

## PENGARUH PENGASAMAN PADA SPESIASI CU(II) DALAM SISTEM ASAM HUMAT-AIR

Sri Sunarsih<sup>1</sup>, Sri Juari Santosa<sup>2</sup>, Mudasir<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Teknik Lingkungan, Institut Sains & Teknologi AKPRIND Yogyakarta  
<sup>2,3</sup> Jurusan Kimia, Universitas Gadjah Mada Yogyakarta.

Masuk: 15 Maret 2013, revisi masuk: 6 Juni 2013, diterima: 13 Juli 2013

### ABSTRACT

*The influences of acidify and humic acid (HA) weight on Cu(II) speciation in humic acid-water system has been studied. The HA was extracted from peatsoil in Siantan, Pontianak, West Kalimantan. The Cu(II) solution was made from Cu(SO)<sub>4</sub>.5 H<sub>2</sub>O crystal of E.Merck for analytical grade. The acidify effect test carried out with 50 mL of Cu(II) solution in 100 ppm concentration then varied their pH level at 4, 5, 6, 7 and 8. To each solution added with 30 mg of HA, be interacted in 1 hour, and then settled in 24 hour to be equilibrium. The same procedure were done to prepare the solutions for determining the effect of HA weight on Cu(II) speciation. The weight of HA varied at 20, 40, 60, 80 and 120 mg with pH solution 5,0. The concentration of total Cu and hydrated Cu(II) were determined using Atomic Absorption Spectrophotometer and Ionic Selective Electrode (ISE), respectively. Based on measurement of total Cu and hydrated Cu known that if the initial pH of solution higher, the absorption of Cu to HA became higher too. The fraction that was not absorbed distributed as hydrated Cu and Cu-AH complex that their concentration was in equilibrium at pH value of 5,0. The result of pH measurement at the equilibrium, the value of K<sub>sp</sub> Cu(OH)<sub>2</sub> and calculation of OH<sup>-</sup> indicated that there were no deposition of Cu(OH)<sub>2</sub> formed. The measurement also indicated that if the more weight of HA applied on the interaction, the absorption to Cu became higher. The fraction that was not adsorbed increasingly as Cu-AH complex.*

*Keywords: acidify, humic acid, speciation, humic acid water*

### INTISARI

Telah dilakukan uji pengaruh pengasaman dan berat asam humat terhadap spesiasi tembaga(II) dalam sistem asam humat-air. Asam humat diperoleh dari ekstraksi tanah gambut yang berasal dari Siantan, Pontianak, Kalimantan Barat, dan larutan tembaga dibuat dari kristal Cu(SO)<sub>4</sub>.5 H<sub>2</sub>O dari E.Merck .berkualitas analitis. Uji pengaruh pengasaman terhadap spesiasi tembaga(II) dalam sistem AH-air dilakukan dengan menambahkan 30 mg asam humat (AH) ke dalam 50 mL larutan Cu(II) konsentrasi 100 ppm yang divariasikan pH awalnya pada 4, 5, 6, 7 dan 8, kemudian diinteraksikan selama 1 jam dan dibiarkan berkesetimbangan selama 24 jam. Cara yang sama dilakukan untuk uji pengaruh AH terhadap spesiasi tembaga(II), dengan variasi berat dari 20, 40, 60, 80 dan 120 mg dan pH larutan diatur sebesar 5,0. Untuk mengamati besarnya spesies Cu(II) yang terhidrat dilakukan pengukuran dengan elektroda selektif ion (ESI) merk Metrohm dan untuk mengukur Cu(II) total yang masih tinggal di larutan digunakan spektrofotometer serapan atom (SSA) merek Perkin Elmer model 3110. Selisih antara Cu(II) total dengan Cu(II) terhidrat adalah fraksi Cu yang membentuk kompleks dengan asam humat (Cu-AH). Berdasar pengamatan pengaruh pengasaman spesies Cu(II) dalam sistem asam humat-air, maka semakin tinggi pH awal untuk interaksi, fraksi logam yang teradsorpsi makin besar. Cu(II) yang tak teradsorpsi oleh AH terdistribusi sebagai Cu-terhidrat dan senyawa kompleks Cu-AH. Kedua spesies ini konsentrasinya hampir berimbang pada pH awal interaksi 5,0. Dari data pengukuran pH kesetimbangan, nilai K<sub>sp</sub> Cu(OH)<sub>2</sub> dan hasil perhitungan konsentrasi OH<sup>-</sup>, maka dapat

