

KAJIAN pH DAN WAKTU KONTAK OPTIMUM ADSORPSI Cd(II) DAN Zn(II) PADA HUMIN

Study of pH and Equilibrium Time on Cd(II) and Zn(II) Adsorption by Humin

Yunitawati, Radna Nurmasari, Dwi Rasy Mujiyanti, Dewi Umaningrum
Program Studi Kimia Fakultas MIPA Unlam,
Jl. Jend. A. Yani Km 36 Kampus Unlam Banjarbaru, Kalimantan Selatan.

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang adsorpsi Cd(II) dan Zn(II) oleh humin. Tujuan penelitian ini adalah menentukan kondisi pH optimum, waktu kesetimbangan adsorpsi Cd(II) dan Zn(II) oleh humin serta mengetahui gugus fungsi yang berinteraksi dengan logam dengan menggunakan spektrofotometer FTIR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH optimum adsorpsi untuk Cd(II) adalah 5 dan pH optimum adsorpsi Zn(II) adalah 2. Waktu kontak reaksi untuk Cd(II) adalah 45 menit dan Zn(II) adalah 30 menit. Hasil spektra inframerah menunjukkan bahwa gugus –COOH dan –OH berperan dalam interaksi antara ion logam dengan humin.

Kata kunci : Adsorpsi, Humin, Kadmium, Seng

ABSTRACT

The research of Cd(II) and Zn(II) adsorption by humin had been done. Aims of this research are to measure the condition of optimum pH, equilibrium time adsorption Cd(II) and Zn(II) by humin and to know the functional group that interact with metal using FTIR. The result is showed that the optimum pH adsorption of Cd(II) is 5 and Zn(II) is 2. Equilibrium time of Cd(II) is 45 minutes and Zn(II) is 30 minutes. Infrared spectra showed that –COOH group and –OH affected interaction for metal ions and humin.

Keywords: Adsorption, Humin, Cadmium, Zinc

PENDAHULUAN

Pencemaran pada tanah dan perairan merupakan problem lingkungan yang banyak mendapat perhatian dunia. Luasnya distribusi pencemaran ini terkait dengan banyaknya industri menghasilkan limbah yang bersifat toksik (Sanjay, 1999). Limbah kebanyakan mengandung bahan-bahan

berbahaya, antara lain adalah logam berat yang bersifat toksik. Salah satu metode untuk mengatasi pencemaran ini yaitu metode adsorpsi dengan menggunakan bahan alam yang berpotensi sebagai adsorben logam berat seperti asam humat yang berasal dari tanah gambut (Santoso, *et al.*, 2008).

Salah satu sumber senyawa humin terdapat pada tanah gambut. Kalimantan Selatan adalah salah satu propinsi yang memiliki areal lahan gambut yang luas, salah satunya diantaranya adalah Kabupaten Banjar, khususnya di Kecamatan Gambut. Pemanfaatan gambut di Indonesia sendiri memang baru dimulai dalam taraf berkembang. Gambut merupakan jenis tanah yang secara alami mengandung senyawa humat sebagai komponen terbesar. Penelitian tentang humin dan pemanfaatannya saat ini masih jarang dilakukan. Humin sebagaimana humat, merupakan senyawa alami yang terkandung dalam tanah gambut yang memiliki gugus-gugus fungsional yang mirip dengan gugus fungsional pada asam humat berupa asam karboksilat, fenolat dan hidroksil, namun komponen terbesar yang terdapat dalam humin adalah komponen non polarnya. Keberadaan gugus-gugus fungsional inilah yang diharapkan mampu mengadsorpsi logam, maka dapat diasumsikan bahwa humin dapat juga digunakan sebagai adsorben seperti halnya pada asam humat dan asam fulvat. Untuk memastikan hal tersebut maka perlu dilakukan penelitian terhadap proses adsorpsi humin pada tanah gambut terhadap logam berat yaitu Cd(II) dan Zn(II). Dalam hal ini akan dipelajari mengenai pengaruh pH dan waktu kontak adsorpsi Cd(II) dan Zn(II) terhadap humin.

