

Karakteristik dan Pengaruh Ion Ca^{2+} pada Adsorpsi Ion Bikromat oleh Humin

NOORMAISYAH SALEH

Jurusan D3 Kesehatan Lingkungan, STIKES Universitas Muhammadiyah, Sumatera Selatan, Indonesia

INTISARI: Telah dilakukan penelitian tentang interaksi antara humin dan Cr(VI) dalam medium air. Studi yang dilakukan mengenai pengaruh Ca^{2+} pada adsorpsi Cr(VI). Adsorpsi Cr(VI) dalam humin menurun dengan semakin meningkatnya pH, sesuai dengan kenyataan bahwa Cr(VI) berada dalam bentuk CrO_4^{2-} atau $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Kehadiran Ca^{2+} sebagai kation pen jembatan secara signifikan meningkatkan adsorpsi Cr(VI) pada pH tinggi (pH di atas 6). Hasil pengamatan dengan adanya Ca^{2+} menunjukkan bahwa laju adsorpsi Cr(VI) menurun sesuai dengan kenaikan pH. Hal ini menunjukkan bahwa OH⁻ berperan penting dalam adsorpsi Cr(VI). Pada kondisi yang sama, kapasitas, tetapan kesetimbangan, dan energi adsorpsi Cr(VI) tidak tergantung pada pH.

KATA KUNCI: humin, bikromat, adsorpsi

ABSTRACT: An investigation of the interaction between humin and Cr(VI) in aqueous medium. Study on the influence of Ca^{2+} on the adsorption of Cr(VI). The adsorption of Cr(VI) on humin decreased with increasing pH, due to the fact that Cr(VI) exist as CrO_4^{2-} or $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. The presence of Ca^{2+} as cation bridging to improve Cr(VI) adsorption was found to be effective only at high pH (pH > 6). In the presence of Ca^{2+} , it was observed that the adsorption rate of Cr(VI) decreased with increasing pH. The meanings suggesting that Ohplayed an important role in Cr(VI) adsorption. In the same condition the capacity, equilibrium constant, and the energy of Cr(VI) adsorption were fairly independent to pH.

KEYWORDS: humin, bichromate, adsorption

E-MAIL: norma.saleh@email.com

April 2011

1 PENDAHULUAN

Logam berat yang mempunyai efek toksik bagi organisme karena dalam air dapat mengalami *biotransformasi* menjadi senyawa kompleks organik yang relatif kurang polar, sehingga bila logam berat masuk dalam sistem tanah dan air, terakumulasi dalam biota yang ada dan jika dibiarkan akan mencapai konsentrasi toksik. *Biomagnifikasi* sebagai proses akumulasi logam dalam tubuh organisme dapat terjadi jika logam berat pada tanah dan air masuk dalam rantai makanan.

Pengembangan metode untuk menghilangkan keberadaan logam-logam berat di lingkungan lebih banyak difokuskan pada pengembangan metode yang bersifat ramah lingkungan. Metode adsorpsi merupakan metode pengolahan air limbah yang cukup unggul dibandingkan dengan metode lain. Keuntungan utama sistem adsorpsi adalah biayanya murah, tidak ada efek samping zat beracun, serta mampu menghilangkan bahan-bahan anorganik^[1]. Penggu-

naan bahan organik sebagai adsorben saat ini banyak dikembangkan karena teknik-teknik ini tidak memerlukan biaya tinggi dan kemungkinan sangat efektif untuk menghilangkan kontaminan logam-logam berat di lingkungan. Tanah gambut banyak digunakan sebagai alternatif adsorben untuk mengadsorpsi logam-logam berat.

Adsorpsi logam dalam tanah gambut dapat dipelajari dengan suatu model yang lebih sederhana tetapi mendekati keadaan sesungguhnya dari tanah gambut. Humin dapat dianggap mendekati keadaan sesungguhnya dari tanah gambut karena mengandung lebih dari 50% karbon organik total yang ada dalam tanah^[2], sehingga humin dapat digunakan sebagai model fraksi organik. Humin masih kurang diminati untuk dipelajari karena sifat ketidaklarutannya dalam asam maupun basa, yang membatasi karakteristik sifat kimianya. Publikasi tentang humin hingga tahun 1985 sangat sedikit yaitu hanya sekitar 4% dari total tulisan/naskah yang memuat tentang senyawa humat^[3].

