

DETERMINATION OF RATE CONSTANT AND STABILITY OF ADSORPTION IN COMPETITIVE ADSORPTION OF Cr(III) AND Cd(II) ON HUMIC ACID BY USING THE NEW MODEL OF KINETIC FORMULATION

Penentuan Konstanta Laju dan Stabilitas Adsorpsi dalam Adsorpsi Kompetitif Cr(III) dan Cd(II) pada Asam Humat dengan Rumusan Kinetika Model Baru

Suyanta, Sri Sudiono and Sri Juari Santosa

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University, Yogyakarta

Received 31 August 2004; Accepted 12 October 2004

ABSTRACT

Determination of rate and stability constants of adsorption in competitive adsorption of Cr(III) and Cd(II) on humic acid by using the new model of kinetic formulation has been done. The new model based on assumption that those adsorption was first order adsorption reached equilibrium.

Humic acid was isolated from Peat moss of Silaut- West Sumatra by modified Schnitzer method. Humic acid characterization was conducted by using infrared spectrophotometer with KBR pellet method. The experiment of kinetic adsorption was conducted in batch system reactor using erlenmeyer at 25 ± 0.01 °C of water steam bath and in a series of sampling procedure. Initial concentration of both Cr(III) and Cd(II) was 4×10^{-4} M. Thirty milligrams of humic acid was added to 200 mL of metal solution, and then stirred continuously. At the fixed periode of time, 10 mL of sample was taken using a syringe, then filterd with 0.45 μ m filter paper. Concentration of Cr(III) and Cd(II) in the filtrate was determined by AAS, while that was adsorbed by humic acid was equal to difference between initial and equilibrium concentration.

It was concluded that competitive adsorption of Cr(III) and Cd(II) on humic acid was first order adsorption reached equilibrium as proposed in this research. Adsorption rate constant of Cr(III) on humic acid at competitive condition was greater than of Cd(II), but on the contrary for stability constant (K). Competition between Cr(III) and Cd(II) to interact with the active side of humic acid was dominated by Cr(III).

Keywords: rate constant, stability and competitive adsorption

PENDAHULUAN

Keberadaan senyawa humat tersebar luas di lingkungan, yaitu pada : perairan, sedimen, tanah, dan batuan endapan seperti batubara [1]. Senyawa humat merupakan senyawa yang heterogen, terdiri dari banyak gugus yang mengandung oksigen dan terdiri atas fraksi asam humat, asam fulvat, dan humin. Berbagai macam gugus fungsional, seperti –COOH, –OH fenolik, –OH enolik, quinon, hidroksiquinon, lakton, eter dan –OH alkoholik, telah dilaporkan terdapat pada senyawa humat [2].

Konsentrasi asam humat dalam tanah umumnya signifikan lebih besar daripada konsentrasi asam fulvat. Menurut Aiken *et al.* [3], asam humat merupakan senyawa humat yang tidak larut dalam air pada kondisi asam tetapi larut pada kondisi pH yang tinggi. Gugus fungsional utama yang terdapat pada asam humat adalah asam karboksilat, alkohol, fenol, karbonil, fosfat, sulfat,

amida, dan sulfida, dan semua gugus ini dapat berinteraksi dengan spesies logam dalam larutan [4].

Berdasarkan keberadaan gugus-gugus fungsional tersebut di atas, asam humat dapat digunakan untuk mengadsorpsi logam-logam terlarut, termasuk logam-logam berat yang pada umumnya bersifat toksik. Berkaitan dengan hal tersebut perlu dilakukan kajian kinetika, terutama yang berkaitan dengan laju adsorpsi serta mobilitas dan reaktivitas ion-ion logam berat pada asam humat, yang dapat dielusidasi berdasarkan pada harga konstanta laju dan stabilitas adsorpsinya. Dengan kajian ini diharapkan akan diperoleh gambaran mengenai kelayakan material tersebut untuk dimanfaatkan sebagai adsorben komersial.

