

PENGARUH DERAJAD KEASAMAN TERHADAP ADSORPSI LOGAM KADMIUM(II) DAN TIMBAL(II) PADA ASAM HUMAT

Atik Rahmawati

Tadris Kimia Fakultas Tarbiyah IAIN Walisongo Semarang
Jl. Prof. Dr. Hamka Km. 2 Ngaliyan

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang pengaruh pH (derajat keasaman) terhadap adsorpsi logam Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat. Penelitian ini bertujuan mempelajari pengaruh pH terhadap efektifitas adsorpsi logam Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat. Proses adsorpsi dilakukan dengan metode batch. Hasil penelitian menunjukkan adsorpsi logam Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat sangat dipengaruhi oleh derajat keasaman (pH) medium. Pada pH rendah, logam yang teradsorb Cd(II) dan Pb(II) sangat kecil. Hal ini disebabkan agregasi asam humat sangat dipengaruhi oleh ikatan hidrogen yang kuat, terjadi tolakan antar muatan positif, sehingga logam yang teradsorb kecil. Semakin besar pH sistem, logam Cd(II) dan Pb(II) yang teradsorb pada asam humat semakin besar. Hal ini disebabkan dengan meningkatnya pH, ikatan hidrogen antar dan inter gugus-gugus fungsional asam humat semakin berkurang akibat proses deprotonasi gugus-gugus asam pada asam humat, sehingga logam yang teradsorb semakin besar. Namun kenaikannya mencapai maksimum pada kisaran pH 5-6. Kadmium(II) teradsorb maksimum pada pH 6, sedangkan Pb(II) pada pH 5. Pada pH > 6, spesiasi logam Cd(II)-humat dan Pb(II)-asam humat didominasi pembentukan kompleks logam-asam humat, sehingga menurunkan kemampuan adsorpsi asam humat terhadap logam. Logam Pb(II) yang merupakan elektrofil keras teradsorb lebih besar dibandingkan logam Cd(II) yang merupakan elektrofil lemah.

Kata Kunci: adsorpsi, pH, logam Cd(II) dan Pb(II), asam humat

ABSTRACT

An investigation of the effect of pH (degree of acidity) on adsorption of cadmium (II) and Pb (II) on humic acid. This research aims to study the effect of pH on the effectiveness of adsorption of Cd (II) and Pb (II) on humic acid. Adsorption process carried out by batch method. The results showed adsorption of Cd (II) and Pb (II) on humic acid is strongly influenced by the degree of acidity (pH) medium. At low pH, the adsorbed metals Cd (II) and Pb (II) is very small. This is due to aggregation of humic acid is strongly influenced by strong hydrogen bonding, happens repulsion between the positive charge, so that small teradsorb metal. The greater the pH of the system, cadmium (II) and Pb (II) on humic acid teradsorb greater. This is caused by the increase of pH, hydrogen bonding and inter-group inter-functional groups of humic acids decreased due to the deprotonation of the acidic clusters of humic acid, so that the adsorbed metal increases. However, the increase reached a maximum in the range of pH 5-6. Cadmium (II) adsorbed a maximum at pH 6, whereas Pb (II) at pH 5. At pH > 6, metal

speciation of Cd (II)-humic and Pb (II)-humic acid-metal complex is dominated formation of humic acid, which could reduce the ability of humic acid adsorption on metal. Metal Pb (II) which is a hard electrophile adsorbed greater than cadmium (II) which is a weak electrophile.

Keywords: adsorption, pH, metals Cd (II) and Pb (II), humic acid

PENDAHULUAN

Pertumbuhan industri dan kemajuan teknologi yang pesat telah membawa dampak terhadap lingkungan dengan dihasilkannya buangan hasil industri yang mengandung zat-zat kimia yang berbahaya. Di antara zat-zat kimia yang berbahaya tersebut adalah logam berat. Logam berat banyak digunakan dalam bidang industri karena memiliki banyak keunggulan sifat di antaranya kemampuannya membentuk paduan dengan logam lain, dan mampu menghantarkan listrik dan panas.

Secara umum, hampir semua logam berpotensi sebagai pencemar lingkungan dan bersifat toksik bagi organisme jika konsentrasinya di lingkungan melampaui ambang batas tertentu. Menurut Freedman (1995), logam berat seperti perak (Ag), kadmium (Cd), krom (Cr), timbal (Pb), kobalt (Co), tembaga (Cu), besi (Fe), merkuri (Hg), molibdenum (Mo), nikel (Ni), timah (Sn), seng (Zn) dan unsur-unsur yang lebih ringan seperti aluminium (Al), arsen (As), dan selenium (Se) berpotensi besar mengakibatkan efek toksik bagi organisme.

Masuknya logam berat ke lingkungan dapat berasal dari dua sumber utama yaitu dari aktivitas manusia dan dari peristiwa alam. Pelapukan batuan, kegiatan gunung berapi, partikel debu atmosfer, merupakan kegiatan alam yang dapat menyebabkan masuknya logam berat ke dalam tanah dan lingkungan perairan. Sementara aktivitas yang dilakukan manusia seperti: kegiatan

pertambangan, praktek pertanian yang tidak terkontrol, limbah rumah tangga, buangan industri, dan lain-lain dapat menjadi sumber utama masuknya logam ke lingkungan. Namun demikian, kegiatan pertambangan masih merupakan sumber terbesar keberadaan logam di lingkungan (Darmono, 1995).

Unsur kadmium dan timbal secara alamiah merupakan unsur-unsur yang jumlahnya kecil (unsur *trace*), namun demikian adanya buangan logam tersebut ke lingkungan dalam jumlah besar mengakibatkan lingkungan tercemar dan dapat menyebabkan keracunan terhadap makhluk hidup.

Kadmium termasuk logam yang sangat toksik dan menyebabkan masalah kesehatan pada manusia seperti penyakit bronchitis dan *itai-itai*, dimana kadmium terakumulasi di ginjal (Liu dan Huang, 1999). Seperti yang menimpa masyarakat di sekitar sungai Jinzu di pulau Honsyu Jepang yang telah tercemar kadmium, menderita penyakit yang dikenal dengan penyakit *itai-itai*. Penyakit ini menyebabkan ratusan orang meninggal di daerah tersebut akibat terakumulasi kadmium dalam jaringan tubuhnya. Sementara itu keracunan logam timbal pada manusia diketahui menyebabkan penyakit anemia.

