

IMMOBILIZATION OF HUMIC ACID ON CHITOSAN BEADS BY PROTECTED CROSS-LINKING METHOD AND ITS APPLICATION AS SORBENT FOR Pb(II)

Imobilisasi Asam Humat pada Beads Kitosan dengan Metode Pengikatan-Silang Terproteksi dan Aplikasinya sebagai Adsorben Pb(II)

Radna Nurmasari*, Uripto Trisno Santoso, Dewi Umaningrum, and Taufiqur Rohman

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

Received December 4, 2009; Accepted January 22, 2010

ABSTRACT

Immobilization of humic acid (HA) on chitosan beads has been done using a protected cross-linking reaction method and the product was then utilized as sorbent for Pb(II). 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. Protected-HA was cross-linked with chitosan beads using glutaraldehyde in order to obtain sorbent insoluble both in aqueous acidic and basic solution. The result showed that the amount of immobilized HA on beads chitosan was 88.60% by weight. The adsorption capacity of the protected-sorbent beads for Pb(II) was 784 mg/g. As a comparison, the adsorption capacity of the non-protected sorbent beads for Pb(II) was only 142 mg/g.

Keywords: immobilization, adsorption, crosslinking, humic acid, chitosan

PENDAHULUAN

Pencemaran air oleh lingkungan berat merupakan permasalahan yang serius hingga saat ini [1-2] dan masih menjadi keprihatinan besar karena bersifat toksik dan dapat mengancam kehidupan manusia dan lingkungan [3]. Oleh karena itu, penghilangan logam-logam berat toksik secara efisien dengan teknologi yang sesuai sudah lama menjadi isu yang krusial. Di antara berbagai teknologi yang telah dikembangkan untuk mendekontaminasi pencemar pada lingkungan perairan (pertukaran ion, filtrasi, koagulasi dan adsorpsi), metode adsorpsi merupakan metode yang paling efektif [2]. Metode adsorpsi, terutama dengan menggunakan *low cost adsorbents* seperti material lempung, limbah pertanian, gambut, dan limbah pengolahan makanan dari laut (*seafood*), juga sangat cocok dengan kondisi negara berkembang karena lebih murah dan praktis [4].

Akhir-akhir ini telah disintesis adsorben berbahan dasar asam humat yang diimmobilisasi pada kitosan dengan metode pengikatan-silang terproteksi [5]. Adsorben ini memiliki kemampuan adsorpsi yang tinggi terhadap Pb(II), Cd(II) dan Cr(III), yakni berturut-turut sebesar 416,7 mg/g, 332,3 mg/g, 714,3 mg/g. Dengan meningkatkan tingkat deproteksi, kemampuan adsorpsinya ternyata dapat ditingkatkan lagi secara signifikan, yakni menjadi 976,9 mg/g, 604,4 mg/g dan 991,2 mg/g berturut-turut terhadap ion Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) [6]. Hasil penelitian tersebut juga menunjukkan bahwa laju adsorpsi Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) dipengaruhi oleh tahap difusi [5]. Berdasarkan hal ini maka dapat

diduga bahwa secara kinetika tahap difusi dalam proses adsorpsi ini termasuk tahap lambat. Jika tahap difusi ini dapat dipercepat, maka laju reaksi adsorpsi secara keseluruhan akan dapat ditingkatkan.

Sehubungan dengan adanya hambatan transfer massa, biasanya adsorben dibuat dalam bentuk partikel-partikel yang sangat kecil untuk meningkatkan luas permukaannya. Namun demikian, partikel-partikel berukuran kecil telah terbukti tidak sesuai untuk sistem kolom karena dapat mengakibatkan *column clogging* dan hambatan hidrodinamis. Kitosan dalam bentuk *gel beads* merupakan suatu upaya alternatif karena dalam bentuk ini dapat terjadi perbaikan sifat difusi dan hidrodinamis [7]. Oleh karenanya pengikatan-silang terproteksi asam humat pada kitosan *gel beads* dalam rangka meningkatkan kapasitas adsorpsinya menarik untuk dilakukan. Pada artikel ini dilaporkan hasil kajian imobilisasi asam humat pada *beads* kitosan dan aplikasinya sebagai adsorben Pb(II).

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian meliputi: asam humat hasil isolasi dari tanah gambut yang diambil dari Kecamatan Gambut kabupaten Banjar, Kalimantan Selatan, kitosan hasil modifikasi dari kitin yang diperoleh dari kulit udang dari pasar tradisional Banjarbaru, Kalimantan Selatan, akuades, akuabides, pH indikator universal, kertas saring

* Corresponding author.

Email address : radna_nurmasari@yahoo.co.id

Whatman No. 42. Semua reagen kimia yang digunakan berkualitas analitik. Larutan asam nitrat (HNO_3), asam klorida (HCl), asam florida (HF), asam asetat (CH_3COOH), glutaraldehida, natrium hidroksida (NaOH), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ merupakan produksi Merck (Jerman) sedangkan Na_2EDTA merupakan produksi AJAX .