Penelitian tentang interaksi kontaminan organik dengan humin, telah dilakukan oleh beberapa ahli. Humin digunakan sebagai adsorben utama senyawa-senyawa organik antropogenik (AOCS) dalam sistem tanah, misalnya hidrokarbon poliaromatik (PAHs) dan polikloro bifenil (PCBs) yang berikatan secara cepat dan dalam beberapa kasus bersifat *irreversibel* [2]. Permasalahan baru yang dipelajari dalam penelitian ini adalah bagaimana interaksi humin dengan logam-logam berat. Sebagai kajian digunakan digunakan logam kromium dalam bentuk ion Cr(VI).

2 DASAR TEORI

2.1 Tanah Gambut dan Senyawa Humat

Tanah dengan kandungan bahan organik berkisar 20% sampai 90%, diberi istilah tanah organik. Penggolongan tanah organik ini biasanya berdasarkan tingkat dekomposisinya. Tanah organik yang hanya sedikit atau tidak mengalami pelapukan disebut gambut. Struktur gambut tergantung pada sifat dan jenis tumbuhan asal yang diendapkan. Endapan yang telah mengalami dekomposisi sempurna sehingga bagian tanaman asal sudah tidak dapat diidentifikasi, disebut muck [5]. Tanah organik di Indonesia secara umum dinamakan tanah gambut (*veen, peat*). Tanah gambut sangat banyak mengandung bahan organik sehingga lebih bersifat koloid, berwarna coklat kelam sampai hitam, berkadar air tinggi, dan umumnya bersifat asam (pH 3-5).

Kandungan bahan organik dalam gambut tergantung pada jenis tumbuhan asal yang mengalami dekomposisi, derajat dekomposisi, dan sifat air saat proses pembentukan gambut. Gambut di Indonesia mengandung kadar lignin lebih tinggi bila dibandingkan dengan gambut di Eropa, sebaliknya kandungan senyawa-senyawa selulosa, hemiselulosa, karbohidrat terlarut dan protein, relatif rendah [6]. Pada kandungan lignin yang tinggi, diperkirakan humat yang tidak larut dalam air juga tergolong tinggi. Bahan ini berasal dari senyawa-senyawa yang memiliki bobot molekul 1000 atau lebih yang terbentuk melalui proses polimerisasi dan kondensasi.

Struktur kimia dari senyawa humat tak dapat digambarkan sebagai satu bentuk tunggal karena merupakan campuran yang kompleks dari polielektrolit fenol dan karbohidrat yang bervariasi dari satu molekul ke molekul lain [6]. Senyawa humat merupakan hasil biodegradasi lanjutan dari lignin oleh bakteri tanah. Dalam proses biodegradasi tersebut akan terjadi (1) demetilasi gugus $-OCH_3$ membentuk gugus $-OH$ fenolat, (2) oksidasi $-CH_2OH$ pada cincin terminal lignin membentuk gugus $-COOH$, dan (3) pemecahan cincin komponen aromatik pada lignin membentuk $-CH_2OH$, $-CHO$ dan $-COOH$. Demetilasi dan oksidasi

ini akan mengakibatkan tingginya kandungan gugus $-COOH$ dan $-OH$ fenolat [6].

2.2 Sifat Humin

Humin adalah bahan organik dalam tanah yang berikatan dengan material anorganik terutama mineral aluminosilikat atau lempung dan membentuk suatu kumpulan komposit organo-mineral yang kuat. Humin juga didefinisikan sebagai fraksi senyawa humat yang tidak larut dalam cairan pada berbagai nilai pH. Humin diperoleh sebagai residu padat yang tersisa sesudah pemisahan sampel humus secara ekstraksi pada suasana basa. Walaupun perhatian pada kajian mengenai humin masih terbatas, namun beberapa model telah dikemukakan untuk menggambarkan sifat humin, yaitu dapat sebagai kompleks asam humat dan atau asam fulvat dengan koloid-koloid anorganik atau mineral lempung, suatu polimer dengan berat molekul tinggi atau dapat berupa kumpulan lignoprotein. Dalam tanah kandungan karbon organik humin umumnya lebih dari 50% karbon organik total tanah sedangkan dalam sedimen sekitar 80% [9].