METODOLOGI

Alat-alat yang digunakan adalah alat-alat gelas (*Pyrex*), neraca OHAUS merk *Galaxy 400*, pengaduk kayu, kertas saring, *hot plate* merk Barnstead No. SP46920, pH meter merk *Cyberscan*, *shaker* merk *GKL 3005*, oven merk *Carbolyte*, Spektrofotometer Serapan Atom merk *Genesis 10 UV*, dan spektrofotometer inframerah Shimadzu FTIR Prestige-21.

Bahan-bahan yang digunakan adalah humin dari tanah gambut yang berasal dari Kecamatan Gambut Kabupaten Banjar Kalimantan Selatan, akuades, kertas saring Whatman No.42. Bahan kimia yang dengan kualitas p.a yang digunakan dalam penelitian ini adalah HCl pekat (37% dan $\rho=1,19$ kg/l (b/v)) E.Merck, HNO₃ (69,5% dan $\rho= 1,5$ kg/l (b/v)), HF (40%, $\rho=1,13$ g/mol) E.Merck, AgNO₃ E. Merck, NaOH E.Merck, CdOH₂ E.Merck, ZnSO₄ E.Merck.

Ekstraksi humin dari tanah gambut

Tanah gambut ditimbang sebanyak 500 gram kemudian dimasukkan ke dalam toples plastik dan diekstraksi dengan 5 L NaOH 0,1 N (perbandingan tanah dengan pelarut 1:10) selama 24 jam di bawah kondisi atmosfer. Endapan yang terbentuk merupakan humin dan pengotor-pengotornya.

Pemurnian humin

Endapan humin yang diperoleh dimurnikan dengan menggunakan larutan campuran HCl 0,1 M dan HF 0,3 M

sebanyak 1 L, kemudian digojog dengan *shaker* selama 24 jam dan dilakukan sebanyak 3 kali. Pemurnian antara HF dan HCl bertujuan untuk membebaskan humin dari pengotor bahan-bahan anorganik seperti lempung dan logam.

Karakterisasi humin

Humin yang telah dimurnikan dikarakterisasi dengan menggunakan instrumen spektrofotometer inframerah untuk mengidentifikasi gugus fungsionalnya.

Penentuan pH optimum adsorpsi Cd(II) dan Zn(II) pada humin

Sebanyak 1 gram humin ditimbang kemudian diinteraksikan dengan 50 ml larutan Cd(II) dengan konsentrasi 100 ppm. Interaksi dilakukan pada pH awal larutan Cd(II) yaitu pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9,0 dan 10 dengan cara digojog selama 1 jam. Larutan campuran dibiarkan selama 24 jam kemudian filtrat dan endapan dipisahkan dengan cara disaring. Filtrat yang diperoleh kemudian dianalisis dengan AAS. Hal yang sama dilakukan pada Zn(II) dengan variasi pH 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; dan 9.

Penentuan waktu optimum adsorpsi Cd(II) dan Zn(II) pada humin

Sebanyak 1 gram humin diinteraksikan dengan 50 ml larutan Cd(II) dengan konsentrasi 100 ppm. Interaksi dilakukan pada pH awal larutan Cd(II) yaitu pH optimum dengan cara digojog selama 15, 30, 45, 60, 75 dan 90 menit. Filtrat dan endapan dipisahkan dengan cara disaring.