Alat

Peralatan penunjang penelitian untuk isolasi asam humat, kitin, preparasi adsorben dan uji adsorpsi meliputi: alat gelas laboratorium, pengaduk magnetik, *hot plate* (Barnstead-SP46920), termometer, neraca analitik (OHAUS Galaxy 400), pH Meter (Cyberscan), dan oven (Carbolite). Spektrometer serapan atom (Avanta versi 2.02) digunakan untuk analisis konsentrasi $\text{Pb}(\text{II})$ dalam filtrat untuk penentuan kapasitas adsorpsi adsorben.

Prosedur Kerja

Isolasi asam humat dari tanah gambut dilakukan dengan berdasarkan metode isolasi asam humat yang direkomendasikan oleh *International Humic Substances Society* (IHSS) [8] dengan beberapa modifikasi [9]. Isolasi kitin dari cangkang udang dilakukan dengan menggunakan metode No dan Meyer [10], yakni melalui prosedur deproteinasi-demineralisasi-pencucian. Karakterisasi asam humat, kitosan dan produk pengikatan-silangnya telah dilaporkan pada artikel sebelumnya [11-13].

Pembuatan *beads* kitosan dilakukan dengan metode *inverse phase* yakni dengan menggumpalkan larutan kitosan secara spontan dalam larutan NaOH berlebih. Pembuatan *gel beads* kitosan dilakukan dengan menggunakan konsentrasi larutan kitosan yang

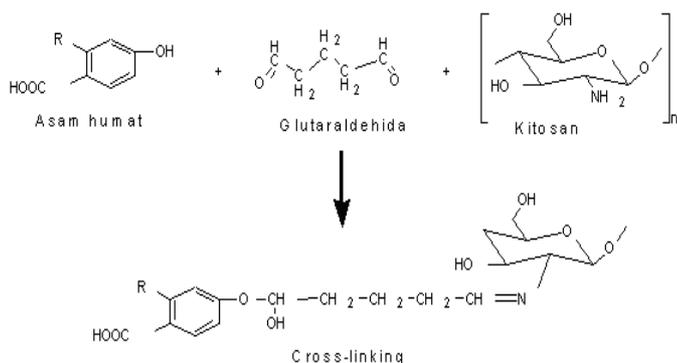
divariasi (% b/v): 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, dan 9. Prosedur pengikatan-silang terproteksi antara asam humat dan *beads* kitosan dengan metode proteksi dilakukan dengan cara mengadopsi prosedur pengikatan-silang asam humat pada *flake* (serbuk) kitosan, seperti pada penelitian terdahulu [1]. Konsentrasi glutaraldehida yang digunakan juga divariasi (% v/v): 0; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; dan 5. Sebagai pembanding, asam humat (tanpa proteksi) juga diimobilisasi ke *beads* kitosan untuk mengetahui pengaruh perlakuan proteksi terhadap kemampuan adsorpsi adsorben terhadap $\text{Pb}(\text{II})$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

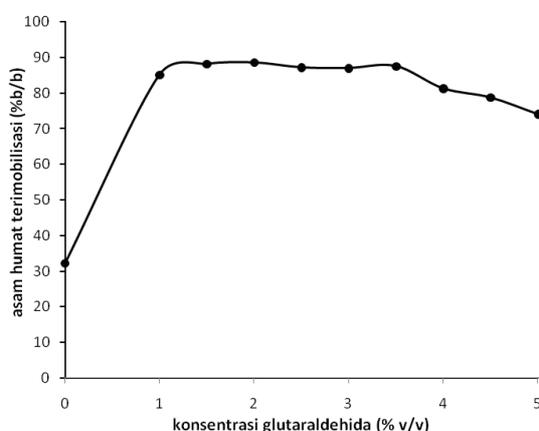
Pada dasarnya tujuan umum penelitian ini adalah membuat adsorben berbahan dasar asam humat-kitosan yang berbentuk *gel beads*. Pembuatan *gel beads* kitosan dilakukan dengan meneteskan larutan kitosan dengan konsentrasi 2-9% (b/v) ke dalam larutan NaOH 2 M menggunakan *syringe*. Penggunaan *syringe* pada pembuatan *gel beads* kitosan agar diperoleh hasil yang lebih baik. *Gel beads* yang diperoleh dibiarkan selama 24 jam agar *gel beads* kitosan lebih rigid (kaku). Ukuran *gel beads* kitosan diusahakan dalam ukuran kecil karena semakin kecil ukuran maka semakin besar luas permukaannya sehingga lebih besar kemampuannya sebagai adsorben. *Gel beads* kitosan kemudian dibiarkan dalam larutan NaOH selama 24 jam untuk pengerasan (*hardening*). *Gel beads* yang dihasilkan dicuci menggunakan akuades hingga didapatkan *gel beads* kitosan netral. Sebelum digunakan, *gel beads* kitosan netral disimpan dalam akuades karena pada saat diadsorpsikan dengan asam humat 1000 ppm dilakukan dalam keadaan *wet* (basah).