Humin merupakan suatu residu makromolekul yang tidak larut, dikarakterisasi dengan teknik analisis material padat menggunakan spektroskopi IR, ^{13}C NMR padat, dan ESR. Pada teknik analisis dengan ^{13}C NMR padat, humin menunjukkan puncak (*peak*) karbohidrat aromatik, karboksil, dan karbon parafinik [9]. Studi ^{13}C NMR juga mengungkapkan bahwa parafinik (alkana) dan struktur aromatik adalah komponen utama humin, sehingga humin digambarkan mempunyai sifat yang lebih alifatik daripada asam humat. Tidak banyak diketahui tentang berat molekul, ukuran, dan bentuk humin namun diyakini bahwa molekul-molekul humin lebih besar dan lebih bersifat hidrofob daripada asam fulvat dan asam humat [10]. Karakterisasi humin menggunakan spektroskopi IR mengungkapkan data bahwa spektra IR humin yang diisolasi dari sedimen sungai lebih mirip dengan spektra asam humat daripada asam fulvat.

Fraksi bitumen dan fraksi lipid-terikat sangat berperan terhadap sifat hidrofob dari humin seperti kemampuan humin menyerap senyawa-senyawa non polar. Fraksi asam humat-terikat menggambarkan sifat-sifat humat seperti keasaman dan pengompleksan logam, sedangkan mineral lempung (residu tidak larut) memberikan kontribusi terhadap kapasitas penukar kation senyawa humin. Humin dianggap sebagai agregat dari keempat fraksi tersebut, di mana hasil eksperimen menunjukkan bahwa pencampuran kembali keempat fraksi tersebut yang dilanjutkan dengan penguapan fase cair, akan membentuk suatu material tidak larut dalam asam dan basa yang serupa dengan humin. Humin diasumsikan mempunyai struktur lebih padat dan lebih bersifat hidrofob daripada asam humat dan

fulvat, sehingga afinitasnya terhadap senyawa organik hidrofob (*hydrophobic organic compound*, HOC) lebih besar. Menurut Rice^[8] senyawa organik antropogenik seperti pestisida, herbisida, PAH, dan PCBs umumnya dapat bereaksi atau berikatan dengan humin pada laju reaksi cukup cepat dan kebanyakan bersifat *irreversible*. Struktur humin terkondensasi akan mengurangi afinitasnya terhadap HOC. Penyerapan zat-zat kimia organik non ionik seperti benzena terklorinasi dan PCB terhadap bahan organik tanah diyakini terjadi melalui mekanisme seperti interaksi hidrofobik, ikatan hidrogen, dan interaksi van der Waals. Penyerapan kontaminan organik terhadap bahan organik merupakan suatu proses partisi, di mana kontaminan terlarut dalam fase hidrofob dibentuk oleh bahan organik. Hidrofobisitas dan ukuran bahan organik diharapkan memainkan peranan dalam afinitas dan kapasitas penyerapan bahan organik untuk kontaminan-kontaminan organik.

2.3 Sifat Kimia Cr(VI)

Krom(Cr) merupakan unsur dengan nomor atom 24 dan nomor massa 51,996. Terletak pada periode 4 dan termasuk pada golongan VI B. Logam Cr berwarna putih, sangat tahan terhadap korosi, dan memiliki titik leleh 1003 °C, sehingga logam ini banyak digunakan dalam pembuatan baja *alloy* dan sebagai lapisan pelindung/penyepuh^[11]. Konsentrasi dan toksisitas Cr serta mobilitasnya dalam tanah dan lingkungan perairan bergantung pada tingkat oksidasinya. Krom dengan tingkat oksidasi +3 dan +6 lebih banyak berperan dalam lingkungan perairan karena paling stabil, sedangkan Cr dengan tingkat oksidasi +2 tidak stabil. Krom(VI) lebih toksik dan secara umum lebih aktif bergerak (*mobile*) daripada Cr(III). Pada kondisi alkali sampai sedikit asam, Cr(VI) ada dalam bentuk CrO_4^{2-} , HCrO_4^- dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Krom(VI) mudah melewati membran sel dan kemudian mengalami reduksi menjadi Cr(III) dalam sitoplasma, mitokondria, dan inti sel, sedangkan membran biologis tidak dapat dilalui (*impermeable*) oleh Cr(III). Hal ini yang menyebabkan Cr(VI) bersifat lebih toksik dibandingkan dengan Cr(III).

