

IMMOBILIZATION OF HUMIC ACID ON CHITOSAN USING PROTECTED CROSS-LINKING REACTION METHOD AND ITS APPLICATION AS SORBENT FOR Pb(II), Cd(II), AND Cr(III)

Imobilisasi Asam Humat pada Kitosan Menggunakan Metode Reaksi Pengikatan-Silang Terproteksi dan Aplikasinya sebagai Adsorben Pb(II), Cd(II), dan Cr(III)

Uripto Trisno Santoso*, Dewi Umaningrum, Utami Irawati, and Radna Nurmasari

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Lambung Mangkurat University
Jl. A. Yani Km 35,8 Banjarbaru, Kalimantan Selatan, Indonesia 70714

Received 13 December 2007; Accepted 12 February 2008

ABSTRACT

Immobilization of humic acid (HA) on chitosan has been done by using a protected cross-linking reaction method and the product was then utilized as sorbent for Pb(II), Cd(II), and Cr(III). HA was cross-linked with chitosan by using glutaraldehyde in order to obtain sorbent insoluble in aqueous acidic and basic solution. Protection of the active sites of HA was carried out by interacting HA with Pb(II) before performing the cross-linking reaction in order to maintain its adsorption capacity. The result showed that the amount of immobilized HA on chitosan was 99.7% by weight. The solubility of the immobilized HA were < 0.5% at pH 6 and < 1.0% at pH 12. The amount of immobilized HA and its solubility indicated that the protection pretreatment did not interfere the cross-linking reaction between HA and chitosan. The adsorption capacity of the sorbent for Pb(II), Cd(II), and Cr(III) were 416.7 mg/g, 332.3 mg/g, dan 714.3 mg/g, respectively.

Keywords: immobilization, cross-linking, humic acid, chitosan, sorbent.

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 [1]. Di Amerika Serikat diperkirakan terdapat 217.000 lokasi yang perlu diremediasi. Tanah dan perairan di lokasi tersebut dicemari oleh berbagai logam berat (50-70% dari lokasi) dan pencemar senyawa organik (40-70% dari lokasi). Logam berat yang mencemari lingkungan tersebut antara lain adalah Pb, Cd dan Cr [2]. Krom merupakan kontaminan anorganik terbanyak kedua setelah Pb [3].

Salah satu upaya untuk mengatasi pencemaran yang disebabkan oleh industri adalah dengan cara menurunkan konsentrasi pencemar hingga di bawah ambang batas baku mutu lingkungan sebelum dibuang ke lingkungan. Salah satu metode yang umum digunakan adalah adsorpsi pencemar. Hasil penelitian terdahulu [4] menunjukkan bahwa asam humat memiliki kemampuan yang tinggi dalam mengikat ion Pb(II), Cd(II), dan Cr(III), yakni berturut-turut sebesar 726, 632, dan 672 mg/g, pada pH 6 dan konsentrasi awal logam 100 ppm. Kemampuan asam humat untuk mengikat logam ini cenderung meningkat pada pH dan konsentrasi awal logam yang semakin besar. Pada pH 10 dan konsentrasi awal Pb(II) 100 ppm, asam humat dapat mengikat Pb(II) sebesar 978 mg/g. Pada pH 6 dan konsentrasi awal Pb(II) 1000 ppm, asam humat dapat mengikat Pb(II) sebesar 1012 mg/g. Namun demikian,

aplikasi asam humat sebagai adsorben secara langsung dihadapkan pada suatu kendala karena kelarutan asam humat $\geq 95\%$ pada pH medium ≥ 6 .

Beberapa peneliti telah mencoba mengimobilisasi asam humat pada berbagai substrat menggunakan metode impregnasi untuk menurunkan kelarutan asam humat. Jenis substrat dapat mempengaruhi jumlah asam humat yang dapat terimobilisasi, yakni 13% pada silika gel, 2% pada kitin dan 30% pada kitosan [5]. Hasil Penelitian ini menunjukkan bahwa kitosan merupakan substrat yang lebih baik daripada silika gel dan kitin.

Imobilisasi asam humat pada kitosan secara langsung dalam larutan basa (metode impregnasi) telah dilakukan oleh Sudiono dkk. [6]. Banyaknya asam humat yang terikat pada kitosan dalam medium NaOH 0,1 M (adsorben A) adalah 30,1%, sedangkan dalam medium NaOH 0,05 M (adsorben B) adalah 10,3%. Asam humat yang telah terikat pada kitosan relatif stabil hingga pH medium 9. Kapasitas mengadsorpsi Pb(II) adsorben A, B, asam humat, dan kitosan secara berurutan adalah 0,025 mg/g, 0,020 mg/g, 0,023 mg/g, dan 0,018 mg/g. Peneliti yang lain [7] telah mengkaji imobilisasi asam humat pada kitosan dari cangkang udang dengan metode yang sama dan mengaplikasikannya sebagai adsorben Cd(II). Setelah diimobilisasi, kelarutan asam humat 4,3% pada pH 8 dan 37,41% pada pH 12. Kapasitas adsorpsi produk impregnasi asam humat-kitosan terhadap Cd(II) adalah sebesar 17,4 mg/gram pada pH 6, sedangkan kapasitas adsorpsi asam humat saja

* Corresponding author. Tel/Fax : 0062-511-4772428
Email address : uriptots@yahoo.com

terhadap Cd(II) adalah 11,6 mg/g pada pH 4, dan kitosan 12,1 mg/g pada pH 6. Imobilisasi asam humat pada kitosan dengan metode impregnasi juga dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi kitosan terhadap Cr(VI) dari 0,024 mg/g menjadi 0,077 mg/g [5].