dipastikan tidak ada Cu(II) yang mengendap sebagai Cu(OH)<sub>2</sub>. Sedangkan pengaruh AH terhadap spesiasi Cu(II) menunjukkan bahwa semakin besar berat AH, Cu yang teradsorpsi juga semakin banyak, sementara yang masih terdapat dalam larutan makin banyak yang berbentuk sebagai kompleks Cu-AH dan spesies Cu terhidrat makin sedikit.

Kata kunci: pengasaman, asam humat, spesiasi, tembaga

## PENDAHULUAN

Toksisitas, bioavailabilitas, bioakumulasi, mobilitas dan kemampuan spesies kimia untuk dapat terdegradasi secara biologis bergantung pada macam spesies kimianya. Penelitian spesiasi menjadi menarik bagi kimiawan yang mempelajari toksikologi dan penanganan kimia air alam; bagi ahli biologi menyangkut pengaruh spesies kimia pada binatang dan tumbuhan dan bagi ahli geokimia untuk investigasi kemungkinan transport unsur dalam lingkungan (Mota and Goncalves, 1996).

Spesiasi adalah proses untuk memperoleh bukti tentang bentuk atom atau molekul pada suatu analit termasuk kombinasi molekul secara spesifik dari suatu unsur dan perbedaan keadaan oksidasi atom-atomnya. Definisi ini dapat mencakup senyawa organik maupun anorganik. Spesiasi juga diperdebatkan apakah termasuk proses untuk mendapatkan unsur yang ditentukan, misal berdasar kemampuan untuk terlindi dari matriks kompleks seperti tanah atau sedimen (Caroli, 1996).

Interpretasi spesiasi diperlukan untuk menetapkan bentuk unsur kimia yang memiliki potensi merugikan lebih besar pada organisme maupun ekosistem, dan untuk mengklarifikasi spesies unsur esensial mana yang *bioavailable*. Atau dengan kata lain pada logam *trace* spesiasi diperlukan untuk mengetahui fraksi yang larut dalam air yang penting bagi nutrisi tanaman dan mengetahui bentuk kation yang bersifat toksik bagi tanaman. Kedua aspek ini memiliki peran krusial untuk mengembangkan kimia bioanorganik yang menunjang perawatan dan kesejahteraan manusia (Caroli, 1996 dan Stevenson, 1994).

Bahan yang terhumifikasi dikenal sebagai senyawa humat, merupakan makromolekul yang strukturnya sangat

rumit, berwarna kuning sampai hitam, bersifat asam dan merupakan polimer organik yang heterogen. Senyawa ini memiliki gugus hidrofobik dan hidrofilik bermuatan, merupakan polielektrolit yang tahan panas, dengan rentang berat molekul yang luas (Lorenzo et al, 2002).

Senyawa humat berasal dari sisa tanaman dan hewan melalui proses mikrobial dari dekomposisi plankton dan organisme laut. Senyawa ini dapat berada dalam lingkungan tanah dan perairan sebagai materi utama karbon organik. Dalam sistem perairan, senyawa humat mencakup 60-80% karbon organik terlarut; dan di lautan persentasenya dapat lebih kecil (Lorenzo et al, 2002). Konsentrasi senyawa humat di perairan mencapai 2 - 40 mg/L, di dalam tanah mencapai 60-70% zat organik tanah (Jones and Bryan, 1998).

Berdasar berat molekul dan kompleksitasnya, senyawa humat dapat dibagi menjadi 3 fraksi: humin (fraksi tidak larut), asam humat (yang mengendap pada pH asam), dan asam fulvat (fraksi yang larut) (Mota and Goncalves, 1996; Aster et al, 1997; Plavsic and Cosovic, 1999).

Interaksi material humat dengan ion logam sudah banyak dikaji, baik pada permukaan maupun dalam larutan. Juga dikaji konstanta stabilitas senyawa kompleks material humat dengan sejumlah ion logam (Plavsic and Cosovic, 1999).