2.4 Adsorpsi Ion Logam Oleh Humin

Senyawa humat merupakan hasil biodegradasi lanjutan dari lignin oleh bakteri-bakteri tanah. Dalam proses biodegradasi tersebut akan terjadi: (1) demetilasi gugus $-\text{OCH}_3$ membentuk gugus $-\text{OH}$ fenolat, (2) oksidasi $-\text{CH}_2\text{OH}$ pada cincin terminal lignin membentuk gugus $-\text{COOH}$ dan (3) pemecahan cincin komponen aromatik pada lignin membentuk $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CHO}$ dan $-\text{COOH}$. Demetilasi dan oksidasi ini akan mengakibatkan tingginya kandungan gugus $-\text{COOH}$ dan $-\text{OH}$ fenolat^[8]. Penelitian yang dilakukan sebelum-

nya oleh para ahli di bidang lingkungan telah menetapkan bahwa kemampuan senyawa-senyawa humat untuk berikatan dengan ion-ion logam berat dapat dihubungkan dengan tingginya kandungan gugus fungsional yang mengandung oksigen, termasuk karboksil, fenol, hidroksil, dan enol^[11]. Schnitzer dan Gamble^[7] menyatakan bahwa dua tipe reaksi yang terlibat dalam reaksi antara logam dan humat melibatkan gugus fenol dan karboksil.

Humin merupakan makromolekul yang dianggap memiliki gugus utama $-\text{COOH}$ dan $-\text{OH}$, sehingga dipandang sebagai polielektrolit dengan gugus-gugus yang dapat membentuk ikatan kimia dengan logam-logam terutama logam transisi. Dalam lingkungan air, tingkat oksidasi tembaga yang paling stabil adalah +2. Hidrolisis akan signifikan pada $\text{pH} > 6$, dengan spesies yang dominan adalah spesies $\text{Cu}(\text{OH})^+$ dan kompleks $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Pada pH lebih rendah, didominasi oleh ion Cu^{2+} non kompleks. Tingkat oksidasi Cr yang paling stabil dalam lingkungan adalah Cr(III) dan Cr(VI). Menurut Kozuh^[11] pada kondisi basa sampai sedikit asam Cr(VI) berada dalam bentuk CrO_4^{2-} , dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang cenderung tidak terserap oleh tanah.

Ion logam divalen dan trivalen dapat bertindak sebagai jembatan antara permukaan adsorben dan anion. Penjembatanan dengan kation polivalen dapat dilakukan untuk adsorpsi polianion sebagai polimer, dengan menghubungkan muatan negatif dari polimer dan lempung yang digunakan sebagai adsorben^[12]. Adsorpsi anion SO_4^{2-} pada tanah akan meningkat bila adsorpsi SO_4^{2-} dilakukan bersamaan dengan Ca^{2+} . Hal serupa juga dilaporkan terhadap adsorpsi selenite (SeO_3^{2-}) pada tanah^[13]. Muatan yang terdapat pada permukaan adsorben sangat bergantung pada pH larutan. Pada pH rendah, permukaan padatan bermuatan positif sebaliknya pada pH tinggi, permukaan padatan bermuatan negatif. Oleh karena itu, kemampuan adsorpsi bahan organik humin sangat tergantung pada nilai pH. Pada pH tinggi (kondisi basa) cenderung terjadi adsorpsi kation, sedangkan pada pH rendah (kondisi asam) cenderung terjadi adsorpsi anion.

3 METODOLOGI

3.1 Waktu Dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan selama kurang lebih 6 bulan, bertempat di Laboratorium Kimia Fisika Pusat Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

3.2 Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah senyawa humin hasil isolasi dari tanah gambut yang berasal dari Kec. Siantan Kab. Pontianak, Kali-

mantan Barat. Logam untuk larutan standar yaitu $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ serta akuabides.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian berupa alat instrumentasi Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) merek Shimadzu AA-630-12 dan alat pendukung, yaitu gelas, *shaker*, pH-meter merek Hanna tipe HI 9214, dan kertas saring Whatman 42.

3.3 Metoda Penelitian

Pengaruh pH larutan Cr(VI) sebagai ion bikromat dengan dan tanpa penambahan ion

Ca^{2+} . Sebanyak 25 mL larutan Cr(VI) dengan konsentrasi 100 mg/L masing-masing dalam 0,01 M Ca^{2+} ; 0,1 M Ca^{2+} dan tanpa Ca^{2+} , kemudian diatur pHnya dengan menambahkan HCl atau NaOH sehingga mendapatkan nilai pH awal 1,2; 2,2; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 9,0 dan 11,0. Larutan yang telah diatur pH-nya kemudian ditambahkan humin ukuran 200 mesh sebanyak 50 mg dan digojog selama 120 menit dan didiamkan selama 24 jam untuk mencapai kesetimbangan. Setelah interaksi, filtrat dan endapan dipisahkan dengan disaring. Filtrat yang diperoleh kemudian dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom.