Jin *et al* [5] mengusulkan suatu rumusan kinetika yang mereka sebut sebagai model kinetika non-linear Langmuir-Hinshelwood (L-H), yang dituliskan dalam persamaan sebagai berikut :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_A}\right) + k_0 = \frac{k_1 \cdot t}{C_0 - C_A} \quad (1)$$

dengan :

- k_0 = konstanta laju adsorpsi order nol, (mol/L)⁻¹
 k_1 = konstanta laju reaksi order satu, min⁻¹
 C_0 = konsentrasi awal ion logam dalam larutan, mol/L
 C_A = konsentrasi ion logam yang tersisa dalam larutan setelah waktu t, mol/L

Dengan model tersebut mereka mencoba menjelaskan pola adsorpsi beberapa ion logam pada asam humat melalui penentuan konstanta laju adsorpsi orde nol (k_0) dan orde satu (k_1). Setelah dicermati, ternyata besaran k_0 untuk adsorpsi tunggal maupun kompetitif semua logam yang diteliti ternyata sangat tidak masuk akal, karena berharga negatif. Berkaitan dengan hal tersebut, maka dalam paper ini dikemukakan penentuan konstanta laju dan stabilitas adsorpsi dalam adsorpsi kompetitif Cd(II) dan Cr(III) pada asam humat dengan rumusan kinetika model baru. Kajian yang sama dalam kondisi adsorpsi tunggal telah dikemukakan sebelumnya oleh Santosa dan Muzakky [6].

Rumusan kinetika yang digunakan didasarkan atas asumsi bahwa adsorpsi tersebut merupakan adsorpsi orde satu yang mencapai kesetimbangan. Persamaan matematika untuk kondisi ion tunggal ditunjukkan pada persamaan (1). Adapun untuk kondisi kompetitif, persamaan untuk ion logam yang lebih dominan teradsorpsi (A) adalah sama dengan kondisi ion tunggal, yaitu persamaan (2) ; sedang untuk ion logam yang kurang dominan dalam adsorpsinya (B) digunakan persamaan (3). Persamaan (4) dapat diselesaikan setelah mendapatkan harga banding $k_{1(B)}/k_{1(A)}$ dari persamaan (4).

$$\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right) = k_{1(A)} \frac{t}{C_A} + K_A \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{C_{B_0}}{C_B}\right) - \frac{k_{1(B)}}{k_{1(A)}} K_A \frac{C_A}{C_B} = k_{1(B)} \frac{t}{C_B} + K_B \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right) = -\frac{k_{1(A)}}{k_{1(B)}} \ln C_B \quad (4)$$

dengan :

- $k_{1(A)}$ = konstanta laju adsorpsi orde satu ion logam

$Ak_{1(B)}$ = konstanta laju adsorpsi orde satu ion logam B

K_A = konstanta kesetimbangan adsorpsi orde satu ion logam A

K_B = konstanta kesetimbangan adsorpsi orde satu ion logam B

C_A = konsentrasi ion logam A dalam larutan pada waktu t

C_B = konsentrasi ion logam B dalam larutan pada waktu t

C_{A0} = konsentrasi ion logam A dalam larutan mula-mula

C_{B0} = konsentrasi ion logam B dalam larutan mula-mula

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini berkualitas analitik (*analytical grade*) produksi E. Merck meliputi: (1) pereaksi untuk isolasi asam humat dari tanah gambut yang diambil dari Silaut, Sumatera Barat., yaitu: Asam klorida 1M dan 6M; larutan NaOH 0,1 M, larutan campuran HCl 1M dan HF 1M (1 : 1), kation Dowex 50-X8. (2) Larutan induk logam yang diinteraksikan dengan adsorben asam humat yaitu: Cr(III) 1000 ppm dari kristal Cr(NO₃)₃ dan Cd(II) 1000 ppm dari CdCl₂. (3) Larutan standar untuk membuat kurva standar dalam penentuan konsentrasi ion logam tersebut menggunakan SSA dibuat dengan mengencerkan larutan induk tersebut di atas. (4) buffer 4,00; 7,00 dan 10,00 produksi Fisher Scientific Co untuk kalibrasi pH meter dan (5) air bidestilasi bebas ion produksi laboratorium Biokimia PAU UGM.

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: (1) peralatan gelas seperti: labu takar, gelas pengaduk, erlenmeyer, gelas ukur, gelas beker, pipet volume, corong gelas dan cawan porselin; (2) peralatan analisis yaitu: (i) untuk analisis kuantitatif Spektrofotometer Serapan Atom merk Perkin Elmer dan (ii) untuk analisis kualitatif digunakan spektrofotometer inframerah merk Shimadzu FTIR-8010PC; (3) pH meter merk Orion model 710A; (4) peralatan penunjang seperti: neraca analitik Mettler AE200, pengaduk magnetik P/N 510-652, kertas saring Whatman 42, oven merk Nothertherm, dan sentrifius merk Fischer scientific dengan kecepatan maksimum 3600 RPM.