Tabel 1. Hasil pengamatan pembuatan *gel beads* kitosan konsentrasi 2%-9% (b/v)

Persentase kitosan dalam asam asetat 5% (b/v)	Hasil Pengamatan
2	<i>Gel beads</i> yang dihasilkan terlalu encer dan tidak berbentuk bulat
3	<i>Gel beads</i> lembek dan tidak bulat
4	Tidak terbentuk <i>gel beads</i> yang padat dan bulat
5	Terbentuk <i>gel beads</i> namun bersifat rapuh dan mudah hancur pada saat pencucian dengan akuades
6	Terbentuk <i>gel beads</i> namun bersifat rapuh dan mudah hancur pada saat pencucian dengan akuades
7	Terbentuk <i>gel beads</i> yang bersifat cukup keras namun pada saat dikontakkan dengan asam humat dengan pengocokan selama 2 jam <i>gel beads</i> menjadi pecah/hancur
8	Terbentuk <i>gel beads</i> yang cukup keras serta tidak mudah hancur pada saat pengocokan dan dikontakkan dengan asam humat
9	Terbentuk <i>gel beads</i> yang keras, tidak memiliki kemampuan mengembang, sehingga mengurangi kemampuan difusi adsorbat



Gambar 1. Reaksi pengikatan-silang antara asam humat-glutaraldehyda-kitosan



Gambar 2. Grafik hubungan konsentrasi glutaraldehyda (% v/v) dengan konsentrasi asam humat yang terimobilkan (% b/b)

Tabel 2. Kapasitas adsorpsi *gel beads* asam humat-kitosan terhadap Pb(II)

Adsorben <i>gel beads</i> asam humat-kitosan	Kapasitas adsorpsi terhadap Pb(II) (mg/g)
Tanpa proteksi	142
Proteksi dengan logam Pb(II)	784

Proses pengikatan silang *gel beads* asam humat-kitosan dilakukan dengan variasi konsentrasi glutaraldehyda 0; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5 dan 5% (v/v). Reaksi pengikatan-silang dapat terjadi karena salah satu ujung gugus aldehida glutaraldehyda dapat bereaksi dengan gugus alkohol asam humat dan ujung gugus aldehida yang lain dapat bereaksi dengan gugus amina kitosan. Reaksi pengikatan-silang antara asam humat dengan kitosan dengan agen pengikatan-silang glutaraldehyda dapat diilustrasikan pada Gambar 1.

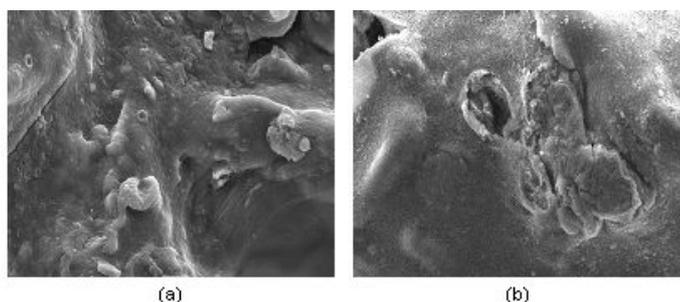
Selain reaksi pengikatan-silang antara molekul asam humat dengan molekul kitosan, juga dimungkinkan terjadi reaksi pengikatan-silang antarmolekul kitosan dan/atau reaksi pengikatan-silang antarmolekul asam humat. Reaksi pengikatan-silang antarmolekul kitosan yang terjadi juga akan menguntungkan ditinjau dari

aspek aplikasi karena pengikatan-silang antarmolekul kitosan dapat meningkatkan stabilitas kitosan. Kitosan hasil reaksi pengikatan-silang lebih stabil (tidak larut) dalam larutan asam asetat encer, HCl encer maupun larutan Na_2EDTA 0,1 M [14]. Reaksi pengikatan-silang antarmolekul asam humat juga menguntungkan jika ditinjau dari aspek aplikasinya sebagai adsorben karena kestabilan asam humat setelah pengikatan-silang lebih besar daripada asam humat tanpa pengikatan-silang [15]. Dengan demikian reaksi pengikatan-silang antara molekul asam humat dengan kitosan kemungkinan juga akan diikuti oleh reaksi pengikatan-silang antarmolekul asam humat atau antarmolekul kitosan tetapi secara praktis hal ini tidak mengganggu.

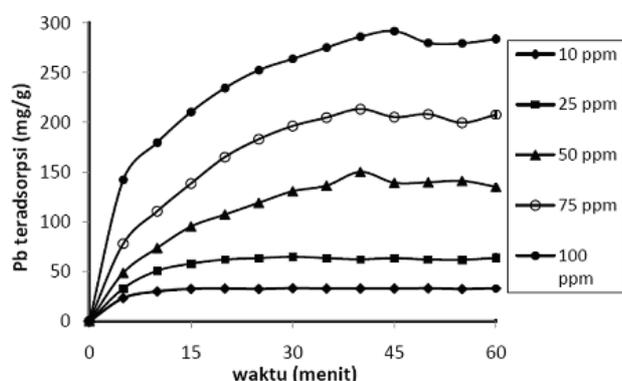
Filtrat hasil adsorpsi asam humat pada *gel beads* kitosan hasil pengikatan silang ditambahkan larutan standar asam humat dan kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 400 nm (metode standar adisi). Gambar 2 memperlihatkan hubungan antara konsentrasi glutaraldehyda (% v/v) dengan banyaknya asam humat yang terimobilkan pada *gel beads* kitosan (% b/b) (b/b).