Kapasitas senyawa humat mengikat ion logam hampir sama dengan jumlah gugus fungsional asam, terutama -COOH (Stevenson, 1985). Menurut Aster et al (1997) kapasitas kompleksnya terhadap ion logam 0,5 -1,5 mmol logam berat per gram senyawa humat. Faktor lain yang mempengaruhi kapasitas pengikatan logam meliputi pH, kekuatan ion, berat molekul (Mr) dan banyaknya gugus fungsional lain. Pada setiap nilai pH dan kekuatan ion, jumlah kation

trivalen yang terikat lebih besar dibanding kation divalen. Kation divalen yang terikat kompleks koordinasi kuat (misal Cu) akan terikat lebih besar dibanding kation yang terikat secara lemah, misalnya Ca dan Mg (Stevenson, 1985).

Besarnya kelarutan kompleks kation polivalen dengan asam humat dan fulvat, bergantung pada derajat kejenuhan (banyaknya humat yang jenuh dengan ion logam), pH, serapan kompleks pada mineral (misalnya lempung) dan biodegradasi. Pada nilai pH tertentu, sejumlah kation trivalen dan divalen, efektif mengendapkan senyawa humat dari larutannya yang sangat encer, sedang kation monovalen hanya efektif pada konsentrasi yang relatif tinggi (Stevenson, 1985).

Asam humat tersebar hampir di semua lingkungan perairan dan tanah. Pembentukan senyawa kompleks humat-logam mempengaruhi mobilitas, transport, segregasi, availabilitas logam berat dan pengendapan logam *trace* di tanah, sedimen, batuan sedimen dan berbagai endapan biogenik. Beberapa logam terikat pada kompleks humat yang tak larut. Asam humat berperan penting dalam pelapukan batuan dan mineral secara kimia. Dalam ekosistem hutan, asam humat mengimobilisasi Pb dan Cd dengan kompleksasi di dasar hutan (Stevenson, 1985; Aster et al, 1997; dan Stevenson, 1994). Kemampuan humat membentuk kompleks inilah yang sangat mempengaruhi sifat toksik tidaknya polutan logam di lingkungan perairan dan tanah (mempengaruhi *bioavailabilitas*).

Beberapa senyawa organik dapat diadsorpsi asam humat meliputi senyawa non ionik seperti benzena, halobenzena, hidrokarbon terklorinasi seperti tetra dan trikloroetilen, PCBs, senyawa nitrogen seperti anilin dan urea, pestisida dan herbisida, asam amino seperti glisin, asam aspartat, alanin, serin dan asam glutamat (Sanjay et al, 1999 dan Mota and Goncalves, 1996). Sifat asam humat yang dapat berinteraksi dan mengadsorpsi senyawa-senyawa ionik maupun non ionik, menyebabkan senyawa tersebut banyak dimanfaatkan sebagai adsorben polutan, bahkan sering

dengan diimbangkan (impregnasi) pada bahan lain seperti kitin dan silika gel.

Kemampuan asam humat mengikat logam, membentuk kompleks yang tinggi serta mengadsorpsi senyawa-senyawa non ionik menyebabkannya secara langsung maupun tidak, dapat mempengaruhi pertumbuhan tanaman. Secara langsung dengan memperbaiki kesuburan tanah dengan mengubah kondisi fisik, kimia, dan biologi tanah. Secara tidak langsung dengan merangsang pertumbuhan tanaman melalui pengaruhnya terhadap metabolisme serta proses-proses fisiologi dalam tanaman (Tan, 1998). Asam humat juga mempengaruhi beberapa reaksi fotokimia.

Tembaga merupakan unsur esensial bagi organisme (baik tumbuhan maupun hewan), terdapat dalam banyak metabolisme enzimatik yang melibatkan reaksi redoks. Namun Cu sangat toksik terhadap berbagai organisme jika konsentrasinya di lingkungan berlebihan terutama dalam sistem perairan. Selain Hg dan Ag, Cu adalah satu logam paling toksik terhadap fitoplankton laut, larva bivalve, larva ekinoderm dan larva krustacea (Lorenzo et al, 2002; Lu and Johnson, 1997; dan Plavsic and Cosovic, 1999).