Imobilisasi asam humat pada kitosan dengan metode impregnasi tersebut tidak meningkatkan kapasitas adsorpsinya secara signifikan dimungkinkan karena ikatan antara molekul asam humat dengan kitosan terjadi melalui interaksi antara gugus karboksilat (-COOH) dari asam humat dengan gugus amina (-NH₂) dari kitosan [7]. Interaksi ini tentu saja dapat menurunkan jumlah situs aktif adsorben karena gugus karboksilat merupakan situs aktif utama sebagai pengkelat logam dari asam humat dan gugus amina juga merupakan situs aktif utama dari kitosan.

Hasil penelitian yang lain [8] menunjukkan bahwa pengikatan-silang antara molekul asam humat dengan kitosan menggunakan glutaraldehida sebagai *cross-linking agent* dapat meningkatkan kestabilan (ketidaklarutan) dan kemampuan asam humat mengadsorpsi Pb(II) dan Cd(II) secara signifikan. Kelarutan asam humat dalam adsorben produk pengikatan-silang sebesar 3,7% pada pH 8 dan 11,4% pada pH 12. Kapasitas adsorpsi adsorben terhadap Cd(II) dan Pb(II) berturut-turut adalah 41,56 mg/g dan 48,41 mg/g. Stabilitas (ketaklarutan) dan kemampuan adsorpsi produk pengikatan-silang asam humat-kitosan lebih besar daripada produk impregnasi asam humat-kitosan tetapi peningkatan kapasitas adsorpsinya relatif tidak signifikan jika dibandingkan dengan kemampuan asam humat mengikat ion logam tersebut.

Peningkatan yang tidak signifikan dari kapasitas adsorpsi produk pengikatan-silang asam humat-kitosan ini dimungkinkan dapat terjadi karena masih ada peluang bagi sebagian gugus karboksilat asam humat berinteraksi secara langsung dengan gugus amina kitosan (tanpa melalui *jembatan* glutaraldehida) pada saat pencampuran antara larutan asam humat, kitosan dan glutaraldehida. Hasil karakterisasi FTIR pada penelitian tersebut [8] menunjukkan bahwa gugus karboksilat merupakan situs aktif yang lebih berperan daripada gugus amina dari kitosan dalam mengikat Pb(II) maupun Cd(II). Oleh karenanya dapat diduga bahwa upaya memproteksi situs aktif asam humat sebelum proses pengikatan-silang dapat mengurangi atau mencegah beberapa gugus karboksilat berinteraksi langsung dengan gugus amina. Proteksi situs aktif asam humat ini dapat dilakukan dengan cara menginteraksikan situs aktif asam humat dengan suatu ion logam sebelum dilakukan reaksi pengikatan-silang dengan kitosan dan mendesorpsinya kembali setelah reaksi pengikatan-silang selesai dilakukan. Pada artikel ini dilaporkan hasil penelitian pengaruh proteksi situs aktif pada pengikatan silang antara asam humat dengan kitosan menggunakan agen pengikatan-silang

glutaraldehida terhadap kemampuan adsorben mengadsorpsi Pb(II), Cd(II), dan Cr(III).

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian meliputi: asam humat dari tanah gambut, kitosan dari kulit udang, akuades, akuabides, indikator universal (Merck), kertas saring Whatman No. 42, dan bahan-bahan berkualitas analitik (Merck) seperti: HNO₃, HCl, NaOH, glutaraldehida, CH₃COOH, HF, Pb(NO₃)₂, CrCl₃·6H₂O, 3CdSO₄·8H₂O, serta EDTA (AJAX).