Gambar 2 menunjukkan bahwa tanpa penambahan glutaraldehyda sebagai agen pengikat-silang konsentrasi asam humat yang terimobilkan pada *gel beads* kitosan lebih sedikit dibandingkan dengan penambahan glutaraldehyda dengan variasi konsentrasi yang lainnya. Konsentrasi asam humat yang terimobilkan menjadi lebih sedikit hal ini disebabkan dengan penambahan glutaraldehyda dapat mengurangi asam humat yang mudah larut pada medium netral hingga basa. Kelarutan asam humat pada pH medium ≥ 5 hampir 100% [15]. Penggunaan glutaraldehyda sebagai agen pengikat-silang pada asam humat tidak akan mengurangi jumlah gugus karboksilatnya sehingga tidak mengurangi situs aktif yang akan digunakan dalam mengikat logam. Gambar 2 juga menunjukkan bahwa tingkat asam humat yang terimobilisasi relatif sama pada konsentrasi glutaraldehyda 1-3,5%, sehingga dapat dinyatakan bahwa konsentrasi glutaraldehyda yang optimum adalah 2% (v/v).

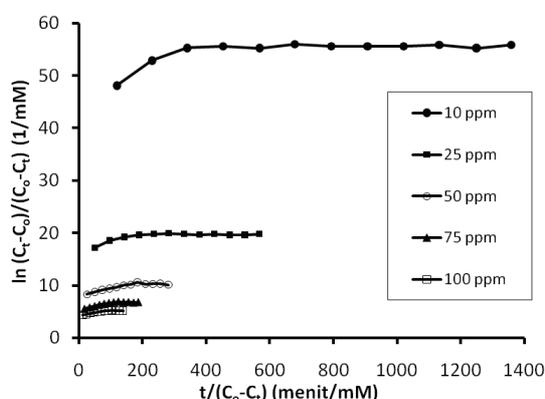
Proteksi situs aktif asam humat dilakukan dengan menggunakan logam Pb(II) dengan konsentrasi 1.000 ppm yang direaksikan dengan asam humat sebelum dilakukan reaksi pengikatan-silang. Proteksi ini bertujuan untuk melindungi gugus $-\text{COOH}$ yang merupakan situs aktif yang dominan dalam asam humat. Setelah dilakukan reaksi pengikatan-silang, selanjutnya Pb(II) dideproteksi dari adsorben dengan menggunakan larutan Na_2EDTA 0,05 M sebanyak 3 kali. Kapasitas adsorpsi *gel beads* adsorben asam humat-kitosan dengan dan tanpa proteksi situs aktif disajikan pada Tabel 2.



Gambar 3. Hasil foto analisis *gel beads* asam humat-kitosan dengan SEM (a) Kontrol (tanpa penambahan glutaraldehida); (b) dengan glutaraldehida 2%.



Gambar 4. Kurva hubungan Pb(II) teradsorpsi dengan waktu reaksi pada berbagai konsentrasi awal



Gambar 5. Kurva hubungan $\{\ln (C_0/C_t)\}/(C_0-C_t)$ versus $t/(C_0-C_t)$ untuk adsorpsi Pb(II) oleh adsorben pada konsentrasi awal Pb(II) 10 hingga 100 ppm

Tabel 2 menunjukkan bahwa produk adsorben *gel beads* asam humat-kitosan dengan pengikatan-silang terproteksi mempunyai kapasitas adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan kapasitas adsorpsi adsorben tanpa pengikatan-silang

Untuk mengetahui morfologi adsorben dan kemungkinan persebaran porinya, adsorben telah dikarakterisasi menggunakan analisis foto SEM. Hasil foto analisis SEM pada *gel beads* asam humat-kitosan

dengan dan tanpa penambahan glutaraldehida dapat dilihat pada Gambar 3:

Gambar 3 menunjukkan bahwa berdasarkan hasil foto SEM tidak dapat diketahui dengan jelas pori-pori *gel beads* asam humat-kitosan serta persebaran porinya baik dengan maupun tanpa penambahan glutaraldehida. Hal ini dikarenakan *gel beads* asam humat-kitosan mengalami deformasi struktur ketika dikeringkan.