Filtrat yang diperoleh kemudian dianalisis dengan AAS. Hal yang sama dilakukan pada Zn(II).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi dan Isolasi Senyawa-humina dari Tanah Gambut

Pemurnian humin didasarkan pada perbedaan kelarutannya dalam asam dan basa. Metode isolasi yang digunakan secara garis besar menggunakan NaOH 0,1 N. Larutan NaOH diketahui sangat efektif mengekstrak senyawa humin, dimana senyawa humin tidak larut dalam NaOH. Larutan 0,1 N NaOH lebih disukai karena sifat ekstraksinya tidak terlalu kuat dibanding 0,5 N NaOH (Pierce dan Feldbeck, 1975 dalam Tan, 1998). Proses selanjutnya adalah pemurnian humin, hal ini dilakukan dengan cara melarutkan humin hasil isolasi ke dalam larutan campuran 0,1 N HCl dan 0,3 N HF. Kedua pereaksi tersebut berfungsi untuk memisahkan kontaminan berupa bahan-bahan anorganik dari humin terutama silika dan logam. Setelah itu baru endapan yang dihasilkan disaring dan dibilas dengan akuades hingga endapan tersebut bebas dari Cl⁻. Endapan kemudian dikeringkan dengan menggunakan oven pada suhu 70°C. Endapan kering yang dihasilkan merupakan humin murni. Dari hasil penelitian didapatkan 131 gram humin dari 1500 gram tanah gambut dengan rendemen sebesar

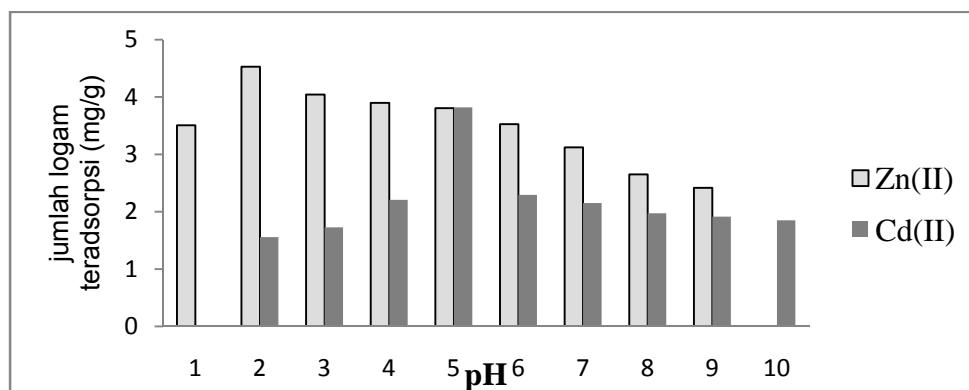
8,7%. Serapan karakteristik humin ditunjukkan pada bilangan gelombang 3401,82 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur $-\text{OH}$, serapan pada bilangan gelombang 2919,7 cm^{-1} yang mengidentifikasi adanya vibrasi ulur C-H alifatik, bilangan gelombang 1623,77 cm^{-1} menunjukkan sebagai C=C aromatik.

Penentuan pH Optimum Adsorpsi Cd(II) dan Zn(II) pada Humin

pH akan mempengaruhi spesies logam yang ada dalam larutan sehingga akan mempengaruhi terjadinya interaksi ion logam dengan situs aktif adsorben. Penentuan pH optimum dilakukan dengan mengontakkan humin dengan logam Zn(II) dan Cd(II). Pengaruh pH pada adsorpsi Zn(II) dan Cd(II) dipelajari dengan melakukan variasi pH. Dalam larutan (pH 3,5-9) humin membentuk sistem koloid polielektrolit linier yang bersifat fleksibel, sedangkan pada pH rendah humin berbentuk kaku dan cenderung teragregasi

membentuk suatu padatan makromolekul melalui ikatan hidrogen. Dengan meningkatnya pH maka akan menyebabkan ikatan hidrogen semakin lemah sehingga agregat terpisah satu sama lain. Keadaan tersebut dipengaruhi oleh disosiasi gugus fungsional yang bersifat asam pada humin seperti $-\text{COOH}$. Umumnya gugus $-\text{COOH}$ terdisosiasi pada pH sekitar 4-5, sedangkan gugus $-\text{OH}$ fenolat dan $-\text{OH}$ alkoholat terdisosiasi pada pH sekitar 8-10. Hasil analisis pengaruh pH dapat dilihat pada Gambar 1.

