

## SINTESIS AMIDA DERIVATIF DARI ASAM HUMAT DAN APLIKASINYA SEBAGAI IONOFOR PADA ELEKTRODA SELEKTIF ION $\text{Ni}^{2+}$ BERBASIS MEMBRAN CAIR

Muhali, Dwi Siswanta, dan Dhony Hermanto

Jurusan Ilmu Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta - Indonesia

### ABSTRAK

Sintesis amida derivatif dari asam humat dan aplikasinya sebagai ionofor pada elektroda selektif ion  $\text{Ni}^{2+}$  berbasis membran cair, telah dikembangkan. Amida derivatif dari asam humat disintesis melalui jalur esterifikasi asam humat dengan optimasi variasi komposisi reagent maupun katalis dan mengevaluasi kondisi optimum eksperimen. Sintesis secara kimia polimer membran cair dengan mengimmobilisasi amida derivatif dari asam humat yang berfungsi sebagai reagent indikator. Amida derivatif dari asam humat diimmobilisasi ke dalam polimer membran dengan teknik enkapsulasi. Polimer membran terdiri dari 32% PVC, 64% plasticizer berupa dibenzileter (DBE), 2% anion lipofilik seperti sodium tetrafenilborat (NaTPB) dan asam oleat, dan 2% ionofor. Beberapa faktor yang mempengaruhi respon elektroda selektif ion antara lain pH dan waktu respon membran.

Karakteristik analitik dari elektroda selektif ion  $\text{Ni}^{2+}$  meliputi koefisien selektivitas potensiometri, kisaran linier dari pengukuran, faktor Nernst, limit deteksi membran ESI. Koefisien selektivitas potensiometri ditentukan dengan metode larutan terpisah (SSM) dengan konsentrasi ion utama dan ion pengganggu 0,1 M. Kisaran linier dari pengukuran, faktor Nernst, limit deteksi membran ESI ditentukan dengan pengukuran potensial sel (emf) pada kisaran konsentrasi ion logam utama (ion  $\text{Ni}^{2+}$ )  $1 \times 10^{-7}$  -  $1 \times 10^{-1}$  M.

Hasil penelitian ini menunjukkan respon membran selektif terhadap ion  $\text{Ni}^{2+}$  dengan waktu respon  $\pm 80$  detik. Respon potensiometri dari sensor bergantung pada pH larutan sampel dengan pH optimum 4,5. Faktor Nernst membran ESI adalah  $\pm 28,25$  mV per dekade pada kisaran linier  $1 \times 10^{-6}$  -  $1 \times 10^{-1}$  M untuk membran I; dan  $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-1}$  M untuk membran II.

**Kata kunci:** Amida derivatif dari asam humat, ionofor, Elektroda Selektif Ion, PVC membran, ion logam  $\text{Ni}^{2+}$ .

### PENDAHULUAN

Asam humat merupakan makro-molekul heterogen yang mengandung atom O, N, dan S yang memberikan kontribusi pada kemampuan senyawa tersebut untuk berinteraksi dengan logam [1]. Asam humat larut dalam basa dan tidak larut dalam asam dengan berat molekul besar, yang ditandai oleh adanya gugus fungsional kaya oksigen, yaitu -COOH, fenolik, alkoholik (-OH) dan C=O kuinon [2]. Gugus karboksilat adalah gugus dominan dalam senyawa ini yang memberikan sifat asam paling besar dibandingkan gugus fungsional lainnya. Senyawa humat memiliki kemampuan membentuk kompleks dengan ion-ion logam, terutama logam transisi.

Berbagai penelitian tentang aplikasi asam humat telah dilakukan. Asam humat banyak digunakan sebagai adsorben terhadap logam-logam alkali dan alkali tanah seperti Na dan K, Ca, Mg maupun logam-logam transisi seperti Fe, Cr, Cd, Ni, Zn, dan juga sebagai adsorben untuk ion  $\text{NH}_4^+$ , dan lain-lain [3]). Asam humat yang diimmobilisasikan pada PAH (*polyethylaminehydrochloride*) dalam sensor pestisida [4] dan multi layer film asam humat sebagai material membran dalam sensor glukosa [5], [6] meneliti pengaruh konsentrasi dan kekuatan ion pada asam humat dan asam fulvat terhadap kemampuan membentuk ikatan dengan logam Cu dan Pb.