Untuk mengetahui pengaruh bentuk adsorben, berbentuk *beads* (manik-manik) atau berbentuk *flakes* (serbuk), terhadap laju adsorpsi Pb(II) maka dilakukan kajian kinetika adsorpsi Pb(II) pada adsorben. Kinetika reaksi adsorpsi Pb(II) dilakukan dengan cara melakukan percobaan adsorpsi Pb(II) dengan konsentrasi awal 10, 25, 50, 75, dan 100 ppm dengan waktu reaksi 5 hingga 60 menit. Jumlah ion Pb(II) yang teradsorpsi pada berbagai konsentrasi awal pada waktu reaksi hingga 60 menit disajikan pada Gambar 4. Gambar 4 menunjukkan bahwa waktu reaksi hingga 60 menit ini sudah cukup untuk mencapai waktu kesetimbangan untuk konsentrasi awal Pb(II) 10 ppm hingga 100 ppm.

Kinetika reaksi adsorpsi Pb(II) oleh adsorben dipelajari dengan menggunakan persamaan kinetika Langmuir-Hinshelwood [16], kinetika reaksi adsorpsi pseudo-orde pertama Lagergren (1898) [17], dan kinetika reaksi adsorpsi pseudo-orde kedua McKay & Ho [18], seperti yang ditunjukkan pada persamaan (1), (2) dan (3), (berurutan).

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Dengan k_1 adalah konstanta laju adsorpsi, k_0 adalah konstanta kesetimbangan, C_0 adalah konsentrasi awal ion logam, C_t adalah konsentrasi ion logam yang tersisa setelah adsorpsi selama waktu t , q_e adalah banyaknya ion yang teradsorpsi pada saat kesetimbangan, dan q_t adalah banyaknya ion yang teradsorpsi pada saat t . Untuk persamaan (1), konstanta laju adsorpsi dapat ditentukan dari nilai *slope* kurva linier $\{\ln (C_0/C_t)\}/(C_0-C_t)$ versus $t/(C_0-C_t)$. Hasil interpolasi data adsorpsi Pb(II) dalam hubungan $\{\ln (C_0/C_t)\}/(C_0-C_t)$ versus $t/(C_0-C_t)$ disajikan pada Gambar 5.

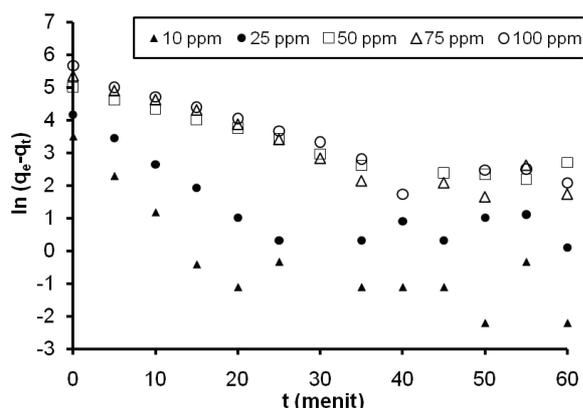
Gambar 5 menunjukkan bahwa hubungan $\{\ln (C_0/C_t)\}/(C_0-C_t)$ versus $t/(C_0-C_t)$ untuk adsorpsi Pb(II) oleh adsorben cenderung tidak linear terutama pada konsentrasi awal Pb(II) lebih kecil. Untuk memastikan

Tabel 3. Nilai koefisien korelasi, slope, konstanta laju k_1 , intersep dan konstanta laju k_0 hubungan $\{\ln(C_0/C_t)\}/(C_0-C_t)$ versus $t/(C_0-C_t)$ adsorpsi Pb(II) pada berbagai konsentrasi awal Pb(II)

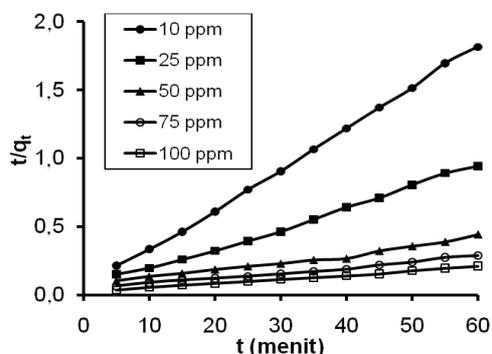
C_0 (ppm)	R	slope	k_1	intersep	k_0
10	0,6210039	0,0034192	0,0034192	52221,9241	52221,9241
25	0,6640034	0,0034192	0,0030783	18443,2519	18443,2519
50	0,8697968	0,0074835	0,0074835	8613,6134	18443,2519
75	0,8743180	0,0069854	0,0069854	5770,1503	5770,1503
100	0,8991077	0,8991077	0,0063069	4461,9419	4461,9419

Tabel 4. Nilai koefisien korelasi, slope dan konstanta laju reaksi adsorpsi Pb(II) berdasarkan hubungan $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

konsentrasi awal Pb(II) (ppm)	parameter		
	r	slope	k_1
10	-0,8203033	-0,0700103	0,07001026
25	-0,8007252	-0,0524235	0,05242350
50	-0,9435729	-0,0454846	0,04548461
75	-0,9388822	-0,0600397	0,06003973
100	-0,9367210	-0,0593306	0,05933064



Gambar 6. Kurva hubungan $\ln(q_e - q_t)$ versus t untuk adsorpsi Pb(II) oleh adsorben pada konsentrasi awal Pb(II) 10 hingga 100 ppm



Gambar 7. Kurva hubungan t/q_t versus t/q_e untuk adsorpsi Pb(II) oleh adsorben pada konsentrasi awal Pb(II) 10 hingga 100 ppm

ini perlu dilakukan analisis nilai koefisien korelasi $\{\ln(C_0/C_t)\}/(C_0-C_t)$ versus $t/(C_0-C_t)$. Data $\{\ln(C_0/C_t)\}/(C_0-C_t)$ versus $t/(C_0-C_t)$, koefisien korelasi, nilai slope, dan intersepnya disajikan pada Tabel 3.