Tembaga yang mencemari lingkungan dapat berasal dari limbah industri dan pelapukan mineral, yang dapat berubah menjadi tak bermuatan dan merupakan polutan yang serius jika mencapai level toksik (Lu and Johnson, 1997). Morel dalam Lorenzo et al (2002) mengemukakan bahwa *bioavailabilitas* logam terlarut bersesuaian dengan aktivitas ion bebasnya. Ini sesuai dengan yang dikemukakan Lu and Johnson (1997) bahwa beberapa efek racun Cu diakibatkan oleh ion logam bebas. Srna dalam Caroli (1996) dan Mota and Goncalves (1996), juga memperlihatkan hubungan aktivitas Cu(II) dalam air laut dengan efek toksik Cu terhadap fitoplankton dan organisme yang lebih tinggi.

Tahap pertama masuknya logam ke organisme meliputi transport kation menembus membran plasma. Karena sifat hidrofobiknya, lipid membran

merupakan penghalang untuk difusi ion secara sederhana. Transport logam biasanya diasumsikan dimediasi oleh protein trans membran dengan gugus pengompleks yang mengikat logam (Lorenzo et al, 2002).

Karena *bioavailabilitas* dan toksisitas logam terhadap organisme hidup dalam sistem perairan bergantung pada spesiasi logam tersebut, maka spesiasi ion Cu(II) pada setiap konsentrasi mempunyai pengaruh bermakna pada peran serta ion logam ini dalam proses biokimia, transportnya di lingkungan dan akumulasinya pada sedimen dan tanah (Lorenzo et al, 2002 dan Lu and Johnson, 1997).

Tembaga dapat membentuk kompleks stabil dengan ligan organik yang ada dalam air. Seperti logam lain, interaksi Cu dengan permukaan di perairan (materi koloid tersuspensi), sedimen dan biota (bakteri, sel fitoplankton) juga dimediasi oleh keberadaan molekul-molekul organik pada permukaan, terutama yang dominan adalah senyawa humat (Plavsic and Cosovic, 1999). Kapasitas senyawa humat mengikat ion Cu berkisar 48 - 160 mg Cu per gram asam humat. Dengan asumsi kandungan karbon asam humat sebesar 56% , satu atom Cu akan diikat oleh 20 -60 atom karbon dalam kompleks yang jenuh. Menurut Lees dalam Stevenson (1985) satu atom Cu dapat mengikat 60 atom C dalam asam humat gambut.

Kompleksasi asam humat dengan Cu(II) penting karena pembentukan kompleks Cu-humat yang larut dalam air akan menekan hidrolisis ion Cu(II) dan menyebabkan pH turun akibat proses pertukaran proton dari ligan (asam humat) dengan ion logam. Kompleksasi mengurangi toksisitas Cu(II) karena menyebabkan penurunan asupan ion Cu(II) ke dalam tumbuhan khususnya pada pH rendah. Beberapa kajian memperlihatkan bahwa kompleksasi Cu(II) bergantung pada pH dan konsentrasi senyawa humat. Juga terlihat bahwa Cu lebih larut dan lebih mudah bergerak pada air yang mengandung humat, dan merupakan faktor penting pada transport Cu(II) di lingkungan

perairan (Lu and Johnson, 1997). Adanya asam humat akan menaikkan kelarutan dan menghambat adsorpsi Cu pada partikulat lempung. Atau sebaliknya, pada beberapa kasus, keberadaan asam humat justru akan menambah total toksisitas sistem karena menghalangi pengendapan, serta menahan logam tetap berada dalam larutan (Jones and Bryan, 1998).

Meskipun Lakatos (1977) dalam Stevenson (1985) mengatakan bahwa Cu(II) terikat oleh asam humat dengan atom donor N dan 2 gugus karboksilat, namun McBride (1978) dalam Stevenson (1985) mengatakan hanya donor oksigen (COO<sup>-</sup>) yang terlibat dan hanya membentuk ikatan tunggal. Manunza et al, dalam Xia (1997) menunjukkan bahwa meskipun gugus fenolik berperan penting dalam ikatan logam, Cu memperlihatkan afinitas yang lebih besar pada gugus karboksilat.

#### **METODE**

Dalam penelitian ini digunakan asam humat yang diisolasi dari tanah gambut yang berasal dari Siantan, Pontianak, Kalimantan Barat, merupakan daerah yang tidak dipakai untuk aktivitas pertanian dan jauh dari pemukiman.