Beberapa metode telah dikembangkan untuk mengurangi kandungan logam berat dari air buangan, seperti koagulasi, kompleksasi, ekstraksi pelarut, pertukaran ion dan adsorpsi. Metode adsorpsi umumnya berdasarkan interaksi logam dengan

gugus fungsional yang ada pada permukaan adsorben melalui interaksi pembentukan kompleks. Adsorpsi ini biasanya terjadi pada permukaan padatan yang kaya akan gugus fungsional seperti : -OH, -NH, -SH dan -COOH (Stumm dan Morgan, 1996).

Proses penyebaran polutan logam berat di lingkungan tanah dan perairan sangat tergantung pada kondisi fisika-kimia (suhu, pH, bahan organik, konsentrasi garam dan lain-lain) dimana logam ini berada. Selain proses pemasukan awal yang telah melebihi ambang batas, maka proses penyebaran inilah yang bertanggung jawab terhadap akumulasi dan pencemaran logam-logam di lingkungan selanjutnya.

Pengikatan logam oleh bahan organik penting untuk dipelajari mengingat spesiasi logam-logam dalam cairan limbah buangan didominasi oleh kompleks organik-logam, dan di lingkungan tanah keberadaan logam-logam juga dipengaruhi oleh bahan organik tanah khususnya senyawa humat (Chung dkk., 1996). Senyawa humat merupakan senyawa organik alami yang terdapat pada berbagai kompartmen lingkungan, baik terestrial maupun perairan. Senyawa humat secara tradisional didefinisikan berdasarkan kelarutannya, yaitu : (i) asam fulvat, merupakan bahan humat yang larut dalam air pada semua pH, (ii) asam humat, merupakan bahan humat yang tidak larut pada pH asam ($pH < 2$) tetapi larut pada pH yang lebih tinggi, (iii) humin, merupakan bahan humat yang tidak larut dalam air pada semua nilai pH.

Kemampuan asam humat bereaksi dengan logam *trace* dilaporkan oleh Varrault dkk. (2000), dimana asam humat cocok sebagai agen pengikat logam *trace* dalam tanah. Hal ini dapat meminimalkan resiko masuknya logam *trace* ke air bawah tanah (*groundwater*) dan meminimalkan penye-

rapan kontaminan oleh tanaman.

Terdapat dua kemungkinan yang terjadi pada ikatan logam-asam humat dengan menimbulkan implikasi lingkungan yang berbeda terhadap mobilitas dan migrasi logam yaitu : (1) ion-ion logam membentuk kompleks logam-organik yang larut, dengan demikian menahan logam tersebut dalam larutan tanah, (2) membentuk kompleks tak larut, menyebabkan berkurangnya ketersediaan hayati (*bio-availability*) akibat ekotoksitas logam tersebut (Varrault dkk., 2000).

Gugus-gugus fenolat dan karboksilat pada asam humat dan asam fulvat diyakini sebagai sisi adsorpsi yang paling aktif, dengan demikian efisiensi adsorpsi logam berat pada asam humat sangat dipengaruhi oleh pH. Oleh karena itu pada penelitian ini dipelajari pengaruh pH terhadap adsorpsi kation logam pada asam humat.

Istilah senyawa humat pertama kali dikemukakan oleh Berzelius pada tahun 1830. Senyawa humat merupakan senyawa makromolekul dengan berat molekul tinggi sebagai hasil peruraian bahan organik tanaman dan berperan penting dalam mempengaruhi sifat-sifat tanah dan spesies kimia dalam tanah dan perairan.

Senyawa humat didefinisikan oleh Aiken dkk. (1985) sebagai kategori umum dari bahan organik tanah heterogen yang terjadi secara alami. Secara umum, senyawa humat dikarakterisasikan berwarna kuning hingga hitam dengan berat molekul besar dan bersifat refraktori. Struktur kimianya tidak dapat digambarkan sebagai satu bentuk tunggal karena merupakan campuran yang kompleks dari polielektrolit fenol dan karbohidrat yang bervariasi dari satu molekul ke molekul yang lain (Hayes dan Himes, 1986).

Senyawa humat dapat terbentuk dari dekomposisi jaringan tanaman dan hewan

dan dapat ditemukan di lingkungan perairan, tanah dan sedimen. Pembentukan senyawa humat dianggap sebagai proses biologis, namun demikian dengan sifat heterogenitasnya yang tinggi menunjukkan bahwa yang terlibat pada pembentukan senyawa humat tidak hanya enzim-enzim, tetapi juga keberagaman katalis kimia (Huang dkk., 1982 dalam Sanchez dkk., 2000).

Senyawa humat terdiri atas kerangka karbon dengan karakter aromatis yang tinggi dan memiliki gugus-gugus fungsional yang sebagian besar mengandung atom oksigen (Manahan, 2000). Karakteristik terpenting dari senyawa humat adalah kualitas dan kuantitas gugus fungsionalnya, ukuran molekulnya serta aromatisnya, karena parameter-parameter ini akan menentukan sifat-sifat kimia dan biologi senyawa humat.

Senyawa humat memegang peranan penting dalam mempengaruhi kesuburan tanah dan spesiasi kimia tanah dan perairan. Kandungan senyawa humat dalam tanah bervariasi, mulai dari 0 sampai 10%. Pada air permukaan, kandungan humat dinyatakan sebagai karbon organik terlarut (*dissolved organic carbon* : DOC), konsentrasinya bervariasi dari 0,1 hingga 50 mg/L. Pada permukaan air laut kandungan karbon organik terlarut bervariasi dari 0,5 hingga 1,2 mg/L dan pada air yang lebih dalam (*groundwater*) bervariasi dari 0,1 hingga 10 mg/L (Choppin dan Allard, 1985 dalam Gaffney dkk., 1996).

