

THE INFLUENCE OF pH TOWARDS MULTIPLE METAL ION ADSORPTION OF Cu(II), Zn(II), Mn(II), AND Fe(II) ON HUMIC ACID

Pengaruh pH terhadap Adsorpsi Ion Logam Gabungan Cu(II), Zn(II), Mn(II) dan Fe(II) pada Asam Humat

Buhani*, and Suharso

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Lampung
Jl. Soemantri Brojonegoro, No. 1 Gedung Meneng-Bandar Lampung 35145

Received 13 January 2006; Accepted 30 January 2006

ABSTRACT

Multiple metal ions adsorption of Cu(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(II) on humic acid with a batch method has been carried out at pH interaction of 3, 5, and 6. Concentration of metal ions in solution before and after interaction was analyzed with Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). Result showed that adsorption multiple metal ions of Cu(II), Zn(II), Mn(II), and Fe(II) on humic acid is optimum at pH 5. Adsorption energies of the multiple metal ions Cu(II), Zn(II), Mn(II), and Fe(II) on humic acid at pH 3, 5, and 6 are around 35.0 – 37.6 kJ/mole. In general, capacity of competition adsorption of the multiple metal ions has an order as follows; Cu(II) < Fe(II) < Zn(II) < Mn(II).

Keywords: Humic acid, adsorption, multiple metal.

PENDAHULUAN

Beberapa tahun terakhir ini penggunaan logam pada berbagai bidang kehidupan cenderung meningkat, baik dalam bentuk logam murni maupun dalam bentuk senyawa atau campuran dengan logam lain, seperti penggunaan logam dalam industri ataupun pestisida. Penggunaan logam-logam tersebut secara terus menerus akan menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan, terutama lingkungan tanah.

Keberadaan logam-logam di dalam tanah sebagai unsur hara mikro seperti ion-ion Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} dan Mn^{2+} , pada konsentrasi tertentu sangat diperlukan untuk kesuburan tanaman. Akan tetapi apabila konsentrasi logam-logam tersebut melampaui batas yang diperlukan, akan menimbulkan dampak negatif berupa keracunan bagi tanaman dan pencemaran lingkungan sekitarnya. Ion-ion logam dari unsur hara mikro dapat membentuk kompleks dengan bahan-bahan pengkelat seperti asam humat, sehingga dari sudut pandang lingkungan, reaksi pengkompleksan ion-ion logam tersebut dengan asam humat dapat mengurangi kadar ion logam yang berlebihan di lingkungan [1].

Struktur konformasi asam humat sangat dinamis dan dipengaruhi oleh pH, kekuatan ion dan faktor lainnya [2,3]. Senyawa humat memiliki kemampuan membentuk kompleks dengan ion-ion logam, terutama logam transisi. Hal ini disebabkan oleh adanya atom oksigen yang terkandung pada gugus fungsional senyawa humat. Gugus-gugus fungsional tersebut adalah $-COOH$, $-OH$ fenolat, $-OH$ alkoholat, $-OH$ enolat serta gugus $-C=O$ [4]. Pada umumnya interaksi asam humat dengan ion logam dalam larutan bertambah

dengan meningkatnya pH, konsentrasi ion logam dan konsentrasi asam humat [5]. Hal ini menunjukkan bahwa sistem adsorpsi asam humat terhadap ion logam sangat kompleks.

Melalui uraian tersebut menunjukkan bahwa asam humat dapat digunakan sebagai adsorben yang cukup efektif untuk mengadsorpsi ion-ion logam. Dengan demikian perlu dilakukan penelitian tentang perilaku interaksi antara ion-ion logam dengan asam humat, baik sebagai ion tunggal maupun dalam bentuk campuran dengan ion lain yang dapat memberikan gambaran reaksi alami di dalam tanah, karena adanya kompetisi antara ion-ion logam yang terdapat di dalam tanah terhadap asam humat. Sebagai langkah awal dalam penelitian ini dilakukan interaksi ion-ion logam terhadap salah satu bagian material tanah yaitu asam humat melalui proses adsorpsi untuk mendapatkan kapasitas dan energi adsorpsi pada pH yang bervariasi.

METODE PENELITIAN

Bahan

Sampel tanah yang diambil dari lokasi tanah pertanian di daerah Way Kanan digunakan sebagai bahan dasar asam humat. Bahan yang digunakan untuk persiapan adsorpsi adalah NaOH, HCl, Etanol, H_2SO_4 , Na_2SO_4 , gas nitrogen, $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$. Pengaturan pH larutan digunakan HNO_3 .