Dalam penelitian ini, asam humat dimodifikasi menjadi turunannya berupa senyawa amida yang disintesis melalui reaksi esterifikasi. Senyawa amida derivatif dari asam humat digunakan sebagai ionofor membran pada elektroda selektif ion. Kompleks ion logam  $M^{n+}$  (*guest*) dengan amida derivatif dari asam humat (*host*) atau ligan dapat dipertimbangkan sebagai model *host-guest* dimana ion logam  $M^{n+}$  merupakan bola yang terperangkap dalam suatu struktur semacam lobang (*cavity*) dari molekul amida turunan dari asam humat yang memiliki rantai siklik atau terbuka. Sisi *cavity* ini mengandung gugus-gugus polar dari atom-atom elektronegatif seperti oksigen, nitrogen, dan sulfur dari amida derivat dari senyawa humat yang digunakan untuk berinteraksi dengan ion logam  $M^{n+}$  [7].

Berdasarkan hal tersebut di atas, senyawa amida derivatif dari asam humat diharapkan dapat diaplikasikan sebagai ionofor membran pada elektroda selektif ion. Ionofor merupakan reseptor yang stabil dan bersifat lipofilik, membentuk kompleks dengan spesies hidrofilik bermuatan. Ionofor merupakan komponen penting dalam membran yang merupakan penentu kualitas sensor kimia [8]. Komponen lain sebagai penyusun membran adalah *plasticizer* sebagai pelarut membran, zat aditif lipofilik, dan matriks pendukung membran. Dalam penelitian ini digunakan zat aditif berupa asam oleat dan NaTPB; *plasticizer* berupa DBE dengan matriks pendukung membran yaitu PVC. Membran tersebut diaplikasikan sebagai komponen dalam elektroda selektif ion.

Elektroda selektif ion (ESI) merupakan salah satu metode analisis yang penggunaannya cukup luas dan biasanya diaplikasikan pada analisis rutin terutama dibidang klinis, biokimia, proses kontrol, dan analisis lingkungan. Perkembangan ESI dewasa ini bertujuan untuk meningkatkan selektivitas dan sensitivitas dengan jalan sintesis dan karakteristik ionofor baru [9], sehingga dalam penelitian ini diharapkan sintesis amida dari asam humat dapat terjadi dan dapat diaplikasikan sebagai ionofor dalam membran pada elektroda selektif ion serta memberikan selektivitas yang baik terhadap suatu logam target.

Berdasarkan uraian tersebut, maka rumusan masalah dalam penelitian ini berhubungan dengan sintesis senyawa amida derivatif dari asam humat dan aplikasinya sebagai ionofor pada membran elektroda selektif ion.

Tujuan dari penelitian ini adalah mensintesis senyawa amida derivatif dari asam humat dalam kondisi optimumnya, dan mengetahui selektivitas dan karakterisasi elektroda selektif ion.

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang sintesis senyawa makromolekul baru terutama sintesis senyawa derivatif asam humat pada kondisi optimum dan pemanfaatannya sebagai ionofor dalam membran elektroda selektif ion.

## METODE PENELITIAN

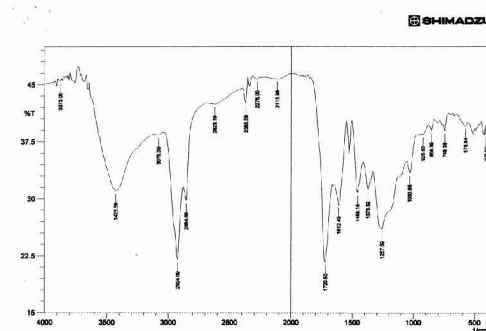
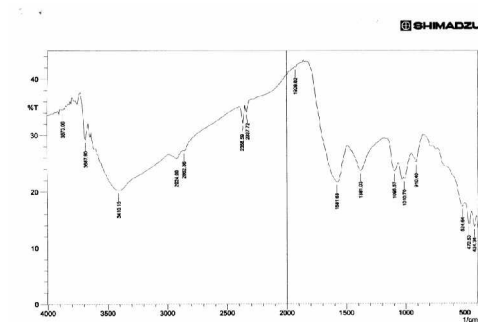
Penelitian ini diawali dengan sintesis amida derivatif dari asam humat melalui senyawa ester turunannya. Ester dari asam humat disintesis melalui reaksi langsung antara asam humat dan alkohol dengan katalis asam, reaksi selanjutnya dengan amina membentuk senyawa amida melalui analisis IR. Senyawa amida yang dihasilkan dijadikan sebagai ionofor membran ESI. Membran dibuat dengan melarutkan semua komponen membran dalam tetrahidrofuran dengan komposisi PVC 32%, *plasticizer* 64%, zat aditif lipofilik dan ionofor masing-masing 2%. Membran yang terbentuk dijadikan sebagai elektroda kerja untuk pengukuran potensial masing-masing ion logam yang dianalisis yaitu  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , dan  $Fe^{3+}$ .