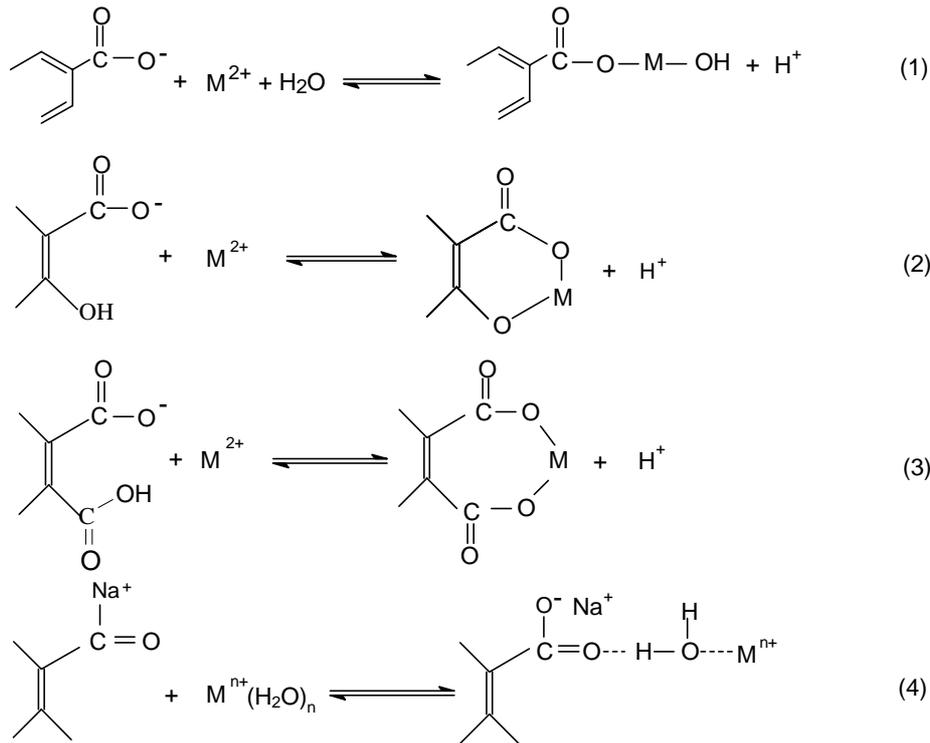
Menurut Gaffney dkk. (1996), secara tradisional senyawa humat didefinisikan berdasarkan kelarutannya yaitu : (1) asam fulvat adalah bahan humat yang larut dalam air pada semua pH, (2) asam humat adalah fraksi senyawa humat yang tidak larut pada pH asam ($\text{pH} < 2$) tetapi larut pada pH yang lebih tinggi, (3) humin

merupakan fraksi senyawa humat yang tidak larut dalam air pada semua nilai pH.

Kemampuan senyawa humat berinteraksi dengan kation logam disebabkan oleh sebagian besar gugus-gugus fungsional asam humat mengandung atom oksigen seperti $-\text{COOH}$, fenolat, enolat, $-\text{OH}$ alkoholat dan $-\text{C}=\text{O}$. Berdasarkan keberadaan senyawa humat yang heterogen, interaksi kation logam dengan senyawa humat terjadi pada sejumlah besar sisi aktif, dengan afinitas yang berbeda.

Interaksi ion logam divalen maupun trivalen dengan asam humat atau asam fulvat dalam medium air pada pH mendekati 7, dapat berlangsung melalui pembentukan ikatan hidrogen atau jembatan air, interaksi elektrostatik atau pertukaran ion, ikatan koordinasi dan melalui struktur cincin khelat, seperti dimodelkan pada Gambar 1. Mekanisme interaksi yang terjadi dapat melalui salah satu atau lebih dari keempat model tersebut, bahkan kemungkinan melibatkan keempat model mekanisme tersebut secara simultan (Schnitzer, 1986).

Menurut reaksi (1), salah satu gugus $-\text{COOH}$ bereaksi dengan ion logam membentuk suatu garam anorganik atau kompleks monodentat. Persamaan reaksi (2) menggambarkan suatu reaksi dimana satu gugus $-\text{COOH}$ dan satu gugus $-\text{OH}$ bereaksi secara simultan dengan ion logam membentuk kompleks bidentat atau khelat. Pada persamaan reaksi (3) dua gugus $-\text{COOH}$ terdekat bereaksi secara simultan dengan ion logam untuk membentuk kelat bidentat. Persamaan (4) menunjukkan suatu situasi dimana ion logam terikat dengan asam fulvat melalui pengikatan elektrostatik dan juga melalui molekul air dalam bungkus hidrasi primernya lewat suatu ikatan hidrogen ke gugus $\text{C}=\text{O}$. Interaksi jenis ini sangat



Gambar 1. Model Interaksi Ion Logam dengan Asam Humat dan Fulvat (Schnitzer, 1986)

penting jika kation memiliki energi pemecahan yang tinggi, dengan demikian dapat mempertahankan bungkus hidrasi primernya.

Di antara koloid tanah, senyawa humat merupakan bahan pengompleks yang bersifat multiligand karena mempunyai gugus-gugus pengompleks dalam jumlah besar untuk setiap molekul senyawa humat. Karakteristik molekular yang berpengaruh terhadap kemampuan pengompleks dicirikan oleh sifat-sifat multielektrolit, hidrofobik dan reaksi intermolekular yang berpengaruh pada perubahan molekular (Senesi, 1994).

Menurut Aiken dkk. (1985), gugus-gugus fungsional pada asam humat memiliki kemampuan yang berbeda dalam fungsinya sebagai ligan dalam pembentukan kompleks dengan kation logam. Penu-

runan afinitas beberapa gugus fungsional mengikuti deret berikut : -O-(enolat) > -NH₂ (amina) > -N=N (azo) > -N- (cincin N) > -COOH (karboksil) > -O- (eter) > -C=O (karbonil).