Dalam larutan (pH 3,5-9) humin membentuk sistem koloid polielektrolit linier yang bersifat fleksibel, sedangkan pada pH rendah humin berbentuk kaku dan cenderung teragregasi membentuk suatu padatan makromolekul melalui ikatan hidrogen. Meningkatnya pH menyebabkan ikatan hidrogen semakin lemah sehingga agregat terpisah satu sama lain.



Gambar 1 Kurva hubungan jumlah logam yang teradsorpsi (mg/g) dengan pH pada adsorpsi Zn(II) dan Cd(II) pada humin

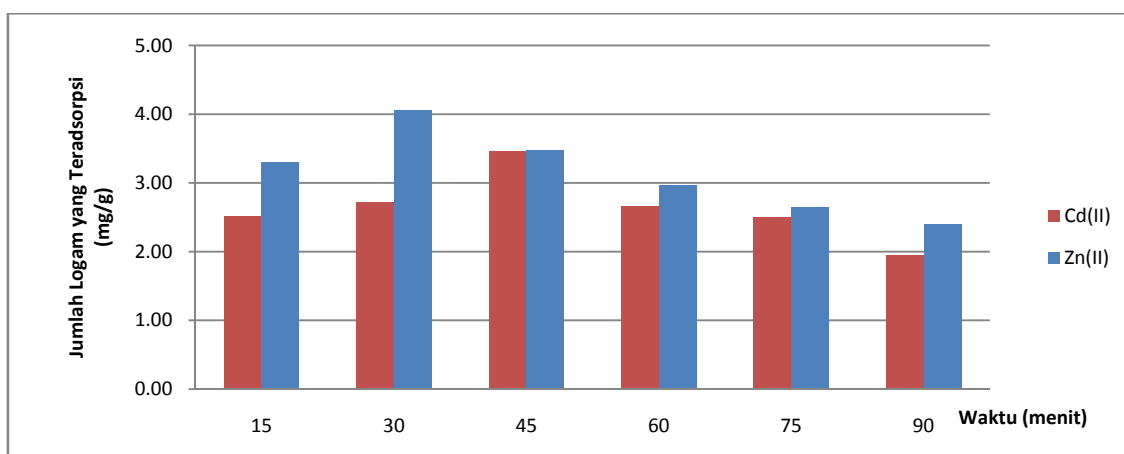
Keadaan tersebut dipengaruhi oleh disosiasi gugus fungsional yang bersifat asam pada humin seperti $-\text{COOH}$. Umumnya gugus $-\text{COOH}$ terdisosiasi pada pH sekitar 4-5, sedangkan gugus $-\text{OH}$ fenolat dan $-\text{OH}$ alkoholat terdisosiasi pada pH sekitar 8-10. Pada pH yang relatif rendah, humin cenderung tidak berinteraksi dengan ion logam, akan tetapi sebagai padatan polielektrolit humin memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi logam. Humin dengan ion logam dapat mengalami presipitasi.

Tingkat flokulasi yang terjadi bergantung pada pH, sifat-sifat gugus fungsional pada humin yang dapat bertindak sebagai ligan dan sifat ion logam. Walaupun humin pada pH yang relatif tinggi (basa) cenderung membentuk kompleks dengan logam yang larut dalam air, tingginya konsentrasi OH^- dalam larutan memberi peluang untuk

terbentuknya endapan hidroksida logam yang sukar larut dalam air. Pada kisaran pH basa, kedua logam cenderung mengendap sebagai hidroksida logam $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dan $\text{Cd}(\text{OH})_2$ yang sukar larut dalam air. Hal ini sesuai dengan kelarutan yang diharapkan dari masing-masing harga Ksp hidroksida kedua logam tersebut ($K_{sp} \text{Zn}(\text{OH})_2 = 3,0 \cdot 10^{-16}$ dan $K_{sp} \text{Cd}(\text{OH})_2 = 4,5 \cdot 10^{-15}$) yang menunjukkan bahwa $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mengendap pada $\text{pH} \geq 7,44$ dan $\text{Cd}(\text{OH})_2$ mengendap pada $\text{pH} \geq 8,02$.