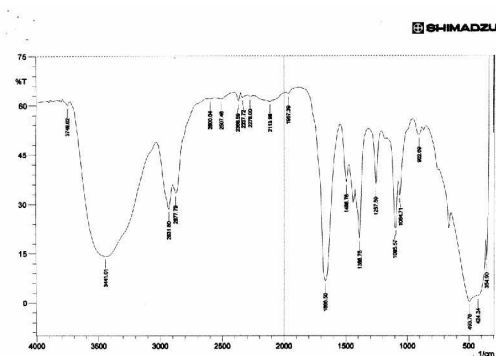
Koefisien selektivitas potensiometri ditentukan dengan metode larutan terpisah (*separated solution method*, SSM) sesuai dengan rekomendasi IUPAC [8]. Konsentrasi ion utama dan ion pengganggu dibuat sama 0,1 M. Pengukuran potensial dilakukan terhadap ion utama dan ion pengganggu. Nilai koefisien selektivitas ditentukan dengan persamaan.

Daerah kerja sensor kimia adalah daerah konsentrasi sensor kimia dapat mendeteksi analit, mulai dari konsentrasi terendah sampai konsentrasi tertinggi dimana kurva kalibrasi tidak menyimpang dari kelinierannya [10]. Dalam penelitian ini, penentuan emf kadar logam selektif dilakukan pada kondisi optimum membran ESI pada range konsentrasi  $10^{-7}$  –  $10^{-1}$  M. Faktor Nernst dan sensitivitas diperoleh dari kurva kalibrasi.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa amida dari asam humat dapat disintesis melalui jalur ester asam humat. Esterifikasi dilakukan dengan mereaksikan asam humat dan etanol dengan asam sulfat sebagai katalis, dengan perbandingan 1:50:3 yang direfluks selama 5 jam pada temperatur  $60^{\circ}\text{C}$ . Sedangkan amida disintesis dari reaksi antara ester asam humat dan dimetilamina dalam pelarut THF, direfluks selama 72 jam pada temperatur ruangan. Identifikasi senyawa ester dan amida derivatif dari asam humat melalui karakterisasi spektra absorpsi IR. Analisis ini didasarkan pada bilangan gelombang tertentu sesuai dengan gugus fungsional yang terkandung dalam struktur dari senyawa tersebut. Hasil analisis spektra IR menunjukkan terbentuknya spektra absorpsi pada bilangan gelombang 1033,85; 1257,59; 1373,32; 1458,18; 1720, 50; 2854,65; 2924,09; dan 3425,58  $\text{cm}^{-1}$ . Spektra absorpsi yang terbentuk menandakan adanya ikatan  $-\text{O}-\text{C}-\text{C}$  dari alkohol primer, C-O, C-H, C=O (karbonil ester), -OH. Senyawa amida ditandai dengan munculnya spektra pada bilangan gelombang 1666,50  $\text{cm}^{-1}$ . Pergeseran bilangan gelombang dalam sintesis ini disebabkan karena penggunaan pelarut sebagai mediasi [11].





**Gambar 1** Spektra IR (a) Asam Humat (Merck); (b) Ester Derivatif; dan (c) Amida Derivatif dari Asam Humat hasil sintesis

Amida derivatif dari asam humat memiliki kelarutan yang sangat baik dalam pelarut organik, ini dapat dilihat dari homogenitas membran. Amida derivatif dari asam humat dapat terdistribusi sempurna pada saat pembuatan membran sensor tersebut, sehingga diharapkan dapat memberikan respon yang baik di dalam penyensorannya pada ESI [12].