Gugus-gugus fungsional asam humat yang mengandung atom oksigen seperti -OH dan -COOH merupakan gugus yang paling reaktif dalam berikatan dengan kation (McBride, 1978; Stevenson, 1994). Studi spektroskopi inframerah menunjukkan bahwa gugus karboksilat memainkan peran penting dalam pembentukan kompleks kation logam oleh asam humat dan asam fulvat (Piccolo dan Stevenson, 1981 dalam Fukushima dkk., 1995). Selain gugus karboksilat, kompleks ion logam dengan asam humat dan asam fulvat juga melibatkan gugus keton terkonjugasi (Piccolo dan Stevenson, 1981 dalam Alimin, 2000).

Fukushima dkk. (1995) menyatakan bahwa kapasitas pengikatan kation logam berkorelasi dengan gugus karboksilat dalam asam humat. Hal ini sesuai dengan hasil yang diperoleh Torresdey dkk. (1999) yang menunjukkan penurunan gugus $-COOH$ pada asam humat akibat esterifikasi dengan metanol mengakibatkan penurunan pengikatan $Cu(II)$ sampai 80%. Hal ini juga menunjukkan bahwa selain gugus $-COOH$, gugus-gugus lain seperti $-OH$ fenolat dan $-OH$ alkoholat juga berperan dalam pengikatan logam.

Plavsic dkk. (1991) dalam Saragih (2002) telah meneliti sifat-sifat $Cu(II)$ dan $Pb(II)$ dalam larutan yang mengandung asam humat dengan kekuatan ionik $NaCl$. Hasil penelitian menunjukkan bahwa asam humat mempengaruhi sifat-sifat kompleks dari $Cu(II)$ dan $Pb(II)$. Hal tersebut bergantung pada sifat-sifat asam humat dan kondisi sistem seperti pH dan kekuatan ionik, dimana pH dapat mempengaruhi konformasi makromolekul.

Penelitian ini diharapkan dapat menambah khasanah ilmu pengetahuan khususnya dalam bidang ilmu kimia berkaitan dengan mobilitas ion-ion logam dalam perairan dan tanah dengan adanya senyawa organik, serta sebagai masukan bagi penentu kebijakan dalam rangka pemeliharaan lingkungan perairan dan tanah.

METODE PENELITIAN

Bahan penelitian adalah Asam humat hasil isolasi tanah gambut yang diperoleh dari Desa Sambutan, Kecamatan Samarinda Ulu, Kabupaten Samarinda, Kalimantan Timur.

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini berkualitas analitik (*analytical grade*) produksi E. Merck, yaitu : $NaOH$, HCl , KOH , KCl , HF , $AgNO_3$, $Ba(OH)_2$.

$8H_2O$, $(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$, piridin, asetat anhidrida, H_2SO_4 , indikator fenolftalin (pp), $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $NaCl$, kertas saring Whatman 42, buffer pH 4,0; 7,0; 9,0; akuades, akuabides dan gas nitrogen.

Peralatan laboratorium yang digunakan dalam penelitian ini meliputi : (1) peralatan gelas, (2) spektrofotometer serapan atom merek Hitachi model Z-8000, ion meter dan elektroda selektif ion $Pb(II)$ dan $Cd(II)$ merek Metrohm, (3) Peralatan untuk adsorpsi, meliputi: botol film, pengaduk magnetik P/N 510-652, pH meter merek Orion model 710A, (4) peralatan penunjang, meliputi : neraca analitik merek Shimadzu Libror AE-200 (kapasitas maksimum = 100 g), pipet mikro berbagai ukuran.

Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. Sebanyak 10 mg asam humat diinteraksikan dengan 50 mL larutan $Cd(II)$ 50 mg/L yang divariasi pH-nya (2, 3, 4, 5, 6, 7) dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 30 menit. Kemudian sampel disaring dengan kertas saring whatman 42. Konsentrasi $Cd(II)$ terhidrat dalam filtrat ditentukan menggunakan elektroda selektif ion (ESI), dan konsentrasi $Cd(II)$ total dalam filtrat ditentukan dengan Spektroskopi Serapan Atom (SSA).

Konsentrasi $Cd(II)$ yang teradsorpsi ditentukan dengan rumus : konsentrasi $Cd(II)$ awal dikurangi dengan konsentrasi $Cd(II)$ total pada filtrat. Sedangkan konsentrasi $Cd(II)$ yang terkompleks dengan asam humat terlarut adalah : konsentrasi $Cd(II)$ total pada filtrat dikurangi konsentrasi $Cd(II)$ terhidrat pada filtrat.

Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. Sebanyak 10 mg asam humat diinteraksikan dengan 50 mL larutan

Pb(II) 50 mg/L yang divariasikan pH-nya (2, 3, 4, 5, 6, 7) dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit. Kemudian sampel disaring dengan kertas saring Whatman 42. Konsentrasi total Pb(II) dalam filtrat ditentukan dengan spektroskopi serapan atom (SSA).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh pH terhadap kemampuan Cd(II) dan Pb(II) teradsorpsi pada asam humat. Telah diketahui bahwa derajat keasaman (pH) air memiliki pengaruh besar terhadap bentuk fisika dan kimia logam dan senyawa logam di lingkungan perairan karena pH mengontrol kelarutan dan konsentrasi spesies logam. Peningkatan keasaman larutan meningkatkan konsentrasi ion logam bebas dalam larutan. Hal ini akibat dari kompetisi antara H^+ dan ion logam dalam berikatan dengan ligan organik dan anorganik (Campbell dan Stokes, 1985). Hunter dkk (1999) telah mempelajari spesiasi kation logam-logam *trace* yaitu Co, Ni, Cu, Zn, Pb dan Cd pada berbagai pH. Secara umum spesiasi Cd(II) di perairan didominasi oleh ion hidrat bebas pada kisaran pH yang luas. Hasil penelitian menunjukkan spesiasi Cd(II) pada pH rendah didominasi oleh ion bebas (hidrat) dan pada pH tinggi ($pH > 10$) didominasi kompleks-karbato $CdCO_3^{\circ}$ dan $Cd(CO_3)_2^{-}$. Sementara itu untuk Pb(II) pada pH rendah ($pH < 6$) didominasi ion hidrat bebas dan mulai menunjukkan transisi dari Pb(II) menjadi $PbCO_3^{\circ}$ pada $pH \approx 6,0$.