Prosedur Penelitian

Isolasi adsorben asam humat dari tanah gambut

Sampel tanah gambut yang digunakan dalam penelitian ini diambil dari lapisan tanah (daerah Silaut, Sumatera Barat) paling atas yang berwarna

paling gelap yang menunjukkan kandungan senyawa organik yang tinggi. Cuplikan dibersihkan dari pengotor yang tampak, dicuci dengan HCl encer 1M untuk menghilangkan kapur (Ca) dan disaring untuk memisahkan pasir.

Asam humat dalam tanah gambut diisolasi dengan metode Schnitzer [7] yang sedikit dimodifikasi [8]. Sejumlah cuplikan tanah dikocok semalam dengan larutan NaOH 0,1M dengan perbandingan berat antara cuplikan tanah dan larutan NaOH adalah 1:10. Esok harinya supernatan dipisahkan dari residu tanah dengan sentrifugasi menggunakan kekuatan 10.000 rpm selama 15 min. Supernatan dikumpulkan dan dibersihkan lagi dengan cara centrifugasi pada 12,000 rpm selama 15 min. Supernatan yang terkumpul mengandung asam fulvat dan asam humat, dan kedua senyawa asam ini dipisahkan dengan mengasamkan supernatan tersebut dengan HCl 6M hingga pH 1,5. Fraksi yang mengendap adalah asam humat, sedangkan larutan yang tertinggal mengandung asam fulvat dan asam-asam organik lainnya. Asam humat dipisahkan dari supernatan dengan cara sentrifugasi. Pemurnian asam humat dilakukan tiga kali melalui pelarutan dalam larutan NaOH 0,1M dan pengendapan dalam larutan HCl pH 1,5 berulang serta pencucian dengan campuran HCl-HF encer. Selanjutnya hasil yang diperoleh dilarutkan kembali dalam larutan NaOH dan diencerkan serta dilewatkan kolom penukar kation Dowex 50-X8 dan kemudian dikeringkan dengan pembekuan (*freeze dried*).

Karakterisasi asam humat hasil isolasi

Sejumlah sample asam humat hasil isolasi dibuat dalam bentuk pellet dengan KBr. Pelet dibuat dengan penghalusan bersama 1 mg asam humat dengan 30 mg KBr kering dan diberi tekanan sekitar 1 menit dalam kondisi hampa. Sampel dalam bentuk pellet kemudian dikarakterisasi dengan spectrometer infra merah.

Kinetika adsorpsi Cr(III) dan Cd(II)

Percobaan dilakukan dalam suatu reaktor sistem *batch* dengan menggunakan Erlenmeyer dalam penangas air suhu $25 \pm 0,01$ °C dan prosedur sampling berurutan (sejumlah volume tertentu dari sample diambil secara periodik dalam waktu tertentu). Volume larutan dimana adsorpsi dilangsungkan adalah 200 mL. Konsentrasi awal Cr(III) dan Cd(II) ditentukan sebesar 4×10^{-4} M. Keasaman diatur pada pH 5 dan kekuatan ion diatur pada konsentrasi kalsium 1×10^{-3} M. Ke dalam setiap larutan, ditambahkan suspensi asam humat 150 mg/L dan selanjutnya diaduk terus-menerus. Pada waktu tertentu yang telah ditetapkan, sampel diambil 10 mL dengan *syringe* dan dipindahkan ke

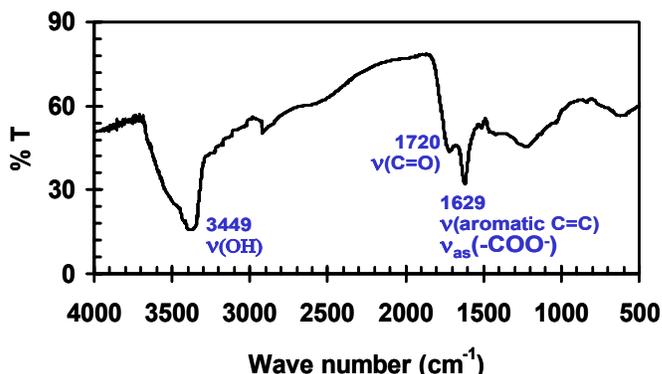
dalam gelas beker 30 mL dan segera disaring dengan kertas saring 0,45 μm . Konsentrasi Cr(III) dan Cd(II) dalam larutan yang telah disaring ditentukan dengan SSA. Konsentrasi kation logam yang diteliti yang ada di dalam larutan blanko dan sampel ditentukan pada kondisi yang persis sama. Selanjutnya konsentrasi ion logam yang terserap pada senyawa humat dihitung berdasarkan perbedaan antara konsentrasi awal dan konsentrasi sisa dalam larutan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi asam humat hasil ekstraksi