Alat

Alat-alat yang digunakan untuk adsorpsi meliputi sentrifugator, alat pengocok (*shakker*), pH meter, sedangkan spektrofotometer serapan atom (AAS) dan

* Corresponding author.

Email address : buhani_s@yahoo.co.id (Buhani)

spektrofotometer IR digunakan masing-masing untuk analisis logam dan identifikasi gugus fungsional.

Prosedur Kerja

Penyiapan adsorben asam humat

Sampel tanah diambil dari lokasi tanah pertanian di daerah Way Kanan dengan ukuran 100 m², diambil 10 titik dengan cara acak (random). Sampel yang diperoleh dicampur, kemudian dimasukkan ke dalam kantong plastik untuk dibawa ke laboratorium.

Sebanyak 100 mg sampel tanah ditambah 30 mL NaOH 1M, dialiri dengan gas nitrogen ± 3 menit lalu diaduk ± 30 menit dan didiamkan selama 1 hari, hari kedua diaduk lagi tiap 2 jam selama ± 3 menit, disentrifius dan ditambahkan 0,5 gram natrium sulfat. Sentrifius tersebut menghasilkan endapan dan filtrat. Endapan yang diperoleh diberi perlakuan sama dengan prosedur di atas. Setelah diperoleh endapan dan filtrat kedua maka filtrat yang pertama dicampurkan dengan filtrat yang kedua lalu ditambah asam sulfat pekat hingga pH 1, didiamkan selama 24 jam, lalu disentrifius lagi. Sentrifius ini akan menghasilkan cairan yang didapat merupakan asam fulvat sedangkan endapan merupakan asam humat belum murni. Endapan (asam humat) ditambah NaOH 10 mL lalu ditambah asam sulfat (pH 1) didiamkan 24 jam, lalu disentrifius.

Pengkristalan ekstrak asam humat

Ekstraks asam humat dikondisikan pada pH 1 dengan penambahan asam sulfat 4 molar kemudian dipekatan hingga diperoleh kristal dengan cara dievaporasi dan dialirkan gas N₂.

Karakterisasi gugus fungsi asam humat hasil isolasi dilakukan menggunakan spektroskopi infra merah di Laboratorium Kimia FMIPA Universitas Indonesia.

Adsorpsi

Sebanyak 10 mL larutan ion logam dari masing-masing gabungan ion logam Cu, Fe, Zn dan Mn dengan variasi konsentrasi yaitu: 0, 25, 50, 100, 200 dan 400 mg/L ditambahkan ke dalam botol yang mengandung 20 mg asam humat. pH diatur dengan penambahan larutan HNO₃ sampai 3,0. Selanjutnya campuran ion logam dan asam humat digojok selama satu jam. Larutan supernatan yang diperoleh ditentukan konsentrasi logamnya dengan SSA. Pekerjaan diulangi dengan kondisi pH berbeda yaitu 5,0 dan 6,0.

HASIL DAN PEMBAHASAN

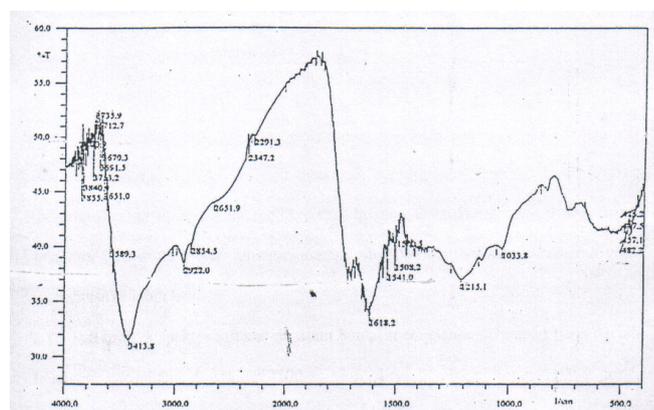
Gugus Fungsi Asam Humat

Spektra inframerah dari asam humat dalam penelitian ini disajikan pada Gambar 1. Dari Gambar 1 dapat ditunjukkan bahwa serapan dengan bilangan gelombang 3413,8 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur

gugus -OH dan serapan pada 2922 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur alifatik. Adanya serapan 1618,2 cm⁻¹ menandai terdapatnya gugus C=C aromatik dan H terkonjugasi pada -C=O. Terdapatnya serapan lemah 1215 cm⁻¹ dan 1541 cm⁻¹ memperkuat adanya gugus -C=C- aromatik tersebut. Pita serapan 1215,1 cm⁻¹ mengidentifikasi vibrasi ulur -OH dari -COOH dan -C-O dari -COOH. Pita serapan yang ada menunjukkan gugus fungsi sesuai dengan data spektroskopi inframerah asam humat yang dikemukakan oleh Stevenson [3], yaitu bilangan gelombang 3300 cm⁻¹ sebagai vibrasi ulur -OH, 2900 cm⁻¹ sebagai vibrasi ulur -C-H alifatik, 1610 cm⁻¹ merupakan -C=C aromatik, serta adanya gugus -C=O yang muncul berupa spektra kecil pada daerah 1700 cm⁻¹.