Sementara itu asam humat yang bertindak sebagai adsorben merupakan asam polielektrolit lemah, dimana ionisasi gugus-gugus fungsionalnya terutama gugus karboksilat dan alkoholat yang merupakan sisi aktif utama asam humat dipengaruhi

oleh keasaman medium, yang pada akhirnya mempengaruhi afinitasnya untuk berikatan dengan ion logam. Asam humat telah menunjukkan kapasitasnya sebagai buffer pada kisaran pH yang luas. Hal ini menjadikan asam humat memegang peranan penting dalam menjaga kondisi keasaman lingkungan tanah dan perairan. Selain itu, ikatan humat-logam juga dipengaruhi oleh perubahan konformasi makromolekul asam humat yang disebabkan oleh perubahan pH. Pengikatan kation logam terjadi pertama kali melalui interaksi yang menghasilkan kompleks yang stabil yaitu membentuk ikatan koordinasi dan struktur cincin. Pembentukan ikatan melalui interaksi yang lebih lama terjadi apabila sisi aktif yang mengikat logam dengan kuat telah jenuh (Stevenson, 1994).

Menurut Gosh dan Schnitzer, 1980 dalam Gaffney dkk., 1996 faktor-faktor yang paling mempengaruhi konformasi molekular material humat adalah konsentrasi humat, pH dan kekuatan ionik sistem. Pada sampel dengan konsentrasi tinggi ($> 3,5$ g/L), pH rendah ($< 3,5$) dan konsentrasi elektrolit tinggi ($> 0,05$ M), material humat cenderung beragregasi menjadi partikel yang lebih besar dan rapat melalui ikatan hidrogen dan merupakan partikel koloid tak bermuatan yang rigid. Sebaliknya pada sampel dengan konsentrasi rendah, pH tinggi, dan konsentrasi elektrolit rendah, asam humat dan asam fulvat merupakan polielektrolit linear dan fleksibel (Gaffney dkk., 1996).

Karena proses agregasi dan dispersi mudah balik, asam humat dan asam fulvat harus memiliki jenis struktur yang dapat mengakomodasi perubahan tersebut. Cameron dkk. (1972) menganggap bahwa asam humat dalam larutan air berbentuk rangkaian tali yang bermuatan, terkadang

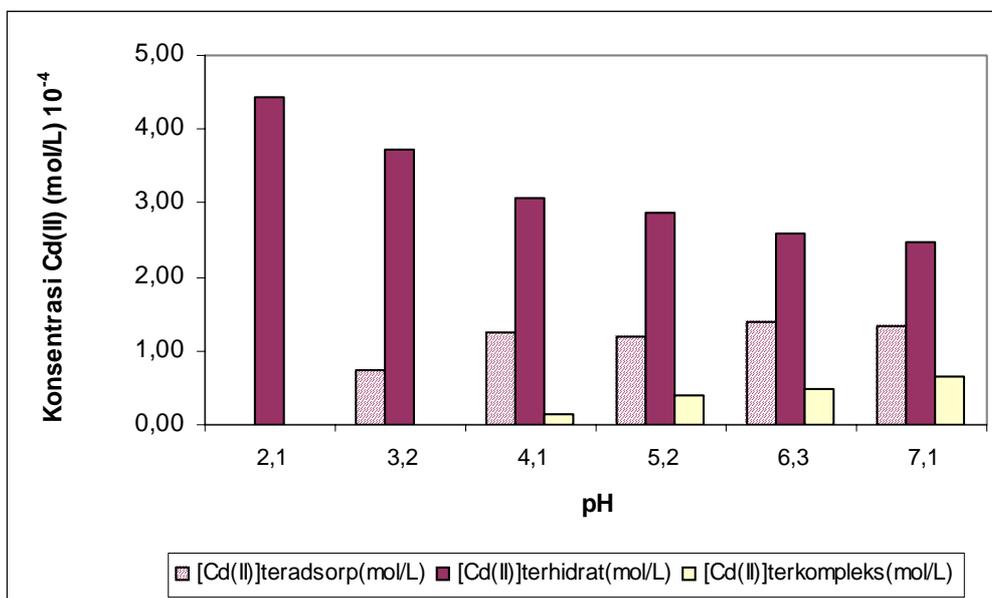
bercabang, dengan tali yang melilit dan melingkar secara acak (Huang dan Schnitzer, 1986).

Asam humat merupakan fraksi senyawa humat yang tidak larut pada pH rendah dan mulai larut pada pH di atas 3. Menurut Aiken (1985), asam humat fraksi terlarut maupun tak larutnya dapat berinteraksi dengan ion-ion logam terutama ion logam transisi membentuk kompleks. Kemampuan ini akibat adanya gugus-gugus fungsional asam humat yang mengandung atom oksigen, seperti gugus $-COOH$, $-OH$ fenolat, $-OH$ alkoholat, $-OH$ enol dan gugus $-C=O$.

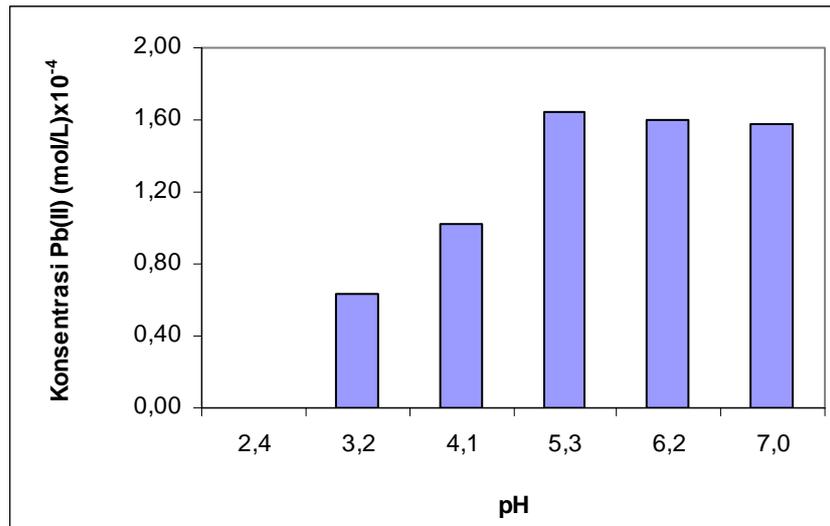
Secara umum, interaksi senyawa humat (asam humat) dengan kation logam meningkat dengan bertambahnya konsentrasi asam humat dan pH, tetapi menurun dengan bertambahnya konsentrasi logam