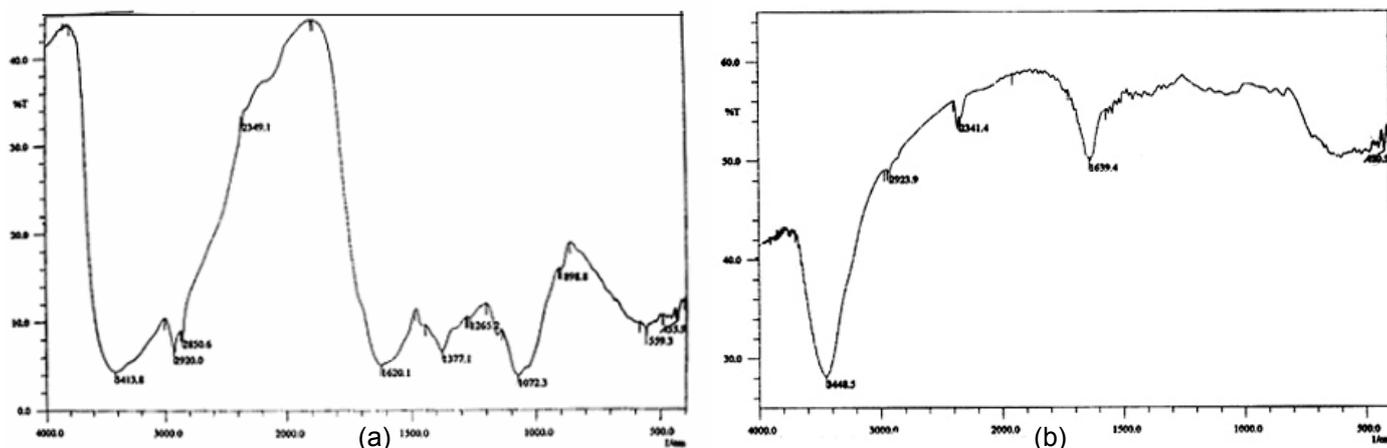
Peralatan

Peralatan penelitian meliputi: alat gelas laboratorium, pengaduk magnetik, *hot plate*, termometer, neraca analitik (OHAUS), pH Meter (Cyberscan), oven (Carbolite), spektrometer serapan atom (Avanta versi 2.02), spektrometer FTIR-8201 (Shimadzu), dan spektrometer UV-Vis spektronic 20D.

Prosedur Penelitian

Isolasi asam humat dari tanah gambut dilakukan dengan berdasarkan metode isolasi asam humat yang direkomendasikan oleh *International Humic Substances Society* (IHSS) [9] dengan beberapa modifikasi [10]. Isolasi kitin dari cangkang udang dilakukan dengan menggunakan metode No dan Meyer [11], yakni melalui prosedur deproteinasi-demineralisasi-pencucian. Karakterisasi asam humat dan kitosan hasil penelitian ini telah dilaporkan pada artikel sebelumnya [8, 12].

Pengikatan-silang antara molekul asam humat dan kitosan dengan cara yang sama seperti pada penelitian terdahulu [12]. Sebelum dilakukan reaksi pengikatan-silang terlebih dahulu situs aktif asam humat diproteksi dengan cara mereaksikan 100 mL asam humat 20.000 ppm dengan 25, 50, 100, dan 200 mL ion Pb(II) 10.000 ppm (volume Pb(II) divariasikan) selama 24 jam pada suhu kamar. Ion Pb(II) yang digunakan untuk memproteksi situs aktif asam humat kemudian didesorpsi menggunakan larutan EDTA 0,1 M beberapa kali hingga konsentrasi Pb(II) dalam filtrat relatif konstan. Residu dicuci dengan akuades hingga netral dan dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C hingga bebas air. Jumlah asam humat yang terimobilisasi pada kitosan dan kelarutan asam humat dalam adsorben ditentukan dengan cara yang sama dengan penelitian sebelumnya [8]. Pengukuran kapasitas adsorpsi terhadap ion Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) dilakukan dengan cara menginteraksikan adsorben dengan ion logam pada berbagai konsentrasi awal dan kemudian diinterpolasikan pada



Gambar 1. Spektra inframerah adsorben produk pengikatan-silang (a) dengan dan (b) tanpa proteksi situs aktif.

isoterm Langmuir, Freundlich dan/atau isoterm Langmuir-Freundlich termodifikasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengikatan-Silang Asam Humat pada Kitosan dengan adanya Proteksi Situs Aktif

Pada artikel terdahulu [8, 12] telah ditunjukkan bahwa reaksi pengikatan-silang antarmolekul asam humat maupun reaksi pengikatan-silang antara molekul asam humat dan kitosan dapat dilakukan dengan menggunakan agen pengikatan-silang glutaraldehid. Oleh karenanya pada artikel ini tidak diuraikan lebih detail tentang hasil karakterisasi untuk mengidentifikasi terjadinya reaksi pengikatan-silang antara asam molekul humat dengan molekul kitosan. Proteksi situs aktif ini bertujuan untuk melindungi gugus -COOH yang merupakan situs aktif utama asam humat agar tidak bereaksi secara langsung dengan gugus amina kitosan. Hasil karakterisasi spektroskopi FTIR produk reaksi pengikatan-silang asam humat-kitosan dengan metode proteksi disajikan pada Gambar 1(a), sedangkan tanpa proteksi disajikan pada Gambar 1(b). Bilangan gelombang $3413,8 \text{ cm}^{-1}$ pada spektra inframerah Gambar 1(a) menunjukkan adanya gugus -OH dari asam humat atau kitosan. Serapan yang ditunjukkan pada bilangan gelombang $2920,0 \text{ cm}^{-1}$ dan $2850,6 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya -CH alifatik dari asam humat atau kitosan. Puncak pada bilangan gelombang $2349,1 \text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya uluran O-H dari gugus COOH . Serapan pada bilangan gelombang $1620,1 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus -C=C aromatik dari asam humat. Bilangan gelombang $1377,1 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi anion karboksilat. Puncak pada bilangan gelombang $1265,2 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur C-OH dari gugus karboksilat dan puncak pada bilangan gelombang $1072,3 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur C-N dari amina sekunder.