Imobilisasi ion Ca^{2+} terhadap humin dan interaksi dengan larutan Cr(VI) pada berbagai pH

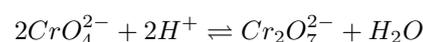
Humin terlebih dahulu dialiri 1000 ml larutan Ca^{2+} 0,1 M secara terus menerus, kemudian dicuci dengan akuabides. Humin yang diperoleh kemudian dikeringkan dan diinteraksikan dengan 25 ml larutan Cr(VI) 100 mg/L kemudian diatur pHnya dengan menambahkan HCl atau NaOH sehingga mendapatkan nilai pH awal 1,2; 2,2; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 9,0 dan 11,0. Larutan yang telah diatur pH-nya kemudian ditambahkan humin ukuran 200 mesh sebanyak 50 mg, kemudian digojog selama 120 menit dan didiamkan selama 24 jam untuk mencapai kesetimbangan. Setelah interaksi, filtrat dan endapan dipisahkan dengan disaring. Filtrat yang diperoleh kemudian dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom.

4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengamatan yang menunjukkan pengaruh pH terhadap interaksi Cr(VI) pada humin ditunjukkan dalam gambar 1. Berdasarkan gambar tersebut tampak bahwa adsorpsi Cr(VI) pada humin menurun dengan meningkatnya pH. Dalam larutan logam Cr(VI) terdapat sebagai anion yaitu HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dan CrO_4^{2-} sehingga adsorpsi yang terjadi karena interaksi antara anion dan gugus fungsional humin (-COOH dan -OH fenolat), yang akan semakin berkurang adsorpsinya dengan meningkatnya pH. Koloid

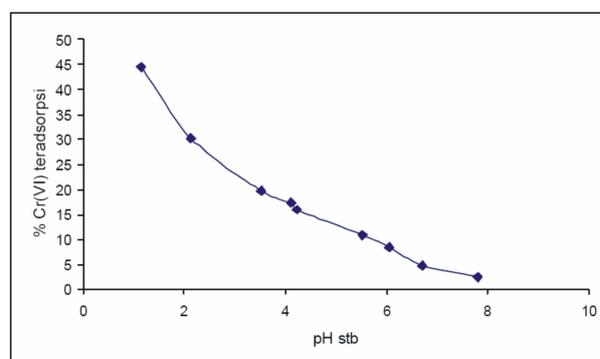
tanah dapat mengadsorpsi anion, dan jumlah adsorpsi ini semakin besar jika keasaman tanah meningkat. Sebaliknya jika keasaman tanah menurun, maka jumlah adsorpsi anion akan rendah^[12].

Pada media larutan dengan kondisi asam atau konsentrasi H^+ dalam larutan cukup tinggi, gugus fungsional humin mengalami protonasi, sehingga tidak bersifat sebagai ligan dan semakin bermuatan positif. Menurut Petrucci^[15], jika sebuah larutan mengandung Cr(VI) seperti ion dikromat atau kromat merupakan fungsi dari pH, maka kesetimbangan antara ion-ion ini tergantung pada konsentrasi H^+ . Reaksi kesetimbangan tersebut dapat dituliskan sebagai berikut:



dari reaksi kesetimbangan ini, secara kualitatif terlihat bahwa yang dominan pada larutan asam adalah ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sedangkan pada larutan basa adalah ion CrO_4^{2-} . Dalam kondisi asam, Cr(VI) dominan berada dalam bentuk anion HCrO_4^- dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sehingga interaksi diperkirakan dapat terjadi karena adanya gaya tarik elektrostatis antara situs aktif humin yang bermuatan positif dengan anion HCrO_4^- dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Adsorpsi ion logam Cr(VI) pada humin mengalami penurunan seiring dengan kenaikan pH, dari hasil penelitian ini hingga pH 7,8 anion Cr(VI) yang teradsorpsi makin sedikit (hanya sekitar 2,4%). Hal ini disebabkan karena gugus fungsional humin mengalami deprotonasi dan terjadi penurunan muatan positif permukaan humin dengan peningkatan pH tersebut. Hal ini didukung dengan hasil penelitian Ajwa dan Tatabatai^[16], terhadap empat jenis tanah menunjukkan bahwa muatan permukaan tanah akan semakin menurun (negatif) dengan kenaikan pH. Dengan semakin bermuatan negatif permukaan humin, mengakibatkan interaksi gaya tolak elektrostatis antara gugus fungsional humin dan anion Cr(VI) (didominasi ion CrO_4^{2-}) menjadi lebih besar dibandingkan gaya tariknya.