(Weber, 1983; Wang dan Stumm, 1987; Stevenson dan Chen, 1991; Zhou dkk., 1994; Milne, 1995; dalam Spark dkk., 1997). Tipe dan macam gugus fungsional yang digunakan untuk model interaksi asam humat dengan kation logam bervariasi, namun model yang mendasarkan pada dua sisi pengikatan (satu karboksil dan satu hidroksil) terlihat sesuai dengan data penelitian Marshall dkk. (1995) dalam Spark dkk. (1997). Sebagian besar model mengasumsikan interaksi elektrostatis, meskipun terdapat fakta bahwa tipe ini bukan satu-satunya tipe yang mungkin terjadi (de Witt dkk., 1990; Sutherland dkk., 1995 dalam Spark dkk., 1997).

Hasil penelitian pengaruh keasaman (pH) medium terhadap adsorpsi Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat ditunjukkan pada Gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Spesiasi Cd(II) pada Berbagai pH dengan Adanya Asam Humat



Gambar 3. Adsorpsi Pb(II) pada Asam Humat pada Berbagai pH

Pada Gambar 2 menunjukkan distribusi spesies Cd(II), baik yang teradsorpsi, terhidrat maupun yang membentuk kompleks dengan adsorben asam humat. Pada pH 2,1 Cd(II) yang teradsorpsi sangat kecil (mendekati nol) dan tidak terbentuk kompleks Cd-asam humat, hal ini disebabkan karena banyaknya ion H⁺ pada sistem menyebabkan asam humat cenderung terprotonasi yang mengakibatkan kuatnya ikatan hidrogen antar gugus-gugus fungsional asam humat yang terprotonasi baik inter maupun antar molekul asam humat. Hal ini menjadikan permukaan asam humat dipenuhi muatan positif sehingga menghalangi proses adsorpsi ion-ion logam ke permukaan asam humat karena terjadi tolakan elektrostatis antar muatan yang sama. Pendapat yang mendukung hal tersebut diungkapkan oleh Schnitzer (1991) yang mempelajari pengaruh pH terhadap bentuk dan ukuran molekul asam humat. Menurut Schnitzer pada pH rendah, asam humat cenderung membentuk agregat, membentuk serabut memanjang dan ‘mengeruntel’. Agregat

terbentuk sebagai konsekuensi dari ikatan hidrogen, ikatan van der Waals dan interaksi antara elektron-elektron cincin aromatik yang berdekatan dan juga antara radikal-radikal bebas. Analisis yang sama dinyatakan oleh Liu dan Huang (1999) yang telah mempelajari pengaruh pH terhadap permukaan asam humat menggunakan AFM (*Atomic Force Microscopy*). Hasil penelitian menunjukkan bahwa asam humat berbentuk bola-bola kecil, dan partikel-partikel bola ini teragregat pada berbagai pH menjadi bentuk-bentuk yang berbeda. Pada pH rendah, agregat asam humat terdiri atas bola-bola kecil dengan bentuk yang tidak beraturan. Pada pH yang lebih tinggi, partikel-partikel asam humat menjadi terdispersi. Menurut Liu dan Huang (1999), pada pH rendah agregasi asam humat sangat dipengaruhi oleh ikatan hidrogen yang kuat. Tingginya derajat agregasi asam humat, menjadikan sedikitnya gugus-gugus fungsional yang terpapar pada permukaan asam humat, sehingga kecil kemampuannya untuk bereaksi dengan nutrisi-nutrisi dan polutan-

polutan. Pada Gambar 2 juga terlihat, dengan meningkatnya pH sistem, jumlah Cd(II) yang teradsorpsi semakin besar. Hal ini disebabkan dengan meningkatnya pH ikatan hidrogen antar dan inter gugus-gugus fungsional asam humat semakin berkurang akibat proses deprotonasi gugus-gugus asam pada asam humat. Menurut Aleixo dkk. (1992) dan Masini (1993) dalam Santosa (2001), kenaikan pH pada rentang 3,5-6,5 menyebabkan deprotonasi gugus karboksilat asam humat. Proses deprotonasi ini menjadikan permukaan asam humat dipenuhi oleh muatan negatif, sehingga memudahkan Cd(II) berinteraksi dengan asam humat. Hasil penelitian menunjukkan pada pH 4,1 mulai terbentuk kompleks Cd-asam humat terlarut. Hal ini akibat deprotonasi gugus asam menjadikan molekul asam humat meregang dan membentuk struktur memanjang untuk meminimalkan tolakan antara muatan-muatan negatif. Hal ini menjadikan asam humat bersifat hidrofilik sehingga mudah larut dalam air. Namun demikian, pada pH 7,1 mulai terjadi penurunan Cd(II) yang teradsorpsi pada asam humat. Hal ini akibat semakin berkurangnya padatan polielektrolit asam humat dan semakin bertambahnya asam humat yang terlarut dalam larutan sehingga Cd(II) cenderung membentuk kompleks logam-humat yang larut.