Berdasarkan nilai koefisien korelasi hubungan $\{\ln(C_0/C_t)\}/(C_0-C_t)$ versus $t/(C_0-C_t)$ untuk masing-masing konsentrasi awal Pb(II) (Tabel 3) maka dapat dinyatakan bahwa data adsorpsi Pb(II) ini tidak mengikuti kinetika reaksi adsorpsi persamaan Langmuir-Hinshelwood. Nilai konstanta laju reaksi k_1 yang tidak sama pada konsentrasi awal Pb(II) yang berbeda menunjukkan bahwa reaksi ini tidak benar-benar reaksi orde pertama. Pernyataan ini diperkuat oleh nilai konstanta kesetimbangan k_0 yang berbeda untuk konsentrasi awal Pb(II) yang berbeda.

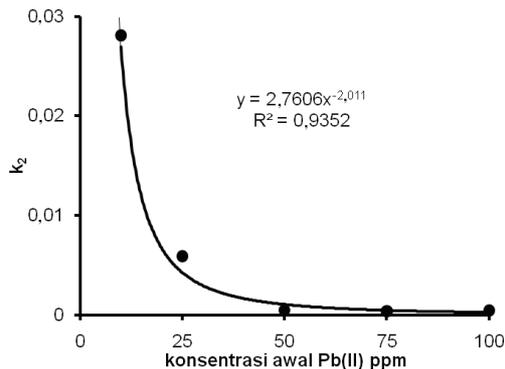
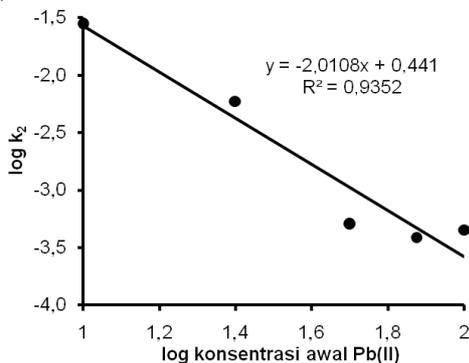
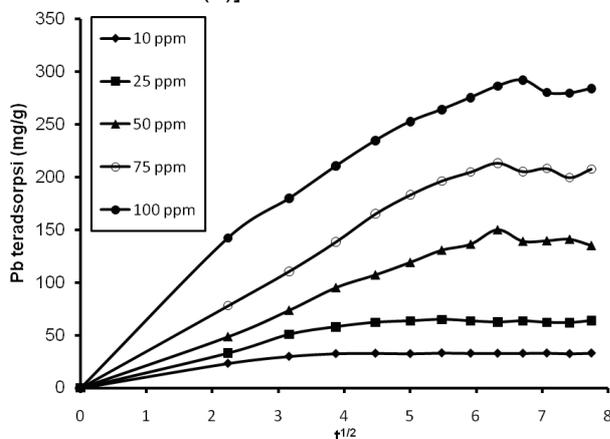
Hasil interpolasi data adsorpsi Pb(II) dalam hubungan $\ln(q_e - q_t)$ versus t (dari persamaan) disajikan pada Gambar 6, sedangkan nilai slope, intersep dan koefisien korelasi disajikan pada Tabel 4. Berdasarkan pola grafik pada Gambar 6 dan nilai koefisien korelasi (r) pada Tabel 4 maka dapat dinyatakan bahwa data adsorpsi Pb(II) ini juga tidak mengikuti kinetika reaksi adsorpsi pseudo-orde pertama Lagergren. Oleh karenanya data adsorpsi Pb(II) ini juga perlu diuji lagi untuk persamaan hubungan kinetika reaksi pseudo-orde dua McKay & Ho, yakni dengan membuat plot hubungan t/q_t versus t/q_e , yang hasilnya disajikan pada Gambar 7.

Gambar 7 menunjukkan bahwa grafik hubungan t/q_t versus t untuk adsorpsi Pb(II) oleh adsorben pada konsentrasi awal Pb(II) 10 hingga 100 ppm cenderung linear. Ini menunjukkan bahwa data adsorpsi Pb(II) oleh adsorben sangat sesuai dengan kinetika reaksi adsorpsi pseudo-orde kedua. Nilai koefisien korelasi (r), slope, intersep dan k_2 hubungan t/q_t versus t dapat dilihat pada Tabel 5.