GAMBAR 1: Pengaruh pH terhadap adsorpsi Cr(VI) pada humin

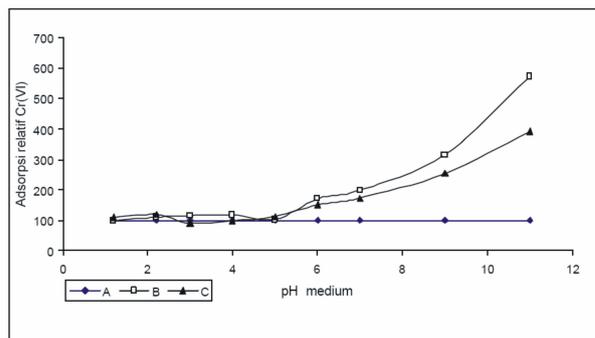
Proses reduksi juga dimungkinkan mempengaruhi adsorpsi yang terjadi. Sebagaimana dinyatakan dalam banyak penelitian Flaig *et al.*, Skogerboe *et al.*, dan Stevenson^[15] bahwa bahan organik tanah mempunyai sifat mereduksi. Florez-verez *et al.*^[16] menyatakan krom (VI) yang ditambahkan ke tanah dapat dicuci, diadsorpsi, direduksi atau diendapkan, bergantung pada kondisi pH dan redoks. Reduksi Cr(VI) oleh bahan organik tanah terjadi pada pH 2 dan 4. Menurut Wittbrodt dan Planer^[16], reduksi Cr(VI) oleh senyawa humat tanah maupun asam fulvat tanah dalam larutan air, efektif pada kisaran pH 1-7. Pada kondisi asam, proses reduksi mudah terjadi dan akan meningkatkan proses adsorpsi anion bikromat selanjutnya. Cr(III) sebagai hasil reduksi ion bikromat dapat menjadi jembatan antara bahan organik tanah gambut dengan ion bikromat yang masih ada dalam larutan untuk membentuk interaksi ko-adsorpsi, dan ini kemungkinan terjadi pada pH di bawah 6, sebab menurut Kozuh^[12], Cr(III) pada kondisi pH antara 6 dan 11 cenderung membentuk endapan sehingga spesies ini kurang *mobile* di lingkungan perairan.

Peranan ion Ca^{2+} terhadap adsorpsi Cr(VI)

Apabila adsorpsi anion kromat menurun dengan peningkatan pH, maka dalam rangka meningkatkan kemampuan adsorpsi humin terhadap logam Cr(VI), dalam penelitian ini dikaji peran kation Ca^{2+} dalam adsorpsi Cr(VI). Penelitian ini dilakukan dengan mengikuti pemikiran Marcano-Martinez dan McBride^[18], yang melaporkan bahwa adsorpsi anion SO_4^{2-} pada tanah akan meningkat bila adsorpsi SO_4^{2-} dilakukan bersamaan dengan Ca^{2+} . Hal serupa juga dilaporkan terhadap adsorpsi selenite (SeO_3^{2-}) pada tanah^[7].

Gambar 2. menunjukkan pengaruh penambahan Ca^{2+} secara langsung dan secara imobilisasi terhadap jumlah Cr(VI) yang teradsorpsi pada humin. Dari gambar 6 di atas menunjukkan bahwa jumlah Cr(VI) teradsorpsi dengan adanya ion Ca^{2+} lebih besar dibandingkan jumlah Cr(VI) teradsorpsi tanpa ion Ca^{2+} . Dengan dua perlakuan berbeda yaitu dengan penambahan langsung langsung Ca^{2+} dalam larutan dan dengan imobilisasi, jumlah Cr(VI) yang teradsorpsi menunjukkan perbedaan yang kemungkinan disebabkan oleh keberadaan Ca^{2+} yang lebih banyak dalam larutan bila Ca^{2+} ditambahkan secara langsung, dibandingkan keberadaan ion Ca^{2+} bila diimobilisasi terlebih dahulu dalam humin. Kemungkinan ini disebabkan karena proses pencucian dengan akuades setelah imobilisasi dapat melepaskan Ca^{2+} yang terikat secara lemah dengan gugus fungsional humin.