Adsorpsi Ion Logam Gabungan Cu(II), Zn(II), Mn(II) dan Fe(II) oleh Asam Humat

Asam humat merupakan fraksi senyawa humat yang tidak larut dalam pelarut air pada kondisi asam (pH sekitar 2), tetapi sudah mulai larut jika pH larutan di atas 2, dan praktis larut semua pada pH di atas 6 [4,9]. Pada pH yang tinggi gugus-gugus fungsi seperti -COOH dan -OH fenolat dari asam humat sudah mulai terionisasi sehingga melemahkan ikatan hidrogen intramolekul dari asam humat, tolak menolak antar gugus yang terionisasi dan juga akibat hidrasi oleh molekul air. Akibat adanya fraksi terlarut dari asam humat, maka interaksi asam humat dengan ion logam tidak semata-mata berupa adsorpsi fraksi tak larut, tetapi juga interaksi pembentukan kompleks antara fraksi terlarut asam humat. Keberadaan unsur-unsur hara mikro seperti Cu, Zn, Mn dan Fe secara alamiah di lingkungan tidak selalu berada dalam bentuk tunggal, melainkan dalam bentuk gabungan dengan ion-ion logam lainnya. Dengan demikian interaksi yang terjadi antara asam humat dengan unsur-unsur tersebut terjadi melalui kompetisi dan juga dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain kondisi pH interaksi.



Gambar 1 Spektra inframerah asam humat

Interaksi antara ion-ion logam dengan asam humat pada kondisi pH yang bervariasi, yaitu pada pH 3, 5, dan 6 untuk mendapatkan data tentang pengaruh pH terhadap pola dan kemampuan adsorpsi asam humat terhadap ion-ion logam Cu, Zn, Mn dan Fe dalam bentuk gabungan. Pola adsorpsi ion logam gabungan Cu(II), Zn(II), Mn(II) dan Fe(II) pada asam humat dapat diamati pada Gambar 2, 3 dan 4.

Evaluasi parameter adsorpsi dapat dilakukan dengan menggunakan persamaan Langmuir sebagai berikut :

$$C/n = 1/n_m K + C/n_m$$

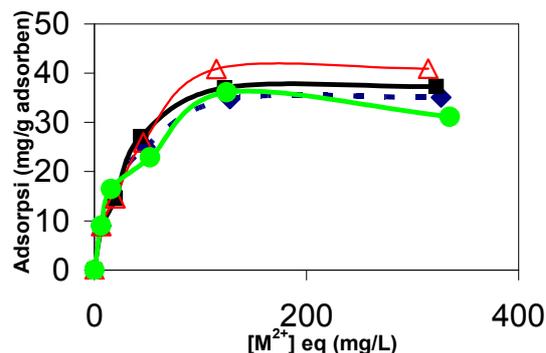
dengan C konsentrasi kesetimbangan, n jumlah zat yang teradsorpsi per gram adsorben, sedangkan n_m dan K adalah tetapan. Bila persamaan di atas terpenuhi maka plot C/n terhadap C akan menghasilkan garis lurus dan slop, $1/n_m$ adalah intersep dan slop $1/n_m K$.

Dari persamaan regresi linear ditentukan koefisien regresi, kapasitas adsorpsi dalam mg per gram adsorben dan afinitas adsorpsi serta energi adsorpsi juga ditentukan dengan menggunakan persamaan $\Delta G^{\circ}_{ads} = R T \ln K$, dengan R tetapan gas universal ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}$), T temperatur Kelvin, dan K harga konstanta kesetimbangan adsorpsi. Hasil penerapan persamaan Langmuir dan penentuan energi adsorpsi untuk ion logam gabungan disajikan dalam Tabel 1.