Adanya puncak pada bilangan gelombang $1377,1 \text{ cm}^{-1}$ pada Gambar 1(a) menunjukkan bahwa beberapa gugus karboksilat produk pengikatan-silang ini masih berikatan dengan logam (tidak bebas) tetapi adanya puncak pada bilangan gelombang $2349,1 \text{ cm}^{-1}$ dan $1265,2 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan bahwa sebagian gugus karboksilat yang lain masih bebas aktif sehingga dapat digunakan sebagai situs aktif. Puncak pada bilangan gelombang $1377,1 \text{ cm}^{-1}$ masih terdeteksi pada sampel produk pengikatan-silang adalah wajar karena tidak semua logam yang digunakan sebagai pemroteksi gugus ini tidak terdesorpsi semuanya (seperti yang akan dibahas pada sub-judul berikut). Jika dibandingkan dengan spektra FTIR produk pengikatan-silang tanpa metode proteksi (Gambar 1(b)), terdapat beberapa perbedaan yang signifikan. Puncak spektra pada bilangan gelombang sekitar 1380 cm^{-1} dan sekitar 1200 cm^{-1} pada Gambar 2 tidak terdeteksi. Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa metode proteksi situs aktif dapat melindungi beberapa gugus karboksilat agar tidak beraksi secara langsung dengan gugus amina kitosan pada saat reaksi pengikatan-silang dilakukan.

Desorpsi Pb(II) dari Produk Pengikatan-Silang Terproteksi

EDTA merupakan senyawa pengkompleks yang mengandung donor elektron dari atom oksigen dan atom nitrogen sehingga dapat menghasilkan khelat bercincin enam. Uji desorpsi Pb(II) yang digunakan untuk memroteksi situs aktif asam humat hanya dilakukan untuk volume Pb(II) 200 mL sedangkan untuk Pb(II) 25, 50, dan 100 mL tidak dilakukan percobaan desorpsi. Ini dilakukan karena jika untuk Pb(II) 200 mL (jumlah Pb yang paling banyak) dapat didesorpsi semua maka untuk jumlah Pb(II) awal yang lebih sedikit juga akan terdesorpsi semua. Keefektifan EDTA dalam melepas logam Pb(II) yang digunakan untuk proteksi gugus karboksilat untuk volume Pb(II) 200 mL dapat dilihat pada Tabel 1. Dari 2000 mg Pb(II) yang ditambahkan

Tabel 1. Jumlah Pb(II) yang dapat didesorpsi oleh EDTA 0,1 M dari produk pengikatan-silang

Filtrat EDTA	Pb(II) yang terlepas	
	(mg)	(%)
I	799,438	40,556
II	140,770	7,111
III	5,974	0,303
IV	0,096	0,049
jumlah	946,278	48,019

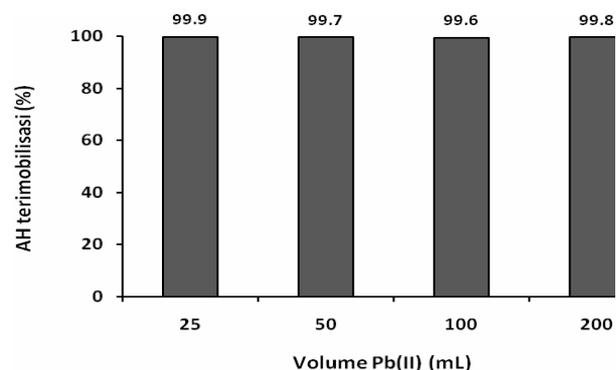
untuk proteksi gugus, sebanyak 1971,2 mg Pb(II) terikat pada asam humat dan hanya sekitar 946,3 mg yang terlepas. Dengan demikian, dalam percobaan ini EDTA hanya mampu melepas Pb(II) sebesar 48%, yang berarti masih sekitar 52% Pb(II) yang terikat pada adsorben. Ini menggambarkan kuatnya ikatan antara situs aktif adsorben dengan Pb(II).

Kelarutan dan Tingkat Imobilisasi Asam Humat pada Kitosan

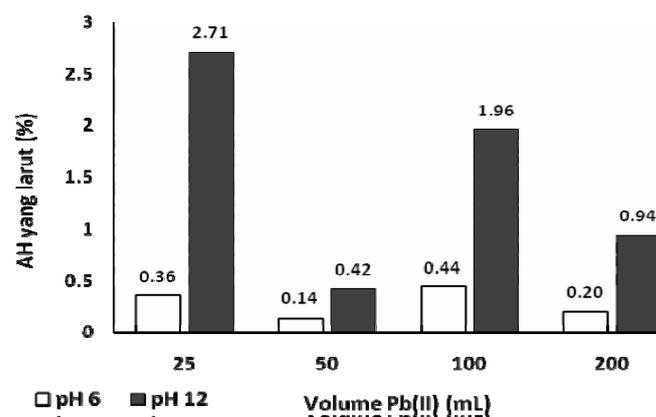
Banyaknya asam humat yang terimobilisasi pada kitosan ditentukan dengan cara menganalisis filtrat dari hasil reaksi pengikatan-silang asam humat-kitosan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 400 nm dan hasilnya disajikan pada Gambar 2. Berdasarkan gambar ini dapat dinyatakan bahwa volume Pb(II) yang digunakan untuk proteksi situs aktif ini tidak mempengaruhi banyaknya asam humat yang terimobilisasi pada kitosan (% b/b) secara signifikan. Berdasarkan Gambar 2 dapat dihitung bahwa rerata asam humat yang terimobilisasi pada kitosan adalah 99,8%. Jika dibandingkan dengan penelitian sebelumnya [5], banyaknya asam humat yang terimobilisasi pada kitosan pada penelitian ini jauh lebih besar daripada metode imobilisasi asam humat pada kitosan dengan metode impregnasi.