Dengan proses penambahan langsung Ca^{2+} dalam larutan, jumlah Cr(VI) yang teradsorpsi akan lebih besar bila konsentrasi Ca^{2+} yang digunakan juga lebih



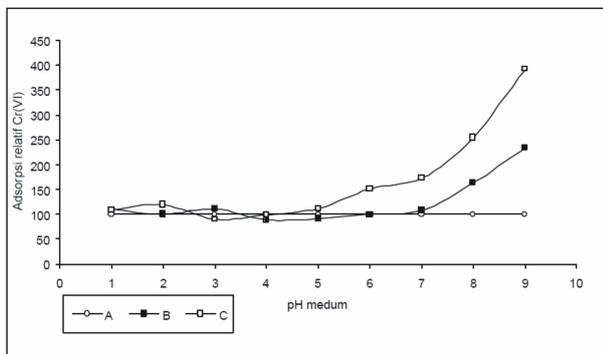
GAMBAR 2: Perbandingan kemampuan adsorpsi humin terhadap Cr(VI) dengan adanya ion Ca^{2+} 0,1 M dengan 3 perlakuan berbeda (A). tanpa ion Ca^{2+} (B). dengan penambahan langsung (C). dengan imobilisasi

besar dan perbedaan ini terlihat cukup signifikan, sebagaimana ditunjukkan dalam gambar 2. Hasil penelitian yang disajikan pada gambar 2 dan 3 menunjukkan bahwa secara umum pada nilai pH awal larutan 1,2 hingga pH 5, adanya ion Ca^{2+} praktis tidak mempengaruhi adsorpsi ion logam Cr(VI) pada humin. Namun pada nilai pH 6 hingga 11, jumlah Cr(VI) yang teradsorpsi menunjukkan kecenderungan meningkat.

Adsorpsi Cr(VI) meningkat dimungkinkan karena terjadi interaksi antara anion Cr(VI), ion Ca^{2+} dan gugus fungsional humin. Mekanisme yang mungkin dapat menjelaskan efek Ca^{2+} pada adsorpsi Cr(VI) adalah bahwa Ca^{2+} membentuk ikatan dengan gugus fungsional humin yaitu ($-\text{COO}-$) dan ($-\text{O}-$) sehingga meningkatkan muatan positif permukaan, dengan demikian meningkatkan adsorpsi anion bikromat. Selain itu terjadi reaksi kompleksasi permukaan oleh ion Ca^{2+} yang terkoordinasi dengan dua anion bikromat teradsorpsi, jadi mengurangi gaya tolak menolak antara ion-ion bikromat. Berkurangnya gaya tolak menolak antara anion itu sendiri akan meningkatkan adsorpsi Cr(VI) selanjutnya. Kecenderungan ini terjadi karena adsorben yaitu tanah yang digunakan, terutama bahan organiknya mempunyai muatan permukaan negatif, sehingga ion- Ion logam divalen dan trivalen dapat bertindak sebagai jembatan antara permukaan adsorben dan anion. Penjembatanan dengan kation polivalen dapat juga dilakukan untuk adsorpsi polianion sebagai polimer, dengan menghubungkan muatan negatif dari polimer dan lempung yang digunakan sebagai adsorben^[7].

Pada gambar 3. pengaruh Ca^{2+} secara signifikan hanya ditunjukkan pada nilai pH 6 hingga 11. Pada kondisi pH larutan di bawah 6, jumlah Cr(VI) teradsorpsi dari ketiga perlakuan tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan (kecenderungan jumlah yang teradsorpsi hampir sama). Ini disebabkan karena pada pH rendah gugus fungsional humin mengalami protonasi sehingga bermuatan positif. Pembentukan jem-

batan gugus fungsional dengan Ca^{2+} akan sulit terjadi, karena tolak menolak antara muatan kation Ca^{2+} dengan gugus fungsional yang terprotonasi ($-\text{COOH}_2^+$ dan $(-\text{OH}_2^+)$).



GAMBAR 3: Pengaruh penambahan langsung ion Ca^{2+} dengan konsentrasi berbeda terhadap adsorpsi Cr(VI) pada humin yang diukur pada berbagai pH (A). tanpa ion Ca^{2+} (B). dengan ion Ca^{2+} 0,01 M (C). dengan ion Ca^{2+} 0,1 M

Bila dihubungkan dengan nilai pH terdisosiasi gugus ($-\text{COOH}$) dan ($-\text{OH}$), yaitu gugus ($-\text{COOH}$) terdisosiasi pada pH sekitar 4-5 dan gugus fenolat pada pH sekitar 8-10, diduga yang dominan berperan membentuk jembatan dengan Ca^{2+} adalah gugus fenolat ($-\text{OH}$). Selain itu, menurut Alimin[19] logam Ca^{2+} memiliki kemampuan yang rendah untuk membentuk kompleks dengan ligan ($-\text{COO}-$). Pada konsentrasi Ca^{2+} yang lebih tinggi, Cr(VI) cenderung teradsorpsi lebih banyak, karena pada kondisi ini semakin banyak ion Ca^{2+} dalam larutan dan semakin besar kemungkinan berikatan dengan gugus fungsional humin yang akan meningkatkan muatan positif permukaan. Dengan meningkatnya muatan positif permukaan humin peluang ion bikromat untuk teradsorpsi juga semakin besar

