapat membuat gugus fenolik (OH) dan gugus karboksilat (COOH) lebih mudah tersedia untuk ion Zn(II) kompleks di fase air (Datta, 2001 dan Boguta, 2020).

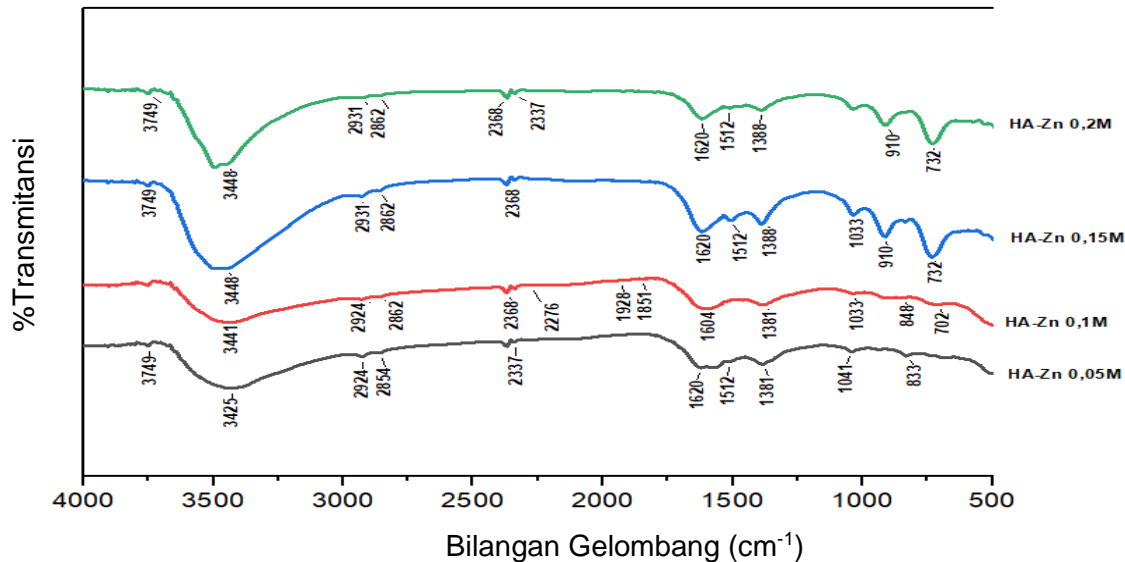
Tabel 2. Nilai rasio  $E_4/E_6$  pada Asam Humat dan Kompleks Zn-Humat pH 4,7 dan 10

Sampel	Absorbansi		$E_4/E_6$
	$E_4$ (456 nm)	$E_6$ (665nm)	
Asam Humat	0,0963	0,0198	4,86
Zn-humat pH 4	0,0599	0,0176	3,40
Zn-humat pH 7	0,4828	0,3138	1,5
Zn-humat pH 10	0,2023	0,0701	2,88

#### Hasil Karakterisasi Gugus Fungsi Kompleks Zn-Humat Variasi Konsentrasi

Hasil karakterisasi gugus fungsi kompleks asam humat dengan logam Zn

variasi konsentrasi 0,05 M; 0,10 M; 0,15 M dan 0,20 M pada pH 7. Masing-masing kompleks Zn-humat variasi konsentrasi dikarakterisasi dengan FTIR. Spektra yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3 Hasil spektra FTIR asam humat dengan kompleks logam Zn pada variasi konsentrasi (a) HA-Zn 0,05M ; (b) HA-Zn 0,1M; (c) HA-Zn 0,15M dan (d) HA-Zn 0,2M

Hasil analisis spektra gambar 3 pada masing-masing konsentrasi Zn(II) dengan intensitas puncak yang meningkat pada panjang gelombang 3425-3450  $\text{cm}^{-1}$ . Panjang gelombang ini menunjukkan adanya ikatan logam Zn dengan OH. Intensitas puncak pada spektra panjang gelombang ini meningkat, seiring dengan meningkatnya konsentrasi Zn(II) (Boguta, 2020). Senyawa kompleks Zn-humat variasi konsentrasi pada penelitian ini menunjukkan hilangnya puncak serapan pada panjang gelombang  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  (asimetris COOH) dan  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  (simetris COOH).

Selain itu, terjadinya peningkatan puncak serapan pada panjang gelombang 1598-1645  $\text{cm}^{-1}$  dan 1387-1416  $\text{cm}^{-1}$  terhadap peningkatan konsentrasi logam Zn(II). Regangan C=C aromatic pada panjang gelombang ini, menunjukkan gugus H terkonjugasi dari gugus C=O dalam gugus karboksilat (COOH). Bertambahnya konsentrasi logam Zn dalam asam humat, maka semakin banyak gugus karboksilat (COOH) terdeprotonasi dan mengikat lebih banyak logam Zn. Hal ini bersesuaian dengan penelitian Boguta (2020) yaitu semakin bertambahnya konsentrasi logam Zn yang ditambahkan pada asam humat,

maka semakin meningkat pula interaksi situs aktif pada asam humat untuk mengikat ion logam.