Berdasarkan pola grafik pada Gambar 7 dan nilai koefisien korelasi (r) pada Tabel 5 maka dapat dinyatakan bahwa data adsorpsi Pb(II) ini sangat sesuai dengan model kinetika reaksi adsorpsi pseudo-orde kedua McKay & Ho dengan nilai $r > 0,99$ pada konsentrasi awal 10 hingga 100 ppm. Ini berarti bahwa reaksi adsorpsi Pb(II) oleh adsorben ini mengikuti

Tabel 5. Nilai koefisien korelasi, slope, intersep dan konstanta laju reaksi adsorpsi Pb(II) berdasarkan hubungan t/q_t versus t .

konsentrasi awal Pb(II) (ppm)	parameter			
	r	slope	intersep	k_1
10	0,999517	0,029754	0,031505	0,028100
25	0,997529	0,015057	0,038204	0,005934
50	0,990153	0,005813	0,065800	0,000513
75	0,993090	0,004001	0,041225	0,000388
100	0,997726	0,003103	0,021397	0,000450

**Gambar 8.** Kurva hubungan k_2 versus konsentrasi awal Pb(II)**Gambar 9.** Kurva hubungan $\log k_2$ versus \log [konsentrasi awal Pb(II)]**Gambar 10.** Kurva hubungan Pb(II) teradsorpsi versus $t^{1/2}$

kinetika reaksi adsorpsi pseudo-orde kedua. Selain itu, jika diperhatikan lebih lanjut, Tabel 5 juga menunjukkan bahwa nilai konstanta laju reaksinya cenderung semakin kecil dengan semakin besarnya konsentrasi awal Pb(II). Gambar 8 merupakan plot hubungan antara nilai k_2 dengan konsentrasi awal Pb(II).

Gambar 8 menunjukkan bahwa pengaruh konsentrasi awal Pb(II) terhadap nilai konstanta laju reaksi adsorpsi Pb(II) oleh adsorben dapat dinyatakan sebagai hubungan persamaan pangkat (*power equation*) dengan nilai $R^2 = 0,9352$. Ini menggambarkan bahwa hubungan logaritmis dari nilai k_2 dan konsentrasi awal Pb(II) adalah linear (dengan nilai koefisien korelasi $r = -0,9671$), seperti yang disajikan pada Gambar 9.

Karena konstanta laju reaksi ini sangat berhubungan erat dengan konsentrasi awal Pb(II), maka sangat menarik untuk mencoba menerapkan data adsorpsi pada suatu model difusi intrapartikel. Laju awal difusi intrapartikel ditentukan dengan linearisasi kurva $q_t = f(t^{1/2})$. Jika plot berbentuk multilinear maka dimungkinkan telah terjadi dua atau lebih tahap adsorpsi. Plot hubungan q_t versus $t^{1/2}$ pada konsentrasi awal 10 hingga 100 ppm disajikan pada Gambar 10.

Gambar 10 menunjukkan bahwa plot hubungan Pb(II) teradsorpsi versus $t^{1/2}$ cenderung multilinear. Berdasarkan plot hubungan Pb(II) teradsorpsi versus $t^{1/2}$ pada Gambar 10 dan pola hubungan konstanta laju adsorpsi Pb(II) pada berbagai konsentrasi awal Pb(II) pada Gambar 8 maka dapat dinyatakan bahwa adsorpsi Pb(II) oleh adsorben melibatkan beberapa tahap adsorpsi. Ini berarti bahwa sebelum tahap adsorpsi fisika ataupun kimia, reaksi adsorpsi ini sangat dipengaruhi oleh tahap difusi. Ini juga dapat menjelaskan mengapa konstanta laju reaksi juga dipengaruhi oleh konsentrasi awal Pb(II). Semakin besar konsentrasi awal maka akan semakin berjejal ion-ion Pb(II) yang akan berdifusi dan ini dapat mengakibatkan laju difusi akan menurun sehingga semakin besar konsentrasi awal Pb(II) akan semakin kecil laju reaksi adsorpsinya.

Sehubungan hipotesis dalam penelitian ini, seperti yang telah diuraikan pada sesi pendahuluan artikel ini, maka sangat perlu untuk membandingkan

Tabel 6. Perbandingan konstanta laju (pseudo orde dua) reaksi adsorpsi Pb(II) pada adsorben *beads* dan *flakes* pada berbagai konsentrasi awal Pb(II).

Konsentrasi awal Pb(II) (mg/L)	Pb(II) teradsorpsi (mg/g)	
	<i>beads</i>	<i>flakes</i>
10	0,028100	0,018525
25	0,005934	0,003338
50	0,000513	0,000350
75	0,000388	0,000268
100	0,000450	0,000307

laju adsorpsi Pb(II) pada adsorben ini dengan laju adsorpsi Pb(II) pada adsorben serupa dalam bentuk *flakes* (serbuk). Kajian penelitian kinetika adsorpsi Pb(II) pada adsorben yang serupa tetapi dalam *flakes* pada saat ini sedang dilaporkan pada jurnal yang sama [19]. Perbandingan konstanta laju adsorpsi Pb(II) pada adsorben dalam bentuk *gel beads* dan bentuk *flakes* disajikan pada Tabel 6.

