



dapat diakses melalui <http://ejournal.unsrat.ac.id/index.php/jmuo>



Sianida: Klasifikasi, Toksisitas, Degradasi, Analisis (Studi Pustaka)

M. M. Pitoi^a

^aJurusan Kimia, FMIPA, Unsrat, Manado

KATA KUNCI

Sianida
Klasifikasi sianida
Toksisitas sianida
Degradasi Sianida
Analisis sianida

KEYWORDS

Cyanide
Cyanide classification
Cyanide toxicity
Cyanide degradation
Cyanide analysis

AVAILABLE ONLINE

Desember 2014

ABSTRAK

Tulisan ini adalah studi pustaka mengenai sianida. Sianida adalah kelompok senyawa yang mengandung gugus siano yang umumnya diklasifikasikan sebagai sianida bebas, sianida sederhana dan kompleks sianida. Ketoksikan sianida ditentukan oleh jenis dan konsentrasinya yang umumnya dilihat dari kemampuannya melepaskan ion CN^- yang berada yang berada dalam kesetimbangan dengan HCN yang toksik. Sianida dapat terdegradasi secara anorganik maupun biodegradasi. Beberapa metode dapat digunakan untuk menganalisis sianida sebagai sianida bebas (*free cyanide*), *amenable cyanide*, *CN WAD*, dan total sianida.

ABSTRACT

This paper is a literature review of cyanide, which is a group of compounds consist of cyano. Cyanide is classified as free cyanide, simple inorganic cyanide and complex cyanide. Toxicity of cyanide is determined by its type and concentration and usually related to its ability to release CN^- ion which is in equilibrium with HCN , a toxic species. Cyanide is able to be degraded inorganically and biologically. Several methods have been used to analyse cyanide as free cyanide, amenable cyanide, *CN WAD* and total cyanide.

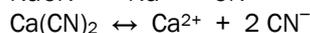
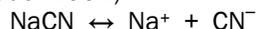
1. Sianida dan klasifikasinya

Sianida adalah kelompok senyawa yang mengandung gugus siano ($-\text{C}\equiv\text{N}$) yang terdapat dalam bentuk-bentuk berbeda (Kjeldsen 1999, Luque-Almagro et al. 2011). Sianida di alam dapat diklasifikasikan sebagai sianida bebas, sianida sederhana, kompleks sianida dan senyawa turunan sianida (Smith and Mudder 1991).

Sianida bebas adalah penentu ketoksikan senyawa sianida yang dapat didefinisikan sebagai bentuk molekul (HCN) dan ion (CN^-) dari sianida yang dibebaskan melalui proses pelarutan dan disosiasi senyawa sianida (Smith and Mudder 1991). Kedua spesies ini berada dalam kesetimbangan satu sama lain yang bergantung pada pH sehingga konsentrasi HCN dan CN^- dipengaruhi oleh pH (Kyle 1988). Pada pH dibawah 7, keseluruhan sianida berbentuk HCN sedangkan pada pH diatas 10,5, keseluruhan sianida berbentuk CN^- (Kyle 1988). Reaksi antara ion sianida dan air ditunjukkan oleh dalam reaksi di bawah ini (Smith and Mudder 1991):



Sianida sederhana dapat didefinisikan sebagai garam-garam anorganik sebagai hasil persenyawaan sianida dengan natrium, kalium, kalsium, dan magnesium (Kjeldsen 1999, Kyle 1988). Sianida sederhana dapat juga didefinisikan sebagai garam dari HCN yang terlarut dalam larutan menghasilkan kation alkali bebas dan anion sianida (Smith and Mudder 1991):



Bentuk sianida sederhana biasanya digunakan dalam *leaching* emas. Sianida sederhana dapat larut dalam air dan terionisasi secara cepat dan sempurna menghasilkan sianida bebas dan ion logam (Kyle 1988, Smith and Mudder 1991)

Kompleks sianida termasuk kompleks dengan logam kadmium, tembaga, nikel, perak, dan seng (Smith and Mudder 1991). Kompleks sianida ketika terlarut menghasilkan HCN dalam jumlah yang sedikit atau bahkan tidak sama sekali (Kyle 1988) tergantung pada stabilitas kompleks tersebut. Kestabilan kompleks sianida bervariasi dan

*Corresponding author: Jurusan Kimia FMIPA UNSRAT, Jl. Kampus Unsrat, Manado, Indonesia 95115; Email address: mariska.pitoi@unsrat.ac.id

bergantung pada logam pusat (Smith and Mudder 1991). Kompleks lemah seperti kompleks dengan sianida dengan seng dan kadmium mudah terurai menjadi sianida bebas. Kompleks sedang lebih sulit terurai dibanding kompleks lemah dan meliputi kompleks sianida dengan tembaga, nikel, dan perak. Sedangkan kompleks kuat seperti kompleks sianida dengan emas, besi, dan kobalt cenderung sukar terurai menghasilkan sianida bebas.