Hasil karakterisasi asam humat hasil isolasi dengan menggunakan peralatan spektroskopi FT-IR (Gambar 1) menunjukkan adanya vibrasi ulur –OH yang teridentifikasi pada angka gelombang 3436,9 cm^{-1} dan vibrasi ulur C-H alifatik yang teridentifikasi pada angka gelombang 2935,5 cm^{-1} . Sedangkan pita serapan yang muncul pada angka gelombang 1716,5 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur C=O dari gugus –COOH. Pita serapan pada angka gelombang 1624,0 cm^{-1} ditafsirkan sebagai C=C aromatik dan H terkonjugasi dari keton. Di samping itu, C=C aromatik ditunjukkan pula dengan munculnya pita serapan lemah pada angka gelombang 1541,0 cm^{-1} . Vibrasi ulur –OH dari –COOH dan C=O dari –COOH teridentifikasi pada angka gelombang 1230,5 cm^{-1} . Vibrasi ulur –OH dari –COOH diperkuat dengan munculnya pita serapan pada angka gelombang 2630,7 cm^{-1} .

Angka gelombang semua gugus fungsional tersebut di atas sesuai dengan data spektroskopi inframerah asam humat yang dikemukakan oleh Stevenson [2]. Data tersebut menunjukkan bahwa pita serapan utama asam humat muncul pada angka gelombang 3300 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur –OH. Pita serapan pada angka gelombang- angka gelombang semua gugus fungsional tersebut di atas sesuai dengan data spektroskopi inframerah asam humat yang dikemukakan oleh Stevenson [1].



Gambar 1 Spektra FT-IR asam humat ekstraksi

Data tersebut menunjukkan bahwa pita serapan utama asam humat muncul pada angka gelombang 3300 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur $-\text{OH}$. Pita serapan pada angka gelombang 2900 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur $-\text{C-H}$ alifatik, dan pita serapan pada angka gelombang di sekitar 1700 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur $-\text{C=O}$ dari $-\text{COOH}$. Sedangkan pita serapan yang muncul pada angka gelombang 1610 cm^{-1} menunjukkan $-\text{C=C}$ aromatik dan H terkonjugasi dari keton. Di samping itu, $-\text{C=C}$ aromatik ditunjukkan pula dengan munculnya pita serapan lemah pada angka gelombang di sekitar 1500 cm^{-1} . Selain itu, data spektra inframerah asam humat yang diperoleh dalam penelitian ini, juga sesuai dengan hasil karakterisasi asam humat yang telah dilakukan oleh Steveson dan Goh [9] yang menunjukkan bahwa karakteristik spektra serapan inframerah asam humat ditandai dengan munculnya pita serapan pada angka gelombang $3400, 2900, 1720, 1600,$ dan 1200 cm^{-1} . Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa hasil isolasi dan pemurnian yang dilakukan dalam penelitian ini menghasilkan asam humat dengan gugus-gugus fungsional sesuai dengan gugus-gugus fungsional asam humat hasil isolasi peneliti lain.