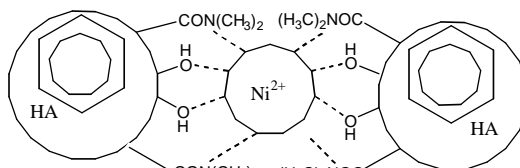
Menurut prinsip HSAB (*Hard Soft Acid Base*) atau prinsip Pearson, asam lunak (*soft acid*) akan cenderung untuk berinteraksi dengan basa lunak (*soft base*) sedangkan asam keras (*hard acid*) akan cenderung untuk berinteraksi dengan basa keras (*hard base*). Menurut teori asam basa Lewis, senyawa amida turunan asam humat ini memiliki atom N yang merupakan atom donor (basa Lewis) sehingga dapat berfungsi sebagai ionofor pada membran ESI. Berdasarkan teori HSAB atau prinsip Pearson, di mana situs aktif pada amida derivatif dari asam humat baik -OH dari fenolat maupun  $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  yang merupakan basa Lewis *borderline* yang cenderung akan membentuk ikatan dengan asam Lewis *borderline* (ion logam  $\text{Ni}^{2+}$ ).

**Tabel 1** Nilai koefisien selektivitas ESI  $\text{Ni}^{2+}$  terhadap Ni (Larutan Dalam) Ag I AgCl I 3M KCl II Larutan Uji I Membran I 1M  $\text{NiSO}_4$  I AgCl I Ag

M	Log K pada Ion Logam												
	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{La}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$
I	0,00	-0,63	-0,59	-0,67	-1,14	-0,84	-0,65	-0,43	-0,81	-1,51	-1,68	-1,29	-1,08
II	0,00	-0,57	-0,53	-0,78	-1,82	-0,78	-0,59	-0,31	-0,95	-1,43	-1,56	-1,25	-1,00

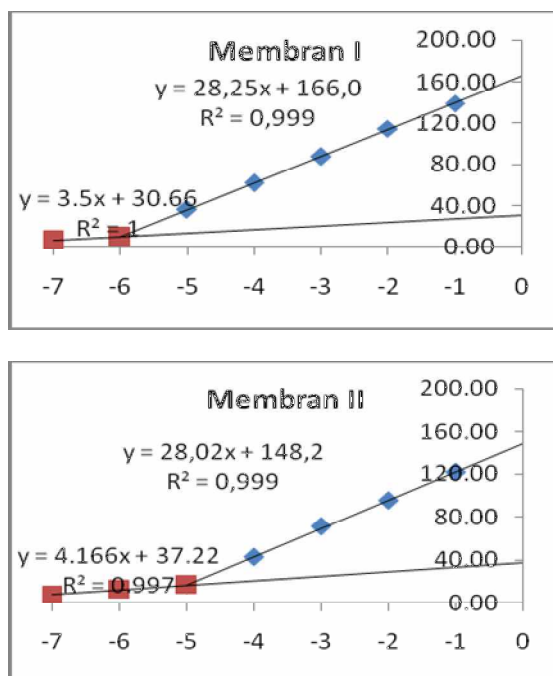
Interaksi antara ion logam  $\text{Ni}^{2+}$  dengan senyawa amida derivatif dari asam humat lebih kuat dibandingkan dengan ion logam lain. Sesuai dengan karakteristik logam Ni menurut prinsip HSAB bahwa logam Ni termasuk dalam kategori *borderline*. Demikian juga dengan adanya atom N pada amida derivatif dari asam humat menyebabkan terjadinya penurunan sifat asam dari senyawa ini.

Kompleks ion logam  $\text{Ni}^{2+}$  (*guest*) dengan amida derivatif dari asam humat (*host*) yang dalam hal ini sebagai ionofor atau ligan dapat dipertimbangkan sebagai model *host-guest* di mana ion logam  $\text{Ni}^{2+}$  merupakan bola yang terperangkap dalam suatu struktur semacam lobang (*cavity*) dari molekul amida derivatif dari asam humat yang memiliki rantai siklik atau terbuka. Sisi *cavity* ini mengandung gugus-gugus polar dari atom-atom elektronegatif seperti nitrogen dari amida derivatif dari asam humat dan -OH fenolat yang digunakan untuk berinteraksi dengan ion logam  $\text{Ni}^{2+}$ .



**Gambar 2** Model Kompleks Ion Logam  $\text{Ni}^{2+}$  (*guest*) dengan Amida Derivatif dari Asam Humat (*host*).

Range linier merupakan daerah (range) dimana kurva respon yang linier terhadap slope yang diperoleh. Pengukuran potensial dilakukan pada pH optimum 4,5 dan waktu respon  $\pm 80$  detik, dengan memvariasi konsentrasi larutan sampel ion logam  $\text{Ni}^{2+}$ . Konsentrasi larutan  $\text{Ni}^{2+}$  yang digunakan antara lain  $1 \times 10^{-7}$  –  $1 \times 10^{-1}$  M. Hasil pengukuran potensial emf setiap konsentrasi larutan sampel ion  $\text{Ni}^{2+}$  dari masing-masing membran dapat dilihat pada Gambar 3.