Untuk menentukan apakah asam humat yang terimobilisasi tersebut terikat secara kuat dan cukup stabil maka perlu diuji tingkat kelarutannya dalam air pada pH 6 dan 12. Hasil uji kelarutan disajikan pada Gambar 3.

Berdasarkan data tingkat kelarutan asam humat ini dapat dinyatakan bahwa pada semua variasi volume Pb(II) yang digunakan untuk memproteksi situs aktif, jumlah asam humat yang dapat larut kembali sangat kecil, yakni < 0,5% pada pH 6 dan < 3,0% pada pH 12. Jika dibandingkan dengan penelitian terdahulu [5-7], kelarutan asam humat dari adsorben ini jauh lebih kecil daripada kelarutan asam humat dari adsorben hasil impregnasi asam humat pada kitosan. Ini menunjukkan bahwa asam humat tidak hanya berinteraksi secara fisika dengan kitosan, tetapi berikatan secara kimia dengan adanya agen pengikatan-silang glutaraldehid.



Gambar 2. Jumlah asam humat yang terimobilisasi (%) dalam adsorben pada berbagai volume Pb(II).

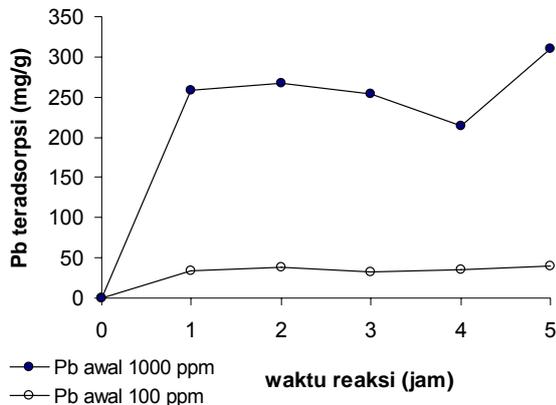


Gambar 3. Kelarutan asam humat (%) dari adsorben pada pH 6 dan 12.

Waktu Kesetimbangan Adsorpsi Pb(II)

Karena persamaan isotherm Langmuir maupun Freundlich melibatkan variabel konsentrasi dalam kesetimbangan, maka sebelum dilakukan penentuan kapasitas adsorpsi terlebih dahulu perlu ditentukan waktu kesetimbangan adsorpsinya. Penentuan waktu kesetimbangan reaksi adsorpsi Pb(II) oleh adsorben produk pengikatan-silang terproteksi dilakukan dengan variasi waktu kontak 1, 2, 3, 4 dan 5 jam pada konsentrasi awal Pb(II) 1000 ppm dan 100 ppm. Hasil penentuan waktu kesetimbangan adsorpsi Pb(II) oleh adsorben disajikan pada Gambar 4.

Secara umum, seiring dengan bertambahnya waktu maka jumlah logam yang teradsorpsi akan semakin banyak sampai pada suatu titik dimana seluruh situs aktif pada adsorben telah jenuh dengan logam Pb(II) sehingga jumlah logam yang teradsorpsi tidak lagi mengalami pertambahan yang signifikan. Gambar 4 memperlihatkan bahwa waktu kontak 2 jam merupakan waktu kesetimbangan adsorpsi Pb(II) oleh adsorben karena banyaknya Pb(II) yang teradsorpsi relatif konstan setelah 2 jam reaksi. Hasil penelitian ini sejalan dengan hasil penelitian terdahulu [1] yang menunjukkan bahwa



Gambar 4. Jumlah Pb(II) yang teradsorpsi (mg/g) pada berbagai waktu reaksi untuk konsentrasi awal Pb 100 dan 1000 ppm.

waktu kontak optimum antara logam dengan adsorben Humasorb^(R) adalah sekitar 2-3 jam.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi terhadap Pb(II), Cd(II), dan Cr(III)

Suatu isoterm adsorpsi menunjukkan hubungan antara jumlah logam yang teradsorpsi per berat adsorben dengan konsentrasi kesetimbangan logam di dalam larutan. Penentuan model isoterm adsorpsi dilakukan untuk memperkirakan mekanisme adsorpsi logam Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) pada adsorben. Ada dua model yang sering dipakai untuk menjelaskan proses adsorpsi pada permukaan zat padat, yaitu isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich.

Model isoterm adsorpsi Langmuir berlaku untuk adsorpsi pada lapisan tunggal (*monolayer*) pada permukaan zat yang homogen. Persamaan Langmuir dapat diturunkan secara teoritis dengan menganggap terjadinya suatu kesetimbangan antara molekul yang diadsorpsi dan molekul yang masih bebas. Bentuk linear isoterm Langmuir dapat dituliskan seperti persamaan (1)

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (1)$$

dimana C_{eq} adalah konsentrasi ion dalam larutan pada keadaan kesetimbangan (mg/L atau mmol/L), q adalah banyaknya ion teradsorpsi (mg/g atau mmol/g) dan q_m adalah kapasitas adsorpsi (mg/g atau mmol/g). Jika hubungan C_{eq}/q versus C_{eq} linear maka kapasitas adsorpsi, $q_m = 1/slope$.