Yang tergolong senyawa turunan sianida adalah SCN^- (tiosianat), CNO^- , dan NH_3 (amonia) yang biasanya dihasilkan dari sianidasi, degradasi alami dan pengolahan limbah mengandung sianida (Smith and Mudder 1991).

2. Ketoksikan Sianida

Tingkat ketoksikan sianida ditentukan jenis, konsentrasi dan pengaruhnya terhadap organisme hidup (ATSDR 2006, Baxter and Cummings 2006, Smith and Mudder 1991). Ketoksikan sianida umumnya berhubungan dengan pembentukan kompleks dengan logam yang berperan sebagai kofaktor enzim. Sebagai contoh, sianida berikatan dengan enzim yang mengandung logam yang berperan dalam respirasi sehingga proses respirasi terganggu (Bishop 2000) Shifrin *et al.* didalam (Kjeldsen 1999). Enzim Fe(III) sitokrom-oksidadase adalah salah satu contoh enzim dalam proses respirasi yang dihambat oleh sianida (Morper 1999).

Sianida dalam bentuk hidrogen sianida (HCN) dapat menyebabkan kematian yang sangat cepat jika dihirup dalam konsentrasi tertentu. ASTDR (2006) mencatat bahwa konsentrasi HCN yang fatal bagi manusia jika dihirup selama 10 menit adalah 546 ppm. Beberapa gangguan pada sistem pernapasan, jantung, sistem pencernaan dan sistem peredaran darah berhubungan dengan paparan terhadap sianida pada manusia dalam konsentrasi tertentu telah terdeteksi (ATSDR 2006).

Selain itu, sistem saraf juga menjadi sasaran utama sianida. Paparan HCN secara lama dalam konsentrasi tinggi dapat menstimulasi sistem saraf pusat yang kemudian diikuti oleh depresi, kejang-kejang, lumpuh dan kematian (ATSDR 2006). HCN dapat terserap cepat ke dalam tubuh dan terbawa hingga ke dalam plasma.

Garam sianida dan larutan sianida memiliki tingkat ketoksikan yang lebih rendah dibandingkan HCN karena masuk ke tubuh hanya melalui mulut (Armour *et al.* 1987). Namun demikian, ketoksikannya dapat dianggap sebanding dengan HCN karena mudah menghasilkan HCN.

Kompleks sianida kurang toksik bila dibandingkan dengan sianida bebas. Sianida sederhana secara cepat dapat membebaskan sianida bebas dan menjadi sangat toksik, sedangkan kompleks sianida yang stabil tidak bersifat toksik selama tidak terurai menjadi sianida bebas. Ketoksikan kompleks sianida bervariasi tergantung

kemampuannya untuk membebaskan sianida bebas (Baxter and Cummings 2006, Luque-Almagro *et al.* 2011).

Kompleks sianida yang kuat seperti kompleks sianida dengan besi dapat dikatakan tidak toksik, tetapi dengan kehadiran radiasi ultraviolet dapat terurai menghasilkan sianida bebas yang toksik.

3. Degradasi Sianida

Berikut ini adalah mekanisme degradasi alami sianida yang sering ditemukan didalam (Smith and Mudder 1991):

1. Kompleksasi. Ford (1964) yang dikutip oleh Smith and Mudder (1991) melaporkan bahwa 28 logam dapat membentuk 72 kemungkinan kompleks dengan sianida. Kompleks sianida biasanya adalah zat antara dalam pembentukan senyawa yang lebih stabil yang mengeluarkan sianida bebas dari lingkungan tetapi kompleks ini bisa juga terdisosiasi dan kembali menghasilkan sianida bebas.
2. Pengendapan kompleks sianida. Ion-ion tertentu seperti besi, tembaga, nikel, mangan, timbal, seng, kadmium, timah, dan perak dapat bereaksi dengan kompleks sianida seperti $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (ferosianida) dan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (ferisianida) membentuk garam yang sukar larut (mengendap).
3. Adsorpsi. Adsorpsi adalah salah satu mekanisme atenuasi yang dapat mengurangi konsentrasi senyawa dari larutan di dalam tanah. Alesii dan Fuller (1976) yang dikutip Smith and Mudder (1991) mengemukakan bahwa tanah dengan kapasitas penukar anion yang tinggi dapat mengadsorpsi sianida.
4. Oksidasi menjadi sianat (CNO^-). HCN dapat dioksidasi menjadi diubah menjadi CNO^- yang kurang toksik bila dibandingkan dengan HCN.
5. Volatilisasi. Sianida dari larutan dapat lepas sebagai HCN yang adalah gas yang tidak berwarna. Gas HCN dapat terjadi karena hidrolisis CN^- .
6. Pembentukan SCN^- . Sianida dapat bereaksi dengan belerang membentuk tiosianat. Proses ini banyak terjadi pada saat *leaching* bijih emas yang banyak mengandung mineral sulfida.
7. Hidrolisis. Hidrolisis dapat mengeluarkan HCN sebagai NH_4COOH (ammonium format) atau HCOOH (asam format) menurut reaksi:

$$\text{HCN} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{COOH}$$

$$\text{HCN} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCOOH}$$

Degradasi sianida secara alami dapat terjadi tetapi berlangsung lambat melalui proses termasuk volatilisasi, oksidasi, dekomposisi cahaya dan biodegradasi (Kyle 1988). Sianida dalam konsentrasi yang kecil dapat didegradasi oleh mikroba tertentu menjadi gas nitrogen. Contoh mikroba yang dapat mendegradasi sianida adalah *pseudomonas*

fluorescens NCIMB 11764 yang dapat menghidrolisis sianida menghasilkan asam format dan amonium (Luque-Almagro et al. 2011). Contoh lain adalah *pseudomonas pseudoalcaligenes* CECT5344 yang dapat mendegradasi sianida dengan menghasilkan amonium yang kemudian terinkorporasi dengan asam amino (Luque-Almagro et al. 2011)

4. Analisis Sianida

Dalam analisis sianida dikenal beberapa jenis analisis yang masing-masing mengukur kelompok sianida yang berbeda, yaitu :

- CN *Free* atau sianida bebas yang meliputi spesies CN⁻ dan HCN (Kyle 1988, Smith and Mudder 1991).
- Amenable* CN atau sianida yang mudah bereaksi dengan klorida, yang meliputi CN *total* kecuali kompleks sianida-besi (Kjeldsen 1999).
- CN *WAD* (*weak acid dissociable cyanide*) yang meliputi CN bebas dan kompleks-kompleks sianida dengan tembaga, kadmium, nikel, seng, perak, dan logam-logam lain yang mudah terurai menjadi CN bebas dengan penambahan asam (Kjeldsen 1999).
- CN *total* (sianida total) yang meliputi CN bebas, CN *WAD*, dan semua kompleks sianida kuat (memiliki tetapan disosiasi yang sangat rendah) seperti kompleks sianida dengan besi, emas, kobalt, dan platina (Kjeldsen 1999).

Ada berbagai metode yang dikenal dalam analisis sianida yang spesifik menganalisis kelompok sianida tertentu. US EPA (*United States of Environmental Protection Agency*) dan ASTM (*American Standard and Testing Materials*) telah menetapkan metode-metode standard dalam analisis sianida. Smith dan Mudder (Smith and Mudder 1991) merangkum metode-metode tersebut sebagai:

- Metode pengukuran CN total dengan destilasi. Sampel mengandung sianida ditambahkan asam kuat (pH<2) dan didestilasi reflux selama 1 jam sehingga sianida lepas sebagai HCN yang ditampung pada larutan NaOH. Sianida yang tertampung kemudian diukur dengan titrimetri, kolorimetri atau elektroda ion selektif.
- Metode pengukuran *Amenable* CN. Metode ini umum digunakan disaat metode analisis CN *WAD* belum dikenal. Metode ini melibatkan pengukuran CN *total* sebelum dan sesudah klorinasi.
- Metode pengukuran CN *WAD* dengan destilasi. Metode ini melibatkan destilasi refluks selama satu jam untuk menguapkan sianida dari sampel yang telah diatur pH-nya menjadi pH 3 dengan larutan penyangga. Hasil HCN yang teruapkan diukur dengan titrimetri, kolorimetri atau dengan elektroda ion spesifik.
- Metode penentuan CN *WAD* dengan asam pikrat. Metode ini melibatkan pembentukan senyawa berwarna dengan asam pikrat dengan kehadiran nikel yang diikuti dengan pemanasan

menggunakan *water bath* selama 20 menit sebelum kemudian diukur dengan spektrofotometer *vis*.

- Metode penentuan CN *free* dengan perak nitrat. Metode ini melibatkan titrasi sampel dengan larutan perak nitrat standard dengan menggunakan indikator dimetilaminobenzal-rodamine.
- Metode penentuan CN *free* dengan elektroda ion selektif. Metode ini melibatkan pengukuran langsung sampel menggunakan voltameter yang kemudian dibandingkan dengan elektroda referensi.
- Metode ion kromatografi.
- Metode penentuan sianida reaktif dengan USEPA test. Metode ini melibatkan penempatan sampel dalam massa yang sedikit kedalam asam sulfat dan melewatkan nitrogen secara terus-menerus kedalam sampel selama 30 menit. HCN kemudian dikumpulkan dari gas nitrogen di dalam wadah berisi NaOH dan kemudian diukur.