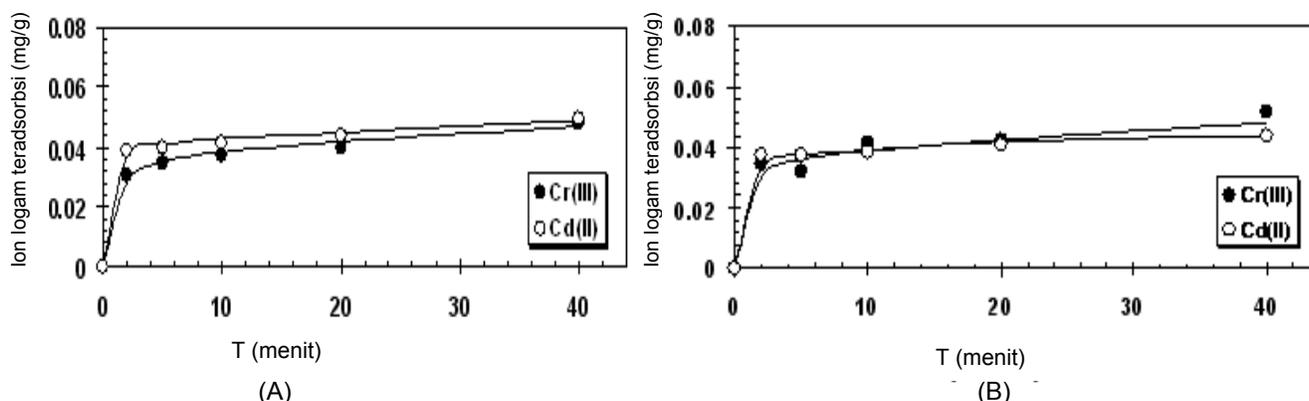
Berdasarkan hasil analisis spektra inframerah tersebut dapat dinyatakan bahwa asam humat yang berasal dari Sumatera Barat tersebut diduga didominasi oleh gugus $-\text{COOH}$ yang ditandai dengan puncak serapan yang sangat karakteristik pada spektra asam karboksilat yaitu munculnya puncak serapan pada angka gelombang di sekitar 3400 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur $-\text{OH}$ dari $-\text{COOH}$, dan karena puncak spektra inframerah tersebut dari asam humat yang telah diisolasi itu muncul bersama-sama dengan harga serapan $-\text{C=O}$ dari $-\text{COOH}$, maka adanya gugus karboksilat menjadi sangat meyakinkan.

Pola Adsorpsi

Pola adsorpsi kedua ion logam dalam kondisi adsorpsi kompetitif disajikan pada Gambar 2 (B). Dari gambar tersebut dapat dinyatakan bahwa afinitas asam humat terhadap Cr(III) dan terhadap Cd(II) relatif sama, yaitu terjadi peningkatan adsorpsi tajam di awal, dan setelah waktu adsorpsi 10 menit peningkatan adsorpsi menjadi tidak begitu signifikan dengan bertambahnya waktu. Hanya saja pada waktu adsorpsi yang lebih panjang, terlihat bahwa adsorpsi Cr(III) cenderung masih berlangsung sedangkan Cd(II) tidak.

Setiap 1 g asam humat selama 40 menit mampu mengadsorpsi Cr(III) dan Cd(II) masing-masing sebanyak sekitar $0,27\text{ mmol}$ dan $0,20\text{ mmol}$. Jika dibandingkan dengan kondisi adsorpsi non-kompetitif (masing-masing sebesar $0,33\text{ mmol}$) sebagaimana disajikan pada Gambar 2(A), maka terlihat adanya penurunan kemampuan adsorpsi sebesar $0,06\text{ mmol}$ untuk Cr(III) dan $0,13\text{ mmol}$ untuk Cd(II) . Hal ini mengindikasikan bahwa terjadi persaingan antara Cr(III) dan Cd(II) dalam memperebutkan sisi-sisi aktif pada asam humat. Dalam persaingan ini, meskipun keduanya cepat teradsorpsi pada menit-menit awal, namun setelah 10 menit Cr(II) terlihat memenangkan kompetisi, yaitu ditandai dengan masih berlangsungnya adsorpsi hingga menit ke 40, sedangkan Cd(II) terlihat adsorpsinya tidak meningkat lagi.

Dengan demikian diketemukan suatu fakta menarik yaitu dalam kondisi kompetitif kemampuan adsorpsi asam humat terhadap Cr(III) dan Cd(II) menurun dengan penurunan yang lebih besar terjadi pada Cd(II) . Penurunan jumlah kation teradsorpsi yang lebih besar untuk Cd(II) ini terjadi pula pada penurunan yang lebih besar pada konstanta laju dan keseimbangan adsorpsi.