Penelitian yang mendukung hasil di atas telah dilakukan Varrault dkk. (2000) yang mempelajari adsorpsi ion-ion logam *trace* pada asam humat, dimana sebagian sampel asam humat dipanaskan untuk memperoleh asam humat tak larut (*insolubilized humic acid* : IHA). Hasil penelitian menunjukkan bahwa adanya asam humat mempengaruhi karakteristik kelarutan Cu(II) secara drastis. Sorpsi Cu(II) dengan adanya asam humat terjadi pada pH yang lebih rendah dibandingkan pada pH

dimana mulai terbentuk hidroksida. Hal ini mengindikasikan bahwa logam teradsorpsi pada fraksi asam humat tidak larut. Pada pH lebih besar 6, tidak terbentuk endapan hidroksida, hal ini menunjukkan terbentuknya kompleks logam-asam humat dan adanya asam humat terlarut telah menahan Cu(II) dalam larutan melalui pembentukan kompleks organik larut, juga pada pH dimana terbentuk hidroksida (Spark, 1997 dalam G.Varrault dkk., 2000).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa asam humat tak larut (IHA) juga mempengaruhi karakteristik kelarutan Cu(II). Pada rentang pH 4-6, asam humat dan IHA memberikan efek yang sama, namun demikian kemampuan sorpsi asam humat lebih baik dibandingkan dengan IHA. Hal ini disebabkan karena adanya proses pemanasan dalam proses preparasi IHA sehingga menurunkan jumlah sisi ikatan (Seki, 1995 dalam G.Varrault dkk., 2000). Pada pH > 6, Cu(II) telah teradsorpsi semua. Hal ini disebabkan karena tidak terjadi pelarutan IHA, sehingga tidak terbentuk kompleks logam-IHA dalam larutan.

Analisis Sudiono (2001) dalam penelitiannya menyatakan bahwa ada tiga faktor yang menyebabkan tingginya asam humat sebagai fraksi terlarut berinteraksi dengan ion-ion logam. Pertama, dengan naiknya pH gugus-gugus asam mengalami deprotonasi sehingga memperbesar muatan negatif pada asam humat, sehingga meningkatkan kemampuan asam humat sebagai ligan untuk membentuk kompleks. Kedua, deprotonasi lebih lanjut pada gugus-gugus asam akan menambah bervariasinya jenis gugus negatif yang tersedia. Ketiga, bentuk molekul yang lebih fleksibel pada bentuk molekul asam humat terlarut memperbesar kemungkinan terbentuknya kompleks khelat yang diketahui memiliki

kestabilan yang tinggi.

Sementara itu untuk logam Pb, pada pH 2,4 Pb(II) yang teradsorp sangat kecil yaitu sebesar $1,93 \times 10^{-7}$ mol/L atau 0,08% dan pada pH 3,2 Pb(II) yang teradsorp meningkat tajam sebesar $6,38 \times 10^{-5}$ mol/L atau 26,45%. Dengan meningkatnya pH, Pb(II) yang teradsorp semakin besar, namun mulai turun pada pH H^+ 6. Hal ini disebabkan pada pH tinggi mengakibatkan asam humat banyak yang terlarut sehingga fraksi asam humat tak larut semakin kecil dan menurunkan kemampuannya meng-adsorp Pb(II). Selain itu, faktor spesiasi logam Pb(II) pada pH sekitar 6 kemungkinan mulai terjadi transisi dari Pb(II) menjadi $PbCO_3^0$.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kedua logam menunjukkan kecenderungan yang sama yaitu, dengan meningkatnya pH, jumlah logam yang teradsorp juga meningkat. Namun demikian jumlah Pb(II) yang teradsorp pada asam humat lebih besar dibandingkan Cd(II).

Interaksi antara logam-logam dan situs aktif pada asam humat dapat dikategorikan sebagai hubungan asam-basa Lewis (Jindkk., 1996). Lyman dkk. (1995) dalam Sujandi (2002) mengemukakan bahwa gaya dorong adsorpsi permukaan merupakan kombinasi dua faktor, yaitu afinitas adsorbat terhadap pelarut dan afinitas adsorbat pada adsorben. Kedua faktor ini diantaranya dipengaruhi oleh sifat logam dan ligan

Pendekatan sifat-sifat ion logam dan ligan dikembangkan oleh Pearson (1968) yang menggolongkan akseptor dan donor elektron ke dalam asam dan basa keras dan lunak. Asam keras digambarkan sebagai suatu spesies yang mempunyai ukuran relatif kecil, bermuatan kecil dan polarisabilitasnya rendah. Sebaliknya asam lunak digambarkan sebagai suatu spesies yang mempunyai ukuran relatif besar, bermuatan

kecil dan polarisabilitasnya tinggi (Bowser, 1993). Jika adsorbat berupa kation logam dapat dinyatakan sebagai asam Lewis dan gugus-gugus fungsional pada adsorben sebagai basa Lewis, maka pengklasifikasian HSAB (*hard soft acid and base*) dapat diterapkan pada proses adsorpsi.

Berdasarkan klasifikasi elektrofil-nukleofil keras-lunak Pearson, Pb(II) termasuk dalam golongan elektrofil *borderline* (antara keras-lunak), sementara Cd(II) dikategorikan sebagai elektrofil lunak. Oleh karena itu dengan meningkatnya jumlah gugus karboksilat yang terdeprotonasi dengan meningkatnya pH yang merupakan nukleofil keras mengakibatkan Pb(II) yang teradsorp lebih besar dibandingkan Cd(II) yang merupakan elektrofil lemah. Fenomena ini berhubungan dengan energi orbital dari spesies-spesies tersebut. Perbedaan energi antara orbital asam dan basa keras yang besar menyebabkan transfer muatan dari basa ke asam sangat eksotermis, dalam hal ini interaksi yang paling dominan adalah interaksi ionik. Sebaliknya asam dan basa lunak mempunyai energi relatif hampir sama, interaksi yang dominan adalah interaksi kovalen, karena overlap orbital yang paling efektif adalah antara orbital yang mempunyai tingkat energi yang sama atau hampir sama.

SIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, dapat diambil simpulan sebagai berikut :

1. Besarnya logam Cd(II) dan Pb(II) yang teradsorp pada padatan elektrolit asam humat sangat dipengaruhi keasaman (pH) medium. Semakin besar pH sistem, logam Cd(II) dan Pb(II) yang teradsorp pada asam humat semakin besar. Namun kenaikannya mencapai maksimum pada

kisaran pH 5-6. Kadmium(II) teradsorp maksimum pada pH 6, sedangkan Pb(II) pada pH 5. Pada pH > 6, spesiasi logam Cd(II)-humat dan Pb(II)-asam humat didominasi pembentukan kompleks logam-asam humat, sehingga menurunkan kemampuan adsorpsi asam humat

terhadap logam.