Model isoterm Freundlich bersifat empiris dengan bentuk persamaan linear seperti pada persamaan (2):

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2)$$

dimana nilai n merupakan konstanta yang terkait dengan energi adsorpsi, sedangkan harga K merupakan nilai tanpa dimensi yang terkait dengan kemampuan adsorpsi adsorben. Semakin besar K ,

semakin besar afinitas adsorben terhadap adsorbat. Isoterm Langmuir dan Freundlich untuk adsorpsi Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) secara berurutan disajikan pada Gambar 5.

Gambar 5 menunjukkan bahwa adsorpsi Pb(II) dan Cd(II) oleh adsorben ini lebih cenderung mengikuti isoterm Freundlich daripada isoterm Langmuir. Mengingat adsorpsi Pb(II) oleh adsorben tidak mengikuti isoterm Langmuir maka kapasitas adsorpsinya tidak dapat ditentukan berdasarkan isoterm Langmuir. Kapasitas adsorpsi adsorben terhadap Pb(II) dapat ditentukan dengan metode lain, misalnya dengan menggunakan model isoterm Langmuir-Freudlich, yang merupakan pengembangan atau penggabungan antara model isoterm Langmuir dan model isoterm Freundlich. Model isoterm Langmuir-Freudlich tersebut dituliskan dalam bentuk linear sebagai

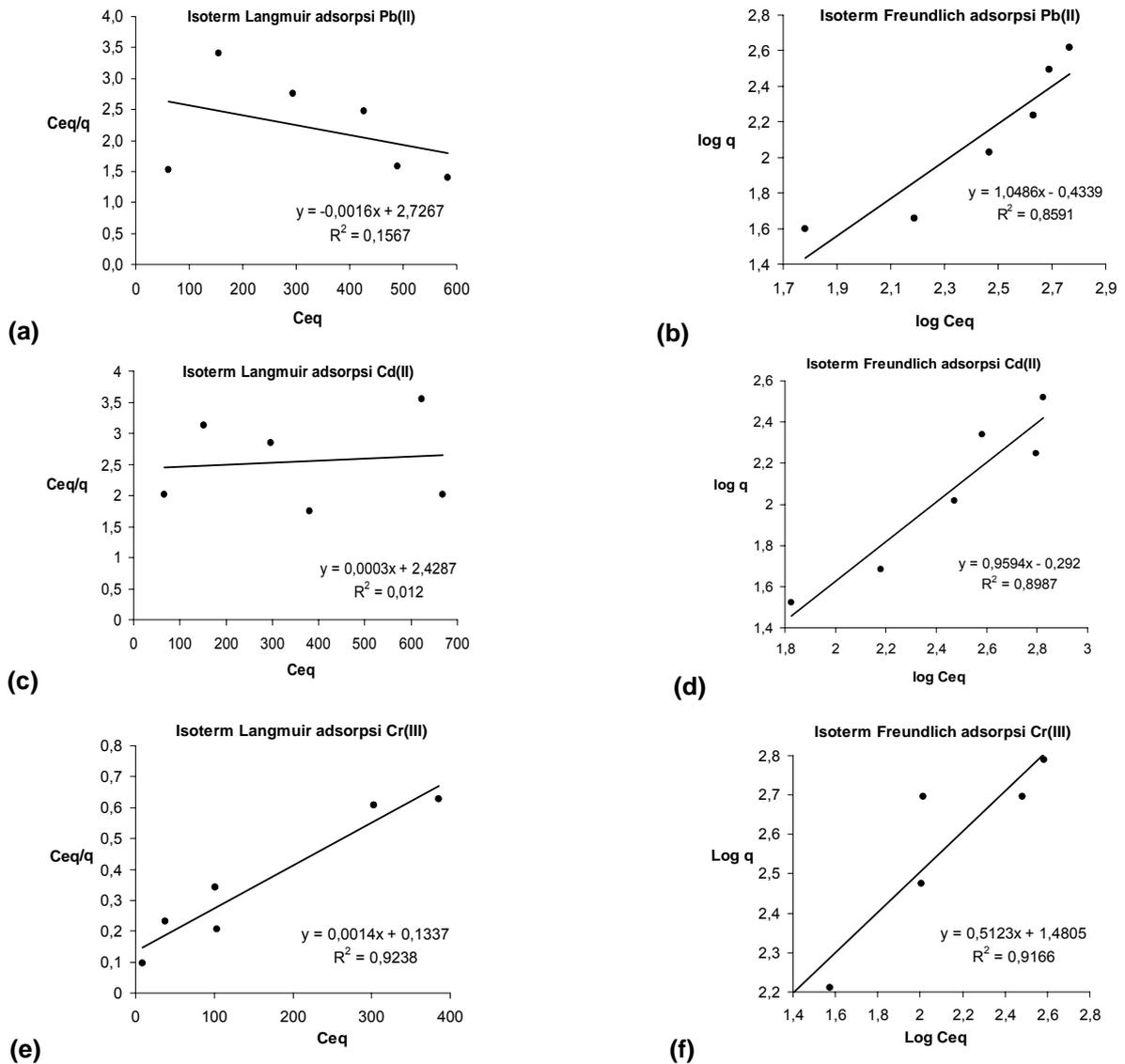
$$\frac{C_{eq}^{1/n}}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}^{1/n}}{q_m} \quad (3)$$