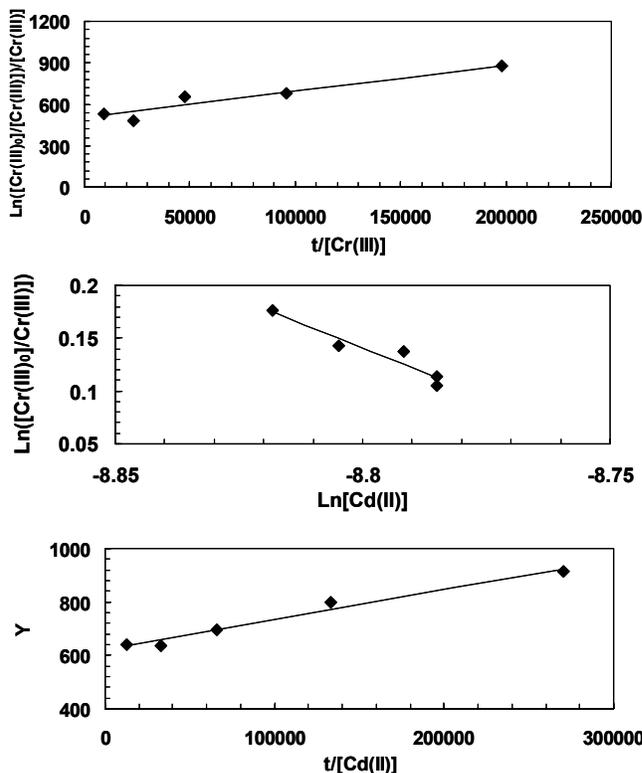


Gambar 2 (A) Pola adsorpsi Cr(III) dan Cd(II) dalam kondisi adsorpsi non-kompetitif [6] (B) Pola adsorpsi Cr(III) dan Cd(II) dalam kondisi adsorpsi kompetitif

Tabel 1 Parameter kinetika untuk adsorpsi Cr(III) dan Cd(II) pada kondisi kompetitif

Ion logam	Parameter kinetika		
	$k_1 \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (mol/L)}^{-1}$	$k_{1\{\text{Cr(III)}}}/k_{1\{\text{Cd(II)}}}^*$
Cr(III)	17,60	546	1,67
Cd(II)	11,03	602	

* ditentukan dari persamaan (4)



Keterangan:
$$Y = \frac{\ln\left(\frac{C_{Cd(II)} - C_{Cd(II)}}{C_{Cd(II)} - k_{1\{Cd(II)}} K_{Cr(III)} \frac{C_{Cr(III)}}{C_{Cd(II)}}}\right)}{k_{1\{Cr(III)}}}$$

Gambar 3 Kurva yang menyatakan kinetika adsorpsi Cr(III) dan Cd(II) dalam kondisi kompetitif

Pada pH 5 (di mana adsorpsi diberlangsungkan), hampir semua Cr(III) berada sebagai CrOH^{2+} sedangkan Cd(II) sebagai Cd(II) terhidrat. Dengan kondisi seperti ini, baik Cr maupun Cd keduanya mempunyai muatan bersih 2+, namun ukuran Cr menjadi signifikan bertambah besar dengan adanya ligan OH⁻ yang berikatan kovalen dengannya. Dengan semakin besarnya ukuran Cr(III) sebagai CrOH^{2+} inilah yang tampaknya membuat adsorpsinya pada asam humat melambat, sehingga di awal adsorpsi meskipun kecepatannya terlihat setara dengan kecepatan adsorpsi Cd(II) namun adsorpsi itu tetap

terus berlangsung sedangkan Cd(II) adsorpsinya segera berakhir pada menit ke 10. Dengan demikian, meskipun keberadaan ligan OH⁻ yang terikat secara kovalen pada Cr(III) memperlambat adsorpsi Cr(III) namun apabila diberikan waktu yang cukup, adsorpsi Cr(III) pada asam humat tetap lebih besar daripada adsorpsi Cd(II).

Kinetika Adsorpsi

Pada Gambar 2 (B) terlihat bahwa meskipun tidak begitu signifikan, Cr(III) lebih dominan teradsorpsi oleh asam humat daripada Cd(II). Oleh karena itu, dalam mengolah data kinetika adsorpsi, Cr(III) ditetapkan sebagai kation logam yang teradsorpsi dominan, sedangkan Cd(II) sebagai yang kurang teradsorpsi. Dengan demikian, rumusan dalam persamaan (2) diberlakukan bagi Cr(III) dan persamaan (3) diberlakukan bagi Cd(II), setelah terlebih dahulu menentukan harga $k_{1\{\text{Cr(III)}}}/k_{1\{\text{Cd(II)}}}$ berdasarkan persamaan (4).