Pengaruh Waktu Kontak Zn(II) dan Cd(II)

Untuk mempelajari pengaruh waktu terhadap adsorpsi logam dengan adsorben maka diinteraksikan larutan Zn(II) dan Cd(II) dengan humin pada beberapa variasi waktu dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2 Kurva hubungan jumlah logam yang teradsorpsi (mg/g) dengan waktu (menit) pada analisis pengaruh waktu kontak logam Cd(II) dan logam Zn(II)

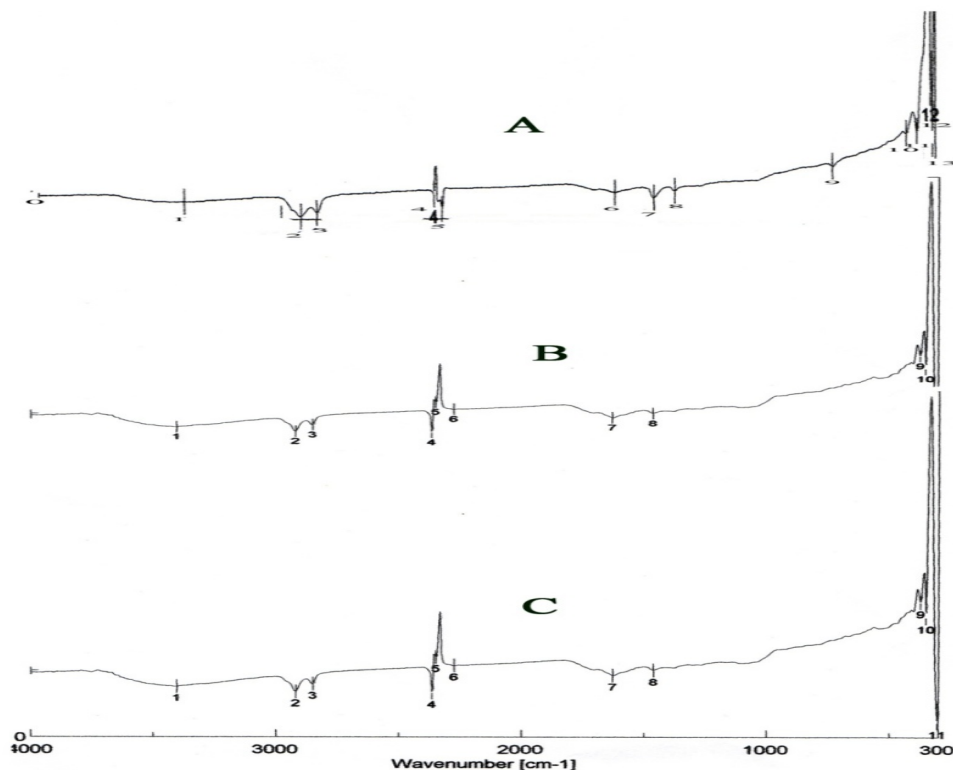
Waktu kontak optimum adsorpsi logam Cd(II) adalah 45 menit dengan jumlah logam yang teradsorpsi sebesar 4,98 mg/g dan waktu optimum adsorpsi Zn(II) adalah 30 menit dengan jumlah logam yang teradsorpsi sebesar 4,05 mg/g.

Pada logam Cd(II) dan Zn(II) jumlah logam yang teradsorpsi semakin meningkat seiring pertambahan waktu. Hingga pada menit ke 30, tercapai waktu optimum untuk adsorpsi logam Zn(II) dan menit ke 30 untuk adsorpsi logam Cd(II), dimana seluruh situs aktif pada humin telah jenuh oleh logam. Pada menit ke 60 hingga ke 90, banyaknya logam yang teradsorpsi semakin berkurang.