**Gambar 3** Kurva Kalibrasi Elektroda Selektif Ion  $\text{Ni}^{2+}$

Grafik potensial sel emf terukur terhadap logaritma aktivitas ion ( $a_i$ )  $\text{Ni}^{2+}$  merupakan garis lurus dengan slope mendekati faktor Nernst Gambar tersebut menunjukkan slope respon elektroda selektif ion  $\text{Ni}^{2+}$  yang menggunakan membran I dan II masing-masing adalah 28,25 dan 28,02 mV perdekade. Nilai dari slope pada kurva kalibrasi menentukan kualitas membran dalam elektroda selektif ion. Semakin dekat slope yang dihasilkan dengan nilai dari faktor Nernst maka semakin baik kualitas dari membran elektroda selektif ion tersebut. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa kurva kalibrasi elektroda selektif ion  $\text{Ni}^{2+}$  pada masing-masing membran didapatkan limit deteksi membran I dan II adalah  $1 \times 10^{-6}$  M dan  $1 \times 10^{-5}$  M.

## SIMPULAN

1. Amida derivatif dari asam humat dapat disintesis dari asam humat, dibuktikan melalui perubahan spektra IR terutama pada gugus karbonil (C=O) rentangan dari asam humat  $1581,63\text{ cm}^{-1}$  menjadi ester  $1720,50\text{ cm}^{-1}$ , dan amida  $1666,50\text{ cm}^{-1}$ . Untuk serapan IR C-N-C Amida rentangan adalah pada bilangan gelombang  $1257,59\text{ cm}^{-1}$ .
2. Karakterisasi elektroda selektif ion berbasis membran cair dengan komponen utama menggunakan Amida derivatif dari asam humat sebagai ionofor untuk ion logam  $\text{Ni}^{2+}$  meliputi trayek pengukuran  $1 \times 10^{-6}$  -  $1 \times 10^{-1}$  M; faktor Nernst atau sensitivitas  $\pm 28,25$  mV perdekade, limit deteksi adalah sebesar  $1 \cdot 10^{-6}$  M.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., and MacCarthy, P., 1985, *Humic Substances in Soils, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Stevenson, F.J., 1994, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reaction*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Alimin, 2000, *Fraksinasi Asam Humat dan Pengaruhnya pada Kelarutan Ion Logam Seng (II), Kadmium (II), Magnesium (II) dan Kalsium (II)*, Tesis S2, UGM, Yogyakarta.
- Crespilho, F.N., Zukolotto, V., Siqueira, J.R., Constantino, C.I.L., Nart, F.C., Oliveira, O.N., 2005, Immobilization of Humic Acid in Nanostructured Layer-by-Layer Films for Sensing Applications, *Environ sci technol*, 39, 5385-5389.
- Galeska, I., Hickey, T., Moussy, F., Kreutzer, D., Papadimitrakopoulos, F., 2001, Characterization and Biocompatibility Studies of Novel Humic Acids Based Films as Membran Material for an Implantable Glucose Sensor, *Biomacromolecules*, 2 (4), 1249-1255.
- Christl, I., Metzger, A., Heidmann, I., and Kretzschmar, R., 2005, Effect of Humic and Fulvic Acid Concentrations and Ionic Strength on Copper and Lead Binding, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (14), 5319-5326.
- Siswanta, D., 1993, *Design and Syntetis of Highly Selective Ammonium Ionophore for an Ion Selective Electrode*, Thesis, Keio University, Yokohama.
- Buck, P.P., dan Lindner, E., 1994, IUPAC Recommendation for Nomenclature of Ion Slective Electrodes, *Pure and Appl. Chem*, 66, 2527-2536.

- Bouklouze, A.A., Vire, J.C., dan Cool., 1993, Barium Ion Selective Electrodes Based on a New Neutral Carrier Complex, *Anal. Chim. Acta*, 273, 153-163.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 2000, *Analytical Chemistry, An Introduction*, Sixth Edition, Saunders Colleges Publishing, Philadelphia.
- Fessenden, R.J and Fessenden, J.S., 1986, *Kimia Organik*, Jilid Kedua, Edisi Ketiga, Erlangga, Jakarta.
- Kuswandi, B., Nuriman., Verboom, W., Reinhoudt, D.N., 2006, Tripodial Receptors for Cation And Anion Sensors, *Sensors*, 6, 978-1017.