2. Dengan meningkatnya pH, gugus karboksilat pada asam humat yang terdeprotonasi yang merupakan nukleofil keras juga meningkat, mengakibatkan Pb(II) yang teradsorp lebih besar dibandingkan Cd(II) yang merupakan elektrofil lemah.

DAFTAR PUSTAKA

- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. dan P. MacCarthy, P., 1985, "Humic Substance in Soil, Sediment and Water" : *Geochemistry, Isolation, and Characterization*, John Wiley & Sons, New York.
- Chung, K.H., Seong W.Rhee, Hyun S.Shin, dan Christopher H.Moon, 1996, "Probe of Cadmium (II) Binding on Soil Fulvic Acid Investigated by ¹¹³Cd NMR Spectroscopy", *Can. J. Chem*, 74: 1360-1365.
- Connel, D.W., dan Miller, G.J., Penerjemah Yanti Koestoer, 1995, "Kimia dan Ekotoksikologi Pencemaran", UI Press, Jakarta.
- Darmono, 1995, "Logam dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup", UI-Press, Jakarta.
- Fukushima, M., Nakayasu, K., Tanaka, S., and Nakamura, H., 1995, "Chromium(III) Binding Abilities of Humic Acids, *Anal. Chim. Acta*, 317 : 195-206.
- Gardea, J.L.-Torresday, Tang, L., dan Salvador, J.M., " Copper Adsorption by Sphagnum Peat Moss and Its Different Humic Fractions", *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous waste Research*, Texas.
- Gaffney, J.S., Marley, N.A., Clarck, S.B., 1996, *Humic and Fulvic Acids : Isolation, Structure and Environmental Role*, American Chemical Society, Washington, DC.
- Giddings, J.C., 1991, "Unified Separation Science", John Wiley&Sons, New York.
- Hayes, M.B., dan Himes, F.L., 1986, "Nature and Properties of Humus-Mineral Complexes", In : "Interaction of Soil Mineral with Natural Organics and Microbes" (P.M. Huang dan M.Schnitzer), *Soil Sci. Soc. Am. Special Publ.*, 17, *Soil Sci. Am.*, Madison, WI : 103-158.
- Huang, P. M.dan Schnitzer, M., 1986, "Interaction of Soils Minerals With Natural Organic and Microbes", *Soil Sci. Soc. Am. Inc.*, New York.
- Hunter K.A, Kim P.J, dan Reid R.Malcolm, 1999, "Factors Influencing the Inorganic Speciation of Trace Metal Cations in Fresh Waters", *Mar.Freshwater Res.*, 50 : 367-372.

- Ishiwatari, R., 1985, "Geochemistry of Humic Substances in Lake Sediments" (dalam Aiken, dkk, 1985, *Humic Substances in Soils, Sediment and Water : Geochemistry, Isolation, and Characterization*, John Wiley & Sons, New York.
- Kerndorff, H., dan Schnitzer, M., 1980, "Sorption of Metals on Humic Acid", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44** : 1577-1581.
- Kipton, H., Powell, J. and Town, R.M., 1992, "Solubility and Fractionation of Humic Acid, Effect of pH and Ionic Medium", *Anal. Chim. Acta*, **267** : 47-54.
- Liu C. dan Huang, P.M., 1999, "Atomic Force Microscopy of pH, Ionic Strength and Cadmium Effects on Surface Features of Humic Acid", In : "*Understanding Humic Substances*" : *Advanced Methods, Properties and Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Manahan, S.E., 2000, "*Environmental Chemistry*", Seventh Edition, Willard Grant Press, Boston.
- Santosa, S.J., 2001, "Adsorption Kinetics of Cd(II) and Cr(III) by Humic Acid", dalam *Prosiding Seminar Nasional Kimia IX*, Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 21 Mei 2001.
- Schnitzer, M., 1986, "Pengkikatan Bahan Humat oleh Koloid Mineral Tanah", (dalam Huang, P.M, dan Schnitzer, M., 1986, "*Interaksi Mineral Tanah dengan Organik Alami dan Mikroba*", Terjemahan : Goenadi, D.H., 1997), Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Schlebaum, W., 1999, "*Organic Contaminants in Soil Desorption Kinetics and Microbial Degradation*", Wageningen.
- Senesi, N., 1994, "Spectroscopic Studies of Metal Ion Humic Substance Complexation in Soil", In : *15th World Congress of Soil Sci.*, Acapulco, Mexico.
- Spark, K.M., Wells, J.D., dan Johnson, B.B., 1997, "The Interaction of Humic Acid With Heavy Metals", *Aus. J. Soil Res.*, **35** : 89-101.
- Stevenson, F.J., 1994, "*Humus Chemistry : Genesis, Composition, Reactions*", John Wiley & Sons Inc., New York.
- Stumm, W dan Morgan, J.J, 1996, "*Aquatic Chemistry*", Third Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Sudiono, S., Narsito, dan Santosa, S.J., 2001, "Studi Interaksi Asam Humat dengan Cu(II) dan Ni(II)", dalam *Prosiding Seminar Nasional Kimia IX*, Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 21 Mei 2001.
- Sujandi, 2002, "Immobilisasi Asam Humat pada Permukaan Silika Gel dan Aplikasinya untuk Adsorpsi Tembaga (II) dan Kalsium(II)", Skripsi, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Tan, K.H., 1998, "*Dasar-dasar Kimia Tanah*", Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.

- Tarchitzky, J., Y.Chen., dan A.Banin, 1993, "Humic Substances and pH Effects on Sodium- and Calcium-Montmorillonite Flocculation and Dispersion", *Soil Science Soc. Am. J*, 57 : 367-372.
- Varrault, G., Camel, V., and Bermond, A., 2000, Adsorption of Trace Metal Ion onto Humic Acid, p. 587-588, in: *Proceedings 10th International Meeting of the International-Humic Substances Society*, **IHSS 10**, 24-28 July 2000-Toulouse (France).