Bahan kimia yang dipakai berkualitas analitik, produksi E. Merck meliputi kristal NaOH, HCl pekat, KOH, HNO<sub>3</sub>, kristal CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, akuades dan akuabides.

Alat-alat yang digunakan terdiri atas pH meter Hanna Instrumen model 8013 beserta larutan buffer standar pH 4,01 dan 7,01, spektrofotometer serapan atom (SSA) merek Perkin Elmer model 3110, elektroda selektif ion (ESI) merk Metrohm beserta elektroda Cu, seperangkat alat gelas, alat pengaduk magnetik merek Simadzu, neraca analitis dan kertas saring Whatman 42.

#### **Pengaruh pengasaman pada spesiasi Cu(II) dalam sistem asam humat-air**

Dibuat sederet larutan Cu(II) 100 ppm dengan volume 50 mL dan pHnya diatur pada harga 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 dan 8,0 dengan HNO<sub>3</sub> dan atau NaOH 0,1 M. Ke dalam larutan ini masing-masing ditambahkan 30 mg asam humat dan

diinteraksikan selama 1 jam. Sistem dibiarkan selama 24 jam agar berkesetimbangan, kemudian disaring dengan kertas Whatman 42. Filtratnya sebagian diencerkan 20 kali untuk diukur Cu totalnya dengan metode SSA. Sebagian yang lain diamati konsentrasi Cu(II) terhidratnya dengan metode ESI. Selisih dari 2 pengukuran tersebut menunjukkan konsentrasi kompleks Cu-asam humat (Cu-AH).

#### Pengaruh asam humat pada spesiasi Cu(II) dalam sistem asam humat-air

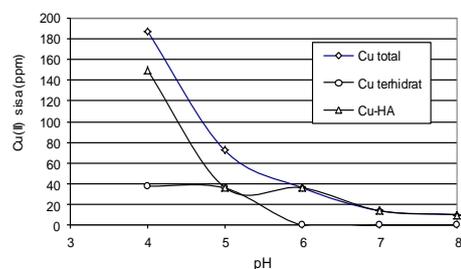
Dibuat sederet larutan Cu(II) 100 ppm dengan volume 50 mL diatur pHnya 5,0 (pH yang menghasilkan Cu(II) terhidrat dan Cu-AH berimbang), kemudian ditambah asam humat secara bervariasi mulai dari 20, 40, 60, 80, 100 dan 120 mg. Larutan dikocok selama 60 menit, dibiarkan selama 24 jam agar berkesetimbangan, kemudian disaring dengan kertas Whatman 42. Filtratnya sebagian diencerkan 20 kali untuk diukur Cu totalnya dengan metode SSA. Sebagian yang lain diamati konsentrasi Cu(II) terhidratnya dengan metode ESI. Selisih dari dua pengukuran tersebut menunjukkan konsentrasi kompleks Cu-AH.

#### PEMBAHASAN

Pada Pengaruh pengasaman pada spesiasi Cu(II) dalam Sistem Humat-Air, maka banyaknya proton di dalam larutan secara langsung akan mempengaruhi interaksi asam humat dengan logam. Sesuai prinsip kesetimbangan, maka pada konsentrasi  $H^+$  yang tinggi, akan menyebabkan proton pada gugus asam cenderung tidak terlepas. Konsentrasi  $H^+$  yang tinggi ini menyebabkan permukaan asam humat dipenuhi muatan-muatan positif sehingga terjadi tolak-menolak antara muatan positif permukaan asam humat dengan muatan positif ion logam. Konsentrasi  $H^+$  yang tinggi juga akan menyebabkan terjadinya ikatan hidrogen antar molekul asam humat sehingga gugus-gugus fungsional terikat lebih kuat dan sulit tergantikan dengan ion logam. Jika pH tinggi (konsentrasi  $H^+$  rendah), gugus-gugus fungsional akan

terdeprotonasi sehingga lebih mudah mengadsorpsi ion logam.