Selain metode yang dijelaskan diatas, ada juga beberapa metode yang digunakan untuk menganalisis sianida yang melibatkan penggunaan instrumen. Contohnya analisis sianida dengan spektrofotometer berdasarkan pembentukan warna dengan menggunakan asam pikrat (Adjei and Ohta 1999, Avais et al. 2011), fenolftalin (Cacace et al. 2007), reagen klorin-o-tolidin dan asam barbiturat-piridin (Gümüs et al. 2000), analisis sianida dengan mengukur radioaktivitas dari isotop sianida tertentu (Aronstein et al. 1994), dan analisis sianida dengan menggunakan ion kromatografi dengan detektor elektro kimia (Barclay et al. 1998).

Metode lain yang sekarang ini dikembangkan oleh Skalar adalah analisis CN *total* dan CN *WAD* secara otomatis menggunakan instrumen Skalar San+ system yang dikembangkan berdasarkan metode Kelada-01. Metode Kelada-01 (Kelada 1999) telah dipatenkan dan melibatkan penggunaan radiasi UV dan destilasi. Radiasi UV dengan frekuensi rendah digunakan untuk menguraikan kompleks sianida tanpa menguraikan tiosianat yang umumnya mengganggu dalam analisis sianida. Selanjutnya hasil penguraian tersebut didestilasi untuk mengukur sianida yang terbentuk.

Daftar Pustaka

- Adjei, M. and Ohta, Y. (1999) Isolation and characterization of a cyanide-utilizing Burkholderia cepacia strain. *World journal of microbiology & biotechnology* 15(6), 699-704.
- Armour, M.A., Browne, L.M. and Weir, G.L. (1987) *Hazardous Chemical: Information and disposal Guide.*, University of Alberta, Edmonton.
- Aronstein, B., Maka, A. and Srivastava, V. (1994) *CHEMICAL AND BIOLOGICAL REMOVAL OF CYANIDES FROM AQUEOUS AND SOIL-CONTAINING*

- SYSTEMS. Applied microbiology and biotechnology 41(6), 700-707.
- ATSDR (2006) Toxicological Profile for Cyanide. Registry, A.f.T.S.a.D. (ed).
- Avais, M., Khan, M.S., Khan, M.A., Ashraf, K., Nasir, A., Rabbani, M. and Hashmi, A.S. (2011) Modified picrate method for determination of cyanide in blood. Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences 24(2), 149-153.
- Barclay, M., Hart, A., Knowles, C., Meeussen, J. and Tett, V. (1998) Biodegradation of metal cyanides by mixed and pure cultures of fungi. Enzyme and microbial technology 22(4), 223-231.
- Baxter, J. and Cummings, S. (2006) The current and future applications of microorganism in the bioremediation of cyanide contamination. Antonie van Leeuwenhoek 90(1), 1-17.
- Bishop, P.L. (2000) Pollution Prevention: Fundamentals and Practice, McGraw-Hill Co. Inc., Singapore.
- Cacace, D., Ashbaugh, H., Kaori, N., Bledsoe, S., Lancaster, S. and Chalk, S. (2007) Spectrophotometric determination of aqueous cyanide using a revised phenolphthalin method. Analytica Chimica Acta 589(2007), 137-141.
- Gümüş, G., Demirata, B. and Apak, R. (2000) Simultaneous spectrophotometric determination of cyanide and thiocyanate after separation on a melamine-formaldehyde resin. Talanta 53(2000), 305-315.
- Kelada, N.P. (1999) Irradiation-Distillation apparatus and method for measuring cyanide species., United States
- Kjeldsen, P. (1999) Behaviour of cyanides in soil and groundwater: A review. Water, air and soil pollution 115(1-4), 279-307.
- Kyle, J. (1988) The extraction and recovery of gold, WASM Metallurgy Department.
- Luque-Almagro, V.M., Blasco, R., Martinez-Luque, M., Moreno-Vivian, C., Castillo, F. and Roldan, M.D. (2011) Bacterial cyanide degradation is under review: *Pseudomonas pseudoalcaligenes* CECT5344, a case of an alkaliphilic cyanotroph. Biochemical Society Transactions 39(1), 269-274.
- Morper, M.R. (1999) Combination Therapy Tackles Wastewater Toxins Chemical Engineering 106(8), 66-70.
- Smith, A. and Mudder, T. (1991) The Chemistry and Treatment of Cyanidation Waste, Mining Journal Books Ltd., London.