Untuk Cr(III), plot antara $\ln(C_{A0}/C_A)/C_A$ melawan t/C_A (persamaan 2) menghasilkan hubungan linier ($R^2 = 0,977$) seperti disajikan pada Gambar 3 (a). Dari hubungan dalam Gambar 3 (a), diperoleh harga k_1 dan K untuk Cr(III) pada kondisi kompetitif masing-masing sebesar 17,60 menit⁻¹ dan 546 (mol/L)⁻¹ (Tabel 1). Apabila dibandingkan dengan kondisi ion tunggal yang dilaporkan oleh Santosa dan Muzakky [6], harga k_1 dan K untuk Cr(III) di atas tidak lebih kecil bahkan cenderung lebih besar, mengingat pada kondisi ion tunggal harga k_1 dan K untuk Cr(III) masing-masing adalah 16,82 menit⁻¹ dan 476 (mol/L)⁻¹.

Persamaan (3) yang digunakan untuk menentukan harga banding k_1 untuk Cr(III) relatif terhadap harga k_1 untuk Cd(II) (Gambar 3 (b)) menghasilkan hubungan linier ($R^2 = 0,949$) dan diperoleh harga banding $k_{1\{\text{Cr(III)}}}/k_{1\{\text{Cd(II)}}}$ sebesar 1,67 (Tabel 1) atau $k_{1\{\text{Cd(II)}}}/k_{1\{\text{Cr(III)}}}$ sebesar 0,599. Dengan memakai harga banding $k_{1\{\text{Cd(II)}}}/k_{1\{\text{Cr(III)}}}$ ini, maka plot

antara
$$\frac{\ln\left(\frac{C_{B_0}}{C_B}\right)}{C_B} - \frac{k_{1(B)}}{k_{1(A)}} K_A \frac{C_A}{C_B}$$
 sebagai sumbu tegak dan $\frac{t}{C_B}$ sebagai sumbu mendatar pada

persamaan (3) menghasilkan hubungan linier ($R^2 = 0,993$) sebagaimana tertampil dalam Gambar 3 (c). Dari hubungan yang terdapat dalam Gambar 3 (c), dapat ditentukan k_1 dan K untuk Cd(III) pada kondisi adsorpsi kompetitif, yaitu masing-masing sebesar $11,03 \text{ menit}^{-1}$ dan 602 (mol/L)^{-1} (Tabel 1).

Jika dibandingkan dengan harga k_1 dan K untuk Cd(II) pada kondisi adsorpsi ion tunggal yang dilaporkan oleh Santosa dan Muzakky [6], yaitu masing-masing sebesar $16,16 \text{ menit}^{-1}$ dan $1122 \text{ (mol/L)}^{-1}$, maka terlihat adanya penurunan k_1 sebesar 31,75 % dan K sebesar 46,35 % dari kondisi adsorpsi ion tunggal ke kondisi kompetitif. Hal seperti ini tidak terjadi pada Cr(III) yang merupakan kation yang lebih dominan teradsorpsi.

Untuk Cd(II), konstanta laju adsorpsinya pada kondisi kompetitif signifikan lebih kecil dibandingkan dengan konstanta lajunya pada kondisi adsorpsi ion tunggal, dan dengan demikian penurunan yang dialami oleh Cd(II) jelas lebih besar daripada yang dialami Cr(III).

Penurunan harga K hanya teramati untuk Cd(II), yaitu dari 1122 menjadi 602 (mol/L)^{-1} ; sedangkan untuk Cr(III) tidak terjadi penurunan dan bahkan cenderung mengalami kenaikan.

Penurunan k_1 dan K dari kondisi adsorpsi ion tunggal ke kondisi kompetitif ternyata hanya terjadi untuk kation logam yang kurang teradsorpsi, dan tidak terjadi pada kation logam yang teradsorpsi dominan. Jadi untuk kation logam yang lebih dominan teradsorpsi, baik laju adsorpsi maupun konstanta kesetimbangan adsorpsinya dapat dikatakan tidak terpengaruh oleh keberadaan kation logam lainnya, akan tetapi untuk kation yang tidak dominan teradsorpsi, keberadaan ion lain yang lebih dominan teradsorpsi akan menurunkan baik laju adsorpsi maupun konstanta keseimbangan adsorpsinya.