Hasil pengamatan pengaruh pengasaman terhadap spesiasi Cu(II) dalam sistem asam humat-air dapat diamati pada gambar 1. Gambar 1 tersebut menunjukkan bahwa sisa Cu total (yang tak teradsorpsi) makin kecil sejalan dengan bertambahnya pH awal interaksi. Hal ini menunjukkan bahwa makin tinggi pH awal untuk interaksi logam dengan asam humat, fraksi yang teradsorpsi makin besar, dan membuktikan bahwa makin tinggi pH awal, maka gugus-gugus fungsi pada AH makin terdeprotonasi dan makin mudah mengadsorpsi logam.



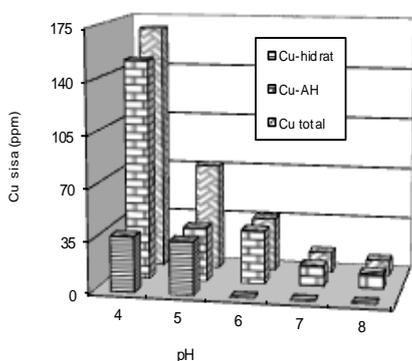
Gambar 1. Pengaruh pengasaman terhadap spesiasi Cu(II) dalam sistem asam humat –air.

Fraksi yang berada dalam larutan terdistribusi sebagai Cu(II) terhidrat dan kompleks Cu-AH. Keduanya menunjukkan nilai yang makin berkurang dengan kenaikan pH awal, namun penurunan ini lebih tajam pada spesies Cu-AH.

Dari pengamatan keasaman sistem yang sudah berkesetimbangan (Tabel 1) tampak bahwa nilai pH cenderung turun apabila dibandingkan dengan pH awal. Penurunan pH cukup tajam terjadi pada larutan yang mempunyai pH awal 4,0 dan 5,0. Menurut Lu and Johnson (1997), penurunan pH ini disebabkan proses kompleksasi Cu(II) atau pertukaran Cu(II) dengan proton pada asam humat sehingga konsentrasi  $H^+$  dalam larutan bertambah. Fakta tersebut menunjukkan bahwa Cu(II) kemungkinan besar terikat pada gugus karboksilat AH. Pendapat ini sejalan dengan yang dilaporkan oleh Xia et al(1997).

Tabel 1. Pengukuran pH larutan pada awal interaksi dan setelah kesetimbangan.

pH awal	pH kst
4,00	2,90
5,00	2,94
6,00	4,21
7,00	6,51
8,00	6,81

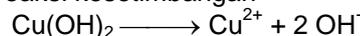


Gambar 2. Perbandingan konsentrasi Cu(II) hidrat : Cu-AH : Cu-total

Adanya kompleksasi oleh fraksi humat terlarut juga akan menekan reaksi hidrolisis Cu(II). Ini terlihat pada data pengamatan perbandingan konsentrasi Cu(II) terhidrat terhadap Cu total yang cenderung turun pada rentang pH pengamatan. Pada pH awal yang cukup tinggi, Cu(II) yang tersisa dalam larutan relatif sedikit dan cenderung membentuk kompleks. Adanya kompleks Cu-AH ini akan sangat menekan pembentukan Cu(II) terhidrat, sehingga konsentrasinya mendekati nol seperti terlihat pada Gambar 3.

Gambar 3 juga memperlihatkan bahwa spesies Cu-AH dan Cu(II) terhidrat yang terbentuk hampir berimbang pada larutan dengan pH awal 5,0. Kondisi ini menguntungkan apabila akan digunakan untuk mengamati perilaku adsorpsi kedua spesies pada permukaan suatu adsorben lain.

Di dalam larutan juga dapat terjadi reaksi kesetimbangan



$K_{SP} \text{ Cu(OH)}_2 = 2,6 \times 10^{-19}$  (Ebing and Wrighton, 1987).

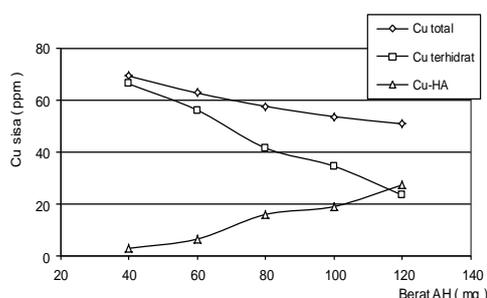
Pada awal interaksi, konsentrasi Cu terhidrat 100 ppm atau  $1,573 \times 10^{-3}$  M, sehingga endapan Cu(OH)<sub>2</sub> secara teoritis mulai terbentuk jika  $[\text{OH}^-] = 1,285 \times 10^{-8}$ . Nilai ini terlampaui pada pH awal sistem 7,0 dan 8,0. Dengan demikian dapat diduga bahwa pada kondisi tersebut berkurangnya konsentrasi Cu total bukan hanya disebabkan adsorpsi asam humat, tapi bersamaan dengan pembentukan endapan Cu(OH)<sub>2</sub>.