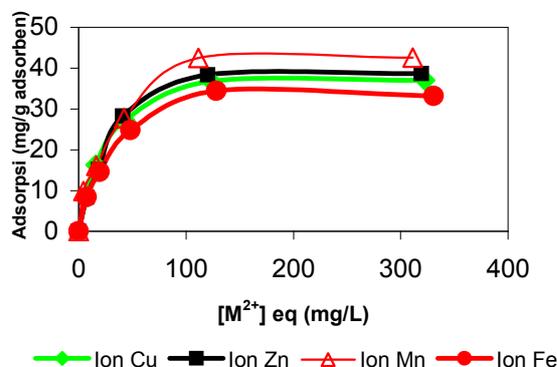
Dari data yang tersaji pada Tabel 1, terlihat bahwa secara umum kapasitas adsorpsi kompetitif ion-ion logam gabungan Cu(II), Zn(II), Mn(II) dan Fe(II) pada pH 3, 5, dan 6 oleh asam humat mengikuti urutan : ion logam Cu(II) < Fe (II) < Zn(II) < Mn(II). Hal ini dapat dijelaskan melalui kemampuan suatu logam untuk berinteraksi dengan gugus aktif yang bertindak sebagai ligan pada asam humat. Stabilitas kompleks yang terbentuk sangat bergantung pada sifat ion logam, ligan dan pembentukan kelat [6].

Data pada Tabel 1 menunjukkan bahwa dalam keadaan kompetitif, secara umum ke empat unsur hara mikro Cu, Zn, Mn dan Fe memiliki harga kapasitas adsorpsi optimum pada pH 5. Hal ini dapat dijelaskan bahwa pada pH rendah gugus fungsi pada asam humat berada pada kondisi terprotonasi, sehingga mempunyai muatan netto positif dan tidak efektif sebagai adsorben terhadap ion logam baik dalam bentuk tunggal maupun gabungan. Seiring dengan kenaikan pH, gugus fungsi cenderung bermuatan negatif, menyebabkan jumlah ion logam Cu(II), Zn(II), Mn(II) dan Fe(II) yang teradsorpsi juga bertambah dan ini terjadi pada pH 5. Pada pH lebih dari 5, ionisasi ion-ion logam cenderung akan turun dan membentuk kompleks hidroksi dengan ikatan yang kuat, sehingga sulit diikat oleh gugus humat.

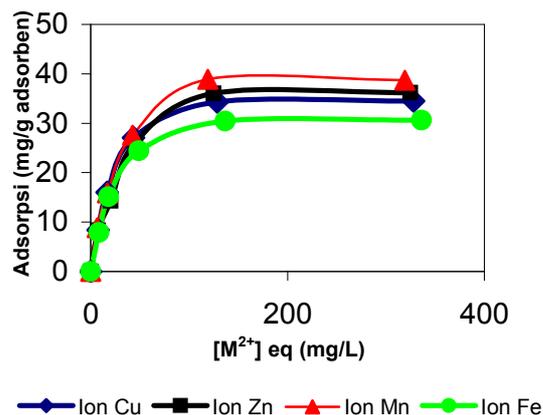
Data yang terdapat pada Tabel 1 juga menunjukkan bahwa pada kondisi kompetitif urutan kapasitas adsorpsi ion logam dengan asam humat meningkat dengan urutan: $\text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$ pada semua kondisi pH yang dipelajari dalam penelitian ini, hal ini dapat diterangkan melalui konsep *HSAB* (*Hard and Soft Acids and Bases*) yang dikemukakan



Gambar 2 Isoterm adsorpsi logam gabungan Cu, Zn, Mn dan Fe pada pH 3 oleh asam humat pada paparan konsentrasi 0, 25, 50, 100, 200 dan 400 mg/L



Gambar 3 Isoterm adsorpsi logam gabungan Cu, Zn, Mn dan Fe pada pH 5 oleh asam humat pada paparan konsentrasi 0, 25, 50, 100, 200 dan 400 mg/L



Gambar 4 Isoterm adsorpsi logam gabungan Cu, Zn, Mn dan Fe pada pH 6 oleh asam humat pada paparan konsentrasi 0, 25, 50, 100, 200 dan 400 mg/L

oleh Pearson [7] bahwa ion logam Cu^{2+} , Fe^{2+} dan Zn^{2+} merupakan kelompok asam madya (*borderline*) sedangkan ion Mn^{2+} asam keras. Gugus-gugus organik pada asam humat mempunyai kemampuan yang

Tabel 1 Parameter Langmuir untuk adsorpsi ion logam gabungan Cu(II), Zn(II), Mn(II) dan Fe(II) pada pH 3, 5, dan 6 dengan asam humat