Jika hubungan $C_{eq}^{1/n}/q$ versus $C_{eq}^{1/n}$ linear maka

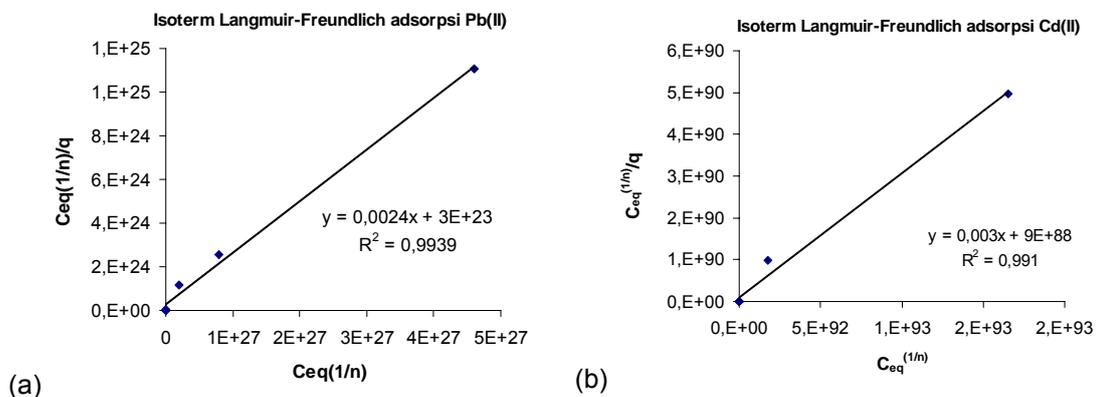
kapasitas adsorpsi = $1/slope$. Model persamaan (3) ini layak untuk dicoba berdasarkan pertimbangan bahwa adsorpsi Pb(II) dan Cd(II) oleh adsorben walaupun tidak mengikuti isoterm Langmuir tetapi cukup mendekati isoterm Freundlich (dengan $R^2 = 0,86$, Gambar 5). Isoterm Langmuir-Freudlich untuk data adsorpsi Pb(II) dan Cd(II) oleh adsorben disajikan pada Gambar 6. Jumlah titik (data) pada grafik dalam Gambar 6(a) dan 6(b) sebenarnya sama dengan jumlah titik pada grafik dalam Gambar 5(a), 5(b), 5(c) atau 5(d), yakni ada 6 titik. Pada Gambar 6(a) tampak seolah-olah hanya 4 titik dan pada Gambar 7(b) tampak seolah-olah 3 titik terjadi karena beberapa titik data (terutama data dengan C_{eq} dekat dengan nol) hampir sama ketika dipangkatkan dengan $1/n$ sehingga menjadi berimpit.

Berdasarkan Gambar 6 dapat ditentukan bahwa kapasitas adsorpsi adsorben terhadap Pb(II) = 416,7 mg/g, sedangkan kapasitas adsorpsi adsorben terhadap Cd(II) = 333,3 mg/g. Kapasitas adsorpsi adsorben terhadap Pb(II) ini jauh lebih besar daripada kapasitas adsorpsi produk pengikatan-silang asam humat-kitosan tanpa proteksi gugus terhadap Pb(II) (48,4 mg/g). Kapasitas adsorpsi adsorben terhadap Cd(II) juga jauh lebih besar daripada kapasitas adsorpsi produk pengikatan-silang asam humat-kitosan tanpa proteksi terhadap Cd(II) (41,6 mg/g).

Adsorpsi Cr(III) oleh adsorben tampak mengikuti isoterm Langmuir, dengan nilai $R^2 > 0,9$, (Gambar 5), sehingga kapasitas adsorpsinya dapat ditentukan secara langsung menggunakan isoterm Langmuir. Berdasarkan nilai kemiringan (*slope*) isoterm adsorpsi Cr(III) seperti yang disajikan pada Gambar 6 maka diperoleh kapasitas adsorpsi adsorben terhadap Cr(III) adalah 714,3 mg/g.



Gambar 5. Grafik linearisasi isoterm Langmuir dan Freundlich untuk logam Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) oleh produk pengikatan-silang asam humat-kitosan terproteksi: (a) isoterm Langmuir untuk ion Pb(II), (b) isoterm Freundlich untuk ion Pb(II), (c) isoterm Langmuir untuk ion Cd(II), (d) isoterm Freundlich untuk ion Cd(II), (e) isoterm Langmuir untuk ion Cr(III), dan (f) isoterm Freundlich untuk ion Cr(III).



Gambar 6. Grafik isoterm Langmuir-Freundlich termodifikasi untuk adsorpsi: (a) Pb(II) dan (b) Cd(II).