Dengan adanya asam humat, pH larutan Cu(II) berubah dari pH awalnya. Apabila pH setelah kesetimbangan ini diperhitungkan, maka konsentrasi OH<sup>-</sup> dalam larutan Cu(II) menjadi seperti tersaji dalam Tabel 2.

Dalam Tabel 2 terlihat bahwa untuk sistem yang mengandung AH, [OH<sup>-</sup>] pada kesetimbangan lebih kecil dibanding [OH<sup>-</sup>] yang diperlukan untuk terbentuknya endapan Cu(OH)<sub>2</sub>. Artinya, pada kondisi tersebut tidak ada endapan Cu(OH)<sub>2</sub>. Endapan yang terbentuk di awal (ketika asam humat belum ditambahkan) tentunya larut kembali oleh adanya H<sup>+</sup> dari hasil ionisasi asam humat. Jadi penurunan Cu(II) terhidrat pada pH awal yang makin besar bukan disebabkan peran serta pembentukan endapan; melainkan teradsorpsi asam humat. Pada Proses Pengaruh asam humat pada spesiasi Cu(II) dalam sistem asam humat-air, dari hasil percobaan di yang dilihat pada Tabel 2 terlihat bahwa pH awal untuk sistem yang dapat menghasilkan Cu-AH dan Cu(II) terhidrat pada konsentrasi yang kurang lebih sama adalah 5,0. Untuk itu, selanjutnya diamati pengaruh asam humat terhadap spesiasi Cu(II) dengan memvariasi berat AH yang ditambahkan pada kondisi pH=5,0.

Hasil pengamatan pH kesetimbangan menunjukkan bahwa pH menurun dengan makin besarnya asam humat yang ditambahkan. Ini konsisten dengan pendapat Lu and Johnson (1997) bahwa pertukaran proton oleh Cu(II)

akan menambah konsentrasi  $H^+$ . Makin banyak asam humat (situs pertukaran kation) yang ditambahkan,  $H^+$  yang lepas dari asam humat makin banyak pula.



Gambar 3. Pengaruh variasi berat asam humat terhadap spesiasi Cu(II).

Pengaruh variasi berat asam humat terhadap spesiasi Cu(II) terlihat pada Gambar 3. Dalam gambar tersebut tampak bahwa semakin banyak asam humat yang ditambahkan, Cu total yang ada dalam larutan makin menurun. Hal ini membuktikan bahwa Cu yang teradsorpsi oleh asam humat semakin banyak pula. Juga terlihat bahwa pada penambahan asam humat seberat 40 mg, konsentrasi Cu total dan Cu terhidrat

hampir sama. Fakta ini menunjukkan bahwa hampir semua Cu dalam sistem berbentuk sebagai Cu terhidrat, sedangkan yang membentuk kompleks dengan asam humat sangat kecil. Sejalan dengan makin banyaknya asam humat, spesies kompleks Cu-AH makin bertambah dan Cu terhidrat makin berkurang. Bahkan pada penambahan AH sebanyak 120 mg kedua spesies ini hampir berimbang.

Untuk melihat kemungkinan pembentukan endapan  $Cu(OH)_2$ , dapat dilihat dari fakta berikut: pada pH 5,0; maka  $[OH^-] = 1 \times 10^{-9}$  M,  $[Cu(II)]$  100 ppm atau  $1,573 \times 10^{-3}$  M. KSP  $Cu(OH)_2 = 2,6 \times 10^{-19}$ . Jadi pada awal interaksi, endapan  $Cu(OH)_2$  akan mulai terbentuk jika  $[OH^-] = 1,285 \times 10^{-8}$  M. Karena  $[OH^-]$  yang diperlukan untuk terjadi pengendapan tidak tercapai, endapan  $Cu(OH)_2$  tidak terbentuk pada