Penurunan adsorpsi disebabkan karena proses pengontakan secara *batch*, dimana ikatan lemah yang terjadi antar gugus yang terdapat pada adsorben dengan logam lepas kembali ke dalam larutan dan hanya gugus yang berikatan kuat dengan adsorben saja yang masih dapat berikatan.

Identifikasi Gugus Fungsional Humin dari Tanah Gambut dengan FTIR

Spektrum inframerah humin murni dan humin yang telah dikontakkan dengan larutan logam Cd(II) dan Zn(II) dipelajari untuk mengetahui gugus-gugus fungsional yang ada.



Gambar 3 Spektra inframerah (a) humin hasil pemurnian (b) humin setelah dikontakkan dengan Zn(II), dan (c) humin setelah dikontakkan dengan Cd(II)

Tabel 1. Data hasil FTIR humin dan humin setelah dikontakkan dengan Cd(II) dan Zn(II)

| Gugus Fungsional | Humin (cm ⁻¹) | Humin setelah dikontakkan dengan Zn(II) (cm ⁻¹) | Humin setelah dikontakkan dengan Cd(II) (cm ⁻¹) |
|-----------------------------|---------------------------|---|---|
| Vibrasi ulur -OH | 3401,82 | 3405,67 | 3405,67 |
| Vibrasi tekuk -CH alifatik | 2919,7 | 2919,7 | 2919,7 |
| Uluran -OH dari gugus -COOH | 2368,16 | 2372,01 | 2364,3 |
| C=C aromatik | 1623,77 | 1623,77 | 1627,63 |

Spektrum inframerah dari humin menunjukkan beberapa perbedaan dengan spektrum inframerah dari humin yang telah dikontakkan dengan logam Zn(II) dan Cd(II).

Serapan karakteristik humin ditunjukkan pada bilangan gelombang 3401,82 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ulur -OH, serapan pada bilangan gelombang 2919,7 cm⁻¹ yang mengidentifikasi adanya vibrasi ulur C-H alifatik, bilangan gelombang 1623,77 cm⁻¹ menunjukkan sebagai C=C aromatik dan muncul serapan baru pada bilangan gelombang 2368,16 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ulur -OH dari gugus -COOH. Selain itu C=C aromatik ditunjukkan pula dengan munculnya pita serapan lemah pada bilangan gelombang sekitar 1623,77 cm⁻¹. Setelah humin dikontakkan, terdapat pergeseran panjang gelombang pada humin yaitu pada vibrasi ulur -OH yang awalnya berada di panjang gelombang 3401,82 cm⁻¹ kemudian melebar pada panjang gelombang 3405,67 cm⁻¹.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh beberapa kesimpulan antara lain : pH optimum adsorpsi Zn(II) pada humin adalah 2 dan Cd(II) adalah 5. Sedangkan waktu kontak optimum adsorpsi Zn(II) pada humin adalah 30 menit Cd(II) adalah 45 menit. Secara spektroskopi, dapat dikonfirmasi bahwa adanya gugus -COOH dan -OH berperan dalam interaksi antara ion logam dengan humin.

DAFTAR PUSTAKA

- Sanjay, H.G., Fataftah, A.K., Walia, D.S dan Srivastava, K.C. 1999., *Humasorb-CSTM: a Humic Acid-Based Adsorbent to remove Organic and Inorganic Contaminants*. Ghabbour, E.A. dan Davies, G., The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Santoso, U.T., Umaningrum, D., Irawati, U., dan Nurmasari, R. 2008., *Imobilisasi Asam Humat pada Kitosan Menggunakan Metode Reaksi Pengikatan-Silang Terproteksi dan Aplikasinya sebagai Adsorben Pb(II), Cd(II), Cr(III)*, *Indo.J.Che.* 8(2):177-183.
- Tan, K.H., 1998. *Dasar-dasar Kimia Tanah*. Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.