### Hasil Karakterisasi Kompleks Asam Humat Variasi Konsentrasi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis

Hasil karakterisasi spektrofotometer UV-Vis pada asam humat yang di kompleks-kan dengan logam Zn(II) variasi konsentrasi 0,05 M; 0,1 M; 0,15 M dan 0,2 M yaitu panjang gelombang maksimum-nya adalah 288 nm, 292 nm, 292 nm dan 286 nm. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa kompleks Zn-humat masing-masing konsentrasi sebagian besar strukturnya terdiri dari konjugasi C=C aromatic dan ikatan aldehid. Rasio  $E_4/E_6$  dari hasil pengukuran spektrofotometer UV-Vis pada senyawa kompleks Zn-humat 0,05 M; 0,1 M; 0,15 M dan 0,2 M menunjukkan terjadinya penurunan nilai rasio  $E_4/E_6$  dengan bertambahnya konsentrasi logam pada kompleks yang dihasilkan (Tabel 3). Rasio  $E_4/E_6$  pada senyawa kompleks Zn-humat 0,2 M merupakan senyawa kompleks yang stabil karena memiliki nilai rasio yang rendah.



Tabel 3 Nilai rasio  $E_4/E_6$  pada asam humat dan kompleks Zn-humat variasi konsentrasi 0,05 M; 0,1 M; 0,15 M dan 0,2 M

Sampel	Absorbansi		$E_4/E_6$
	$E_4$ (465 nm)	$E_6$ (665nm)	
Zn-humat 0,05 M	0,1753	0,0764	2,29
Zn-humat 0,1 M	0,1539	0,0742	2,07
Zn-humat 0,15 M	0,0072	0,0044	1,63
Zn-humat 0,2 M	0,0121	0,0099	1,22

## SIMPULAN

Sintesis senyawa humat hasil isolasi memiliki karakteristik bilangan gelombang yang sama dengan senyawa asam humat standarisasi. Sintesis senyawa kompleks

Zn(II)-humat akan stabil pada pH 7 dengan maksimum penyerapan konsentrasi ion logam Zn(II) 0,2 M.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abualreish, M. J. A.; Al Msiedeem A. M.; El-eswed, B., 2015, Synthesis and charcterization of the complexes of humaic acid (extracted from Azraq soil Jordanian ) with some divalent cations, *Journal of Chemistry and Environment.*, 19(6) : 28-35.
- Agus, F. dan I.G. M. Subiksa, 2008, Lahan Gambut: Potensi untuk Pertanian dan Aspek Lingkungan.
- Boguta, P. And Zofia, S., 2020, Interactions of Zn(II) Ions with Humic Acids Isolated from Various Type of Soils. Effect of pH, Zn Concentrations and Humic Acids Chemical Properties, *Journal Plos One*, 11(4) : 1-20.
- Buhani dan Suharso, 2016, Pengaruh pH terhadap Adsorpsi Ion Logam Gabungan Cu(II), Zn(II), Mn(II) dan Fe(II) pada Asam Humat, *Indonesia Journal Chemistry*, 6(1) : 43-46.
- Chen, Y.; N. Senesi.; M. Scitzer., 1977, Information Provided On Humic Substances by  $E_4/E_6$  Ratios, *Soil Research Institute, Agriculture Canada.*, 41 : 352-358.
- Datta, A.; S. K. Sanyal.; S. Saha., 2001, A Study On Natural and Synthetic Humic Acids and Their Complexing Ability Towards Cadmium, *Plant and Soil*, Kluwer Academic Publishers, 235: 115-125.
- Haddad, G.; Fatima, E.; Abdul, H. M., 2015, Humic Matter of Compost: Determination of Humic Spectroscopic Ratio ( $E_4/E_6$ ), *Current Science International*, 4(1) : 56-72.
- Kononova, M.M., 1966, *Soil Organic Matter*, Pergamon Press : Oxford.
- Stevenson, F. J., 1994, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reaction*, Wiley. New York.
- Tan, K. H., 2014, *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies, Second Edition*, CRC Press, US.
- Tinti, A.; Vitaliano, T.; Sergio, B.; Ornella, F., 2015, Recent Applications Of Vibrational Mid-Infrared (IR) Spectroscopy For Studying Soil Components: A Review, *Journal of Central European Agriculture*, 16(1) : 1-22.
- Triono W., 2010, *Spektrum Inframerah Dan Resonansi Magnetik Inti Proton Asam Fulfat dan Asam Humat yang Diisolasi dari Tanah Gambut Kalimantan Barat*,



Universitas Tanjungpura: Pontianak  
(Skripsi).

Yuliyati, B. Y dan Christi, L. N., 2016, Isolasi Karakterisasi T Asam Humat dan Penentuan Daya Serap Nya Terhadap Ion Logam Pb(II) Cu(II) Dan Fe(II), *Journal of Kimia*, 4(1): 43-53.