5 KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan sebagai akibat perubahan muatan gugus fungsional humin adsorpsi Cr(VI) menurun dengan peningkatan pH. Penambahan Ca^{2+} sebagai jembatan kation untuk meningkatkan adsorpsi Cr(VI) hanya bekerja efektif pada pH medium yang relatif tinggi ($\text{pH} > 6$). Dibandingkan dengan immobilisasi Ca^{2+} terlebih dahulu pada humin, penambahan Ca^{2+} lebih efektif apabila dilakukan melalui cara penambahan langsung Ca^{2+} ke dalam larutan.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Gupta, G.S., G. Prasad, K.K. Panday, and V.N. Singh, 1988, Removal of Chrom Dyes from Aqueous Solution by Fly Ash, *J. Water, Air and Soil Pollution*, 32: 384-395

- [2] Aiken, G.R., D.M. Mc Knight, R.L. Wershow, and P. MacCarthy (Eds), 1985, *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*, John Wiley & Sons, New York
- [3] Kohl, S. and J.A Rice, The Binding of Organic Contaminants To Humin, http://www.ecc.ksu.edu/HSRC/96_proceed/kohl.html, akses 8 Oktober 2002
- [4] Rice, J.A. dan P. MacCarthy, 1988, Comments on the Literature of the Humic Fraction of Humus, *Geoderma*, 43:65-73
- [5] Buckman, H.O. and N.C. Brady, 1974, *The Nature and Properties of Soils*, Eurasia Publishing House, NewDelhi.
- [6] Hayes, M.B. and F.L. Himes, 1986, Nature and Properties of Humus-Mineral Complexes, In : "Interaction of Soil Mineral with Natural Organics and Mikrobes" (P.M.Huang and M.Schnitzer, eds), *Soil Science Society*, WI:103-158
- [7] Stevenson, F.J., 1994, *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc, New York
- [8] Rice, J.A. dan P. MacCarthy, 1989, Characterization of a Stream Sediment Humin, *Advances in Chemistry Series*, 219:41-54
- [9] Hatcher, P.G., 1985, *Geochemistry of Humic*, In: *Humic Substances In Soil, Sediment, and Water (Aiken)*, John Wiley & Sons, New York
- [10] Schlebaum, W., 1999, *Organic Contaminants in Soil Desorption Kinetics and Microbial Degradation*, Wageningen, Netherland
- [11] Cotton, F.A. dan G. Wilkinson, 1989, *Kimia Anorganik Dasar*, UI-Press, Jakarta
- [12] Kozuh, N., J. Stupar, dan B. Gorenc, 2000, Reduction and Oxidation Processes of Chromium in Soils, *Environ. Sci. Technol.*, 34:112-119
- [13] Nadler, A. and J. Letey, 1989, Adsorption Isotherm of Polyanions on Soils Using Tritium Labeled Compounds, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 53:1375-1378
- [14] Malekani, K., J.A. Rice, and Jar-Shyong Lin, 1997, The Effect of Sequential Removal of Organic Matter On The Surface Morphology of Humin, *Soil Science*, 162:333-342
- [15] Petrucci, R., 1987, *Kimia Dasar: Prinsip dan Terapan Modern*, edisi 4, Penerjemah Suminar, Erlangga, Jakarta
- [16] Ajwa, H.A. dan M.A. Tabatabai, 1995, Metal-Induced Sulfate Adsorption By Soils: Effect of pH and Ionic Strength, *Soil Science*, 159:32-42
- [17] Herdiansyah, 2000, Adsorpsi Ion Bikromat Oleh Tanah Gambut, *tesis S-2*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- [18] Marcano-Martinez, E. and M.B. McBride, 1989, Calcium and Sulfate Retention by Two Oxisols of the Brazilian Cerrado, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 53:63-69
- [19] Alimin, 2000, Fraksinasi Asam Humat dan Pengaruhnya Pada Kelarutan Ion Logam Seng(II), Kadmium (II), Magnesium(II) dan Kalsium(II), *tesis S-2*, FMIPA, UGM, Yogyakarta