Ion logam	r	Γ_m		K x 10 ⁻⁷	E(kJ/mol)
		mg/g	mol/g x 10 ⁻⁵		
pH 3					
Ion Cu(II)	0,995	36,710	57,360	4,480	36,218
Ion Zn(II)	0,997	38,941	60,845	3,660	36,721
Ion Mn(II)	0,985	43,937	68,708	2,550	37,611
Ion Fe(II)	0,995	37,182	58,097	5,965	35,508
pH 5					
Ion Cu(II)	0,994	39,008	60,950	4,220	36,361
Ion Zn(II)	0,991	40,474	63,240	3,610	36,752
Ion Mn(II)	0,991	44,916	70,182	3,500	36,830
Ion Fe(II)	0,990	40,124	62,694	3,631	36,730
pH 6					
Ion Cu(II)	0,995	36,160	56,500	4,603	36,151
Ion Zn(II)	0,989	37,980	59,342	3,410	36,891
Ion Mn(II)	0,993	40,915	63,929	3,472	36,842
Ion Fe(II)	0,990	36,696	57,337	3,904	36,559

berbeda dalam fungsinya sebagai ligan pada pembentukan kompleks. Asam humat memiliki kandungan gugus fungsi yang mengandung atom oksigen seperti -COOH, -OH fenolat, -OH alkoholat dan -C=O yang menyebabkan senyawa humat berkemampuan membentuk kompleks dengan ion logam [4]. Dengan demikian maka interaksi antara ion logam meningkat dengan kenaikan sifat keasamannya, sejalan dengan pendapat Pearson [7], yang menyatakan bahwa asam keras akan berinteraksi kuat dengan basa keras.

Menurut Adamson, batas minimal adsorpsi kimia adalah 20,92 kJ/mol [8]. Berdasarkan data energi tersebut maka untuk energi adsorpsi ion logam Cu(II), Zn(II), Mn(II) dan Fe(II) gabungan terhadap asam humat berada pada kisaran 35–37 kJ/mol. Interaksi yang terjadi antara ion logam tersebut dengan asam humat merupakan adsorpsi kimia sejalan dengan pendapat Stevenson [3], yang menyatakan bahwa unsur-unsur hara mikro seperti Cu, Fe, Mn dan Zn berinteraksi dengan asam humat melalui pembentukan ikatan kovalen.

KESIMPULAN

1. Proses adsorpsi ion logam gabungan Cu(II), Zn(II), Mn(II) dan Fe(II) pada asam humat optimum pada pH 5.
2. Energi adsorpsi ion logam gabungan Cu(II), Zn(II), Mn(II) dan Fe(II) pada asam humat pada pH 3, 5 dan 6 berkisar berkisar antara 35,0 – 37,60 kJ/mol yang mengindikasikan bahwa terjadi interaksi kimia.
3. Secara umum kapasitas adsorpsi kompetitif ion-ion logam gabungan Cu(II), Zn(II), Mn(II) dan Fe(II) pada pH 3, 5 dan 6 dengan asam humat mengikuti urutan : ion logam Cu(II) < Fe (II) < Zn(II) < Mn(II).

UCAPAN TERIMA KASIH

1. Terimakasih kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional telah memberikan dana, kesempatan dan kepercayaan dalam melaksanakan kegiatan penelitian ini.
2. Tulus Erna Wati, Mutia Rachmayanti dan Sri Agustiniingsih serta semua pihak yang telah banyak membantu dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Tan, K., 1998, *Dasar-dasar Kimia Tanah*. Gajah Mada Press. Yogyakarta
2. Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., and Switt, R.S., 1989, *Humic Substance II: In Search of Structure*, John Wiley & Sons, New York.
3. Stevenson, F.J., 1994, *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reaction*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York.
4. Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., and MacCarthy, P., 1985, *An Introduction to Humic Substance in Soil, Sediment and Water*, John Wiley and Sons, New York.
5. Milne, P.J., 1995, *J. Colloid & Interface Sci.*, 175, 448-460.
6. Manku, G.S., 1980, *Theoretical Principles of Inorganic Chemistry*, Mc-Graw Hill Publishing Company, New Delhi.
7. Jin, X., Bailey, G.W., Yu, Y.S., and Lynch, A.T. 1996, *Soil Science*, 1(8), 509 –520.
8. Adamson, A.W., 1990, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., John Wiley and Sons, New York.
9. Alimin, 2000, *Fraksinasi Asam Humat dan Pengaruhnya pada Kelarutan Ion Zn²⁺, Cd²⁺, Mg²⁺ dan Ca²⁺*, Tesis S2 Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.