Berdasarkan hasil penelitian ini secara umum dapat dinyatakan bahwa proteksi situs aktif asam humat sebelum reaksi pengikatan-silang asam humat-kitosan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi adsorben secara signifikan. Selain itu, metode proteksi situs aktif dengan cara menginteraksikan asam humat dengan ion Pb(II) ternyata tidak mengganggu proses pengikatan-silang asam humat pada kitosan seperti yang ditunjukkan oleh masih tingginya asam humat yang terimobilisasi pada kitosan.

KESIMPULAN

Berdasarkan jumlah asam humat yang terimobilisasi pada kitosan, stabilitas (kelarutan asam humat) maupun kapasitas adsorpsinya terhadap Pb(II), Cd(II) dan Cr(III), hasil penelitian ini menunjukkan bahwa produk reaksi pengikatan-silang asam humat-kitosan dengan metode proteksi situs aktif memiliki performa yang lebih baik daripada produk impregnasi asam humat pada kitosan. Hasil karakterisasi menggunakan spektroskopi FTIR menunjukkan bahwa proteksi situs aktif asam humat sebelum reaksi pengikatan-silang dapat mempertahankan beberapa gugus karboksilat dari asam humat. Kelarutan asam humat dalam produk pengikatan-silang terproteksi adalah <0,5% pada pH 6 dan <3,0% pada pH 12, sedangkan rerata tingkat asam humat yang terimobilisasi pada kitosan adalah 99,7%. Hal ini menunjukkan bahwa proteksi situs aktif tidak mengganggu reaksi pengikatan-silang asam humat pada kitosan. Kapasitas adsorpsi produk pengikatan-silang asam humat-kitosan terhadap Pb(II), Cd(II), dan Cr(III) berturut-turut adalah 416,7 mg/g, 332,3 mg/g, dan 714,3 mg/g, jauh lebih besar daripada kapasitas adsorpsi produk pengikatan-silang asam humat-kitosan tanpa metode proteksi maupun produk impregnasi asam humat pada kitosan. Hal ini menunjukkan bahwa metode proteksi dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi adsorben secara signifikan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Depdiknas, yang telah mendanai penelitian ini melalui Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian nomor: 009/SP2H/DP2M/III/2007 tanggal 29 Maret 2007. Terima kasih juga disampaikan kepada Sdri. Mei Eli Susanti yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Sanjay, H.G., Fataftah, A.K., Wala, D.S. and Srivastava, K.C., 1999, *Humasorb-CSTM: a Humic*

- Acid-based Adsorbent to Remove Organic and Inorganic Contaminants, dalam, Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Applications*, eds. Ghabbour, E. A. dan Davies, G., The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
2. Fataftah, A. K., Sanjay, A.G. and Wala, D.S., 2000, *Performance Improvement and Applications of Humasorb-CSTM: a Humic Acid-based Adsorbent for Contaminated Water Clean Up, in Humic Substances: Versatile Components of Plants, Soil and Water*, eds. Ghabbour, E. A. dan Davies, G., The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
3. Wielinga, B., Mizuba, M.M., Hansel, C.M., and Fendorf, S., 2001, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 522-527.
4. Santoso, U.T., Herdiansyah and Mikrianto, E., 2004, *Isolasi Asam Humat dari Tanah Gambut dan Batubara serta Interaksinya dengan Krom(III), Timbal(II) dan Kadmium(II)*, Laporan Hibah Penelitian Program Peningkatan Kualitas ISS dan Jurusan, Universitas Lambung Mangkurat.
5. Santosa, S.J., 2007, *Indonesian Peat Soil Derived Humic Acid: Its Characterization, Immobilization and Performance as Metal Adsorben*, Proceeding of International Conference on Chemical Sciences, Yogyakarta 24-25 Mei 2007.
6. Sudiono, S., Santosa, S.J. and Putriasih, E., 2004, *Imobilisasi Asam Humat pada Kitosan dan Aplikasinya sebagai Adsorben Pb(II)*, Seminar Nasional Kimia XIV, Yogyakarta.
7. Irawati, U., 2004, *Imobilisasi Asam Humat pada Kitosan dan Aplikasinya sebagai Adsorben Cd(II)*, Skripsi FMIPA UGM, Yogyakarta.
8. Santoso, U.T., Irawati, U., Umaningrum, D and Komari, N, 2007, *Pengaruh Pengikatan-Silang Antarmolekul Asam Humat terhadap Kelarutan dan Kemampuannya Mengadsorpsi Pb(II) dan Cd(II)*, Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia, Semarang, 22 Nopember 2007.
9. Tarchitzky, J., Chen, Y. and Banin, A, 1993, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 367-372.
10. Santoso, U.T. and Herdiansyah, 2004, *Indonesian Journal of Chemistry*, 4(1), 12-25.
11. No, H. K. and Meyer, S. P., 1989, *J. Agric. Food Chem.*, 37, 580-583.
12. Santoso, U.T., Irawati, U., Umaningrum, D and Utami, U.B.L., 2007, *Imobilisasi Asam Humat pada Kitosan Menggunakan Metode Pengikatan-Silang dan Aplikasinya sebagai Adsorben Pb(II) dan Cd(II)*, Seminar Nasional Kimia, Yogyakarta, 17 Nopember 2007.