Meskipun Cr(III) tampak lebih dominan teradsorpsi oleh asam humat daripada Cd(II) (Gambar 2), namun K untuk Cr(III) lebih kecil daripada K untuk Cd(II) (Tabel 1). Hal ini sama dengan yang terjadi untuk kondisi adsorpsi ion tunggal sebagaimana dilaporkan oleh Santosa dan Muzakky [6]. Dengan demikian, alasan untuk harga K yang lebih kecil untuk Cr(III) yang terjadi pada kondisi adsorpsi kompetitif ini mungkin sama dengan alasan yang terjadi pada kondisi adsorpsi ion tunggal. Alasan ini adalah didasarkan atas asumsi bahwa Cr teradsorpsi sebagai CrOH^{2+} sedang Cd sebagai Cd(II), sehingga ukuran spesies yang teradsorpsi akan lebih besar Cr daripada Cd. Dengan demikian, interaksi yang terjadi antara sisi aktif asam humat dan Cr sebagai CrOH^{2+} berada dalam jarak yang lebih besar daripada yang terjadi antara sisi aktif tersebut dengan Cd(II). Jarak yang lebih besar ini akan

menghasilkan interaksi yang kurang efektif untuk Cr dan oleh karenanya Cr yang sudah teradsorpsi lebih mudah terdesorpsi kembali.

KESIMPULAN

1. Dalam kondisi adsorpsi kompetitif, adsorpsi Cr(III) dan Cd(II) pada asam humat memenuhi model kinetika adsorpsi order satu yang mencapai keseimbangan yang diusulkan dalam penelitian ini. Dengan model ini, diperoleh konstanta adsorpsi orde satu (k_1) dan konstanta keseimbangan adsorpsi (K) yang berharga positif sehingga lebih realistis dibanding model kinetika yang diusulkan oleh Jin *et al* [5].
2. Laju adsorpsi Cr(III) pada asam humat pada kondisi adsorpsi kompetitif lebih besar daripada Cd(II), namun dengan K yang lebih kecil. Hal ini mengindikasikan bahwa spesies Cr(III) yang teradsorpsi yang diduga berupa CrOH^{2+} mempunyai ukuran yang lebih besar daripada ukuran spesies Cd(II) teradsorpsi, sehingga interaksinya dengan sisi aktif asam humat berada dalam jarak yang lebih besar daripada yang terjadi antara sisi aktif tersebut dengan Cd(II). Jarak yang lebih besar tersebut berakibat kurang efektifnya interaksi yang terjadi, sehingga Cr yang sudah teradsorpsi lebih mudah terdesorpsi kembali.
3. Penurunan laju dan stabilitas adsorpsi terjadi pada Cd(II) dan tidak pada Cr(III). Hal ini menunjukkan bahwa kompetisi yang terjadi antara Cr(III) dan Cd(II) dalam memperebutkan sisi aktif pada asam humat dimenangkan oleh Cr(III).

DAFTAR PUSTAKA

1. Gaffney, J.S., Marley, N.A., and Clack, S.B., 1996, *Humic and Fulvic Acid : Isolation, Structure and Environmental Role*, American Chemical Society, Washington, DC.
2. Stevenson, F.J., 1994, *Humic Chemistry : Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley & Sons, Inc, New York.
3. Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.I., and MacCarthy, P., 1985 *Humic Substances in Soil, Sediment and Water : Geochemistry, Isolation, and Characterization*, John Wiley & Sons, New York.
4. Senesi, N., 1992, *Metal-Humic Substances Complexes in the Environment. Molecular and Mechanistic Aspects by Multiple Spectroscopic Approach*, In Biogeochemistry of Trace Metal (Ed. D.C. Adriano).

5. Jin, X., Bayley, G.W., Yu, S.Y. and Lynch, A.T., 1996, *Soil Sci.*, 161 (8), 509-520.
6. Santosa, S.J. dan Muzakky, 2002, *Kinetika Adsorpsi Logam Berat (Krom, Tembaga, dan Uranium) oleh Asam Humat dalam Tanah Gambut*, Laporan Penelitian Penelitian Dasar Tahun Anggaran 2002, Yogyakarta.
7. Schinitzer, M., 1986, *Pengikatan Bahan Humat Oleh Koloid Mineral Tanah*, (dalam Huang, P.M., dan Schinizer, M., 1986, *Interaksi Mineral Tanah dengan Organik Alami dan Mikrobia*, Terjemahan Goenadi, D.H., 1997), Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
8. Santosa, S.J., Narsito, and Sudiono, S., 2000, *Study on the Copper Interaction with Humic Substances, A Preliminary Investigation in Assessing the Fate of Copper in Aquatic Environment Enriching Humic Substances*, Research Report for the Project Grant 1999/2000 QUE Project, Chemistry Study Program, Gadjah Mada University, Yogyakarta.
9. Stevenson, F.J. and Goh, K.M., 1972, *Soil Sci.*, 113, 334-345.