Tabel 6 menunjukkan bahwa laju adsorpsi Pb(II) pada adsorben hasil produk pengikatan-silang terproteksi AH-kitosan dalam bentuk *gel beads* ini lebih besar daripada laju reaksi adsorpsi logam tersebut pada adsorben hasil pengikatan-silang terproteksi AH-kitosan dalam bentuk *flakes*. Hasil ini dapat menjawab hipotesis penelitian bahwa laju adsorpsi pada adsorben berbentuk *gel beads* lebih besar daripada laju adsorpsi pada adsorben dalam bentuk *flakes*. Hasil uji kinetika adsorpsi sejalan dengan pendapat peneliti sebelumnya bahwa adsorpsi pada adsorben berbentuk *gel beads* memiliki hambatan hidrodinamis yang lebih kecil daripada adsorpsi pada adsorben berbentuk *flakes* [7]. Hasil uji kinetika ini juga sesuai dengan hasil uji pada model difusi (Gambar 10) yang menunjukkan bahwa adsorpsi Pb(II) pada adsorben dipengaruhi oleh tahap difusi.

KESIMPULAN

Penambahan konsentrasi glutaraldehida dapat meningkatkan konsentrasi asam humat (%) yang terimobilkan pada *gel beads* asam humat-kitosan dan optimum pada konsentrasi glutaraldehida 2% (v/v) dengan konsentrasi asam humat yang terimobilkan sebesar 88,60% (b/b). Penggunaan metode proteksi pada produk pengikatan-silang *gel beads* asam humat-kitosan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi terhadap ion Pb(II). Karakterisasi *gel beads* asam humat-kitosan menggunakan foto SEM tidak dapat menunjukkan keberadaan pori-pori ataupun persebarannya. Laju adsorpsi Pb(II) pada adsorben produk pengikatan-silang terproteksi asam humat-kitosan dalam bentuk *gel beads* lebih tinggi daripada laju

adsorpsi Pb(II) pada adsorben produk pengikatan-silang terproteksi asam humat-kitosan dalam bentuk *flakes*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih atas kepada DIPA Universitas Lambung Mangkurat Tahun Anggaran 2009 yang telah mendanai penelitian ini sesuai dengan Surat Perjanjian Program Penelitian Hibah Bersaing Universitas Lambung Mangkurat Tahun Anggaran 2009 Nomor : 088/H8/KU/2009 tanggal 21 April 2009.

DAFTAR PUSTAKA

- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., and Cloirec, P.L., 2002, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 9, 2067-2073.
- Li, F., Du, P., Chen, W., and Zhang, S., 2007, *Anal. Chim. Acta*, 585, 2, 211-218.
- Namasivayam, C. and Yamuna, R.T., 1995, *Bioresour. Technol.*, 52, 2, 125-131.
- Williams, C.J., Aderhold, D., and Edyvean, R.G.J., 1998, *Water Res.*, 32, 1, 216-224.
- Santoso, U.T., Irawati, U., Umaningrum, D., and Nurmasari, R., 2008, *Indo. J. Chem.*, 8, 2, 177-183.
- Santoso, U.T., Irawati, U., Umaningrum, D., Nurmasari, R., Santosa, S.J., Siswanta, D., and Rusdiarso, B., 2009, *Proceeding of International Seminar on Sains and Technology*, 706-712.
- Guibal, E., 2004, *Sep. Sci. Technol.*, 38, 1, 43-74.
- Tarchitzky, J., Chen, Y., and Banin, A., 1993, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 367-372.
- Santoso, U.T. and Herdiansyah, 2004, *Indo. J. Chem.*, 4, 1, 12-25.
- No, H.K. and Meyer, S.P., 1989, *J. Agric. Food Chem.*, 37, 3, 580-583.
- 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, Banjarbaru.
- 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 November 2007.
- 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 November 2007.
14. Ngah, W.S.W and Fatinathan, S., 2006, *Colloids Surf., A*, 277, 1-3, 214-222.
 15. Alimin., Narsito, Santosa, S.J., and Noegrohati, S., 2005, *Jurnal ILMU DASAR*, 6, 1, 1-6.
 16. Jin, X., Bailey, G.W., Yu, Y.S., dan Lynch, A.T., 1996, *Soil Sci.*, 161, 8, 509-520.
 17. Azizian, S., 2004, *J. Colloid Interface Sci.*, 276, 1, 47-52.
 18. McKay, G. and Ho, Y.S., 1999, *Process Biochem.*, 34, 5, 451-465.
 19. Umaningrum, D., Santoso, U.T., Nurmasari, R., and Yunus, R., 2010, Kinetika Adsorpsi Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) pada Adsorben Produk Pengikatan-Silang Terproteksi Asam Humat/Kitosan, *Indo. J. Chem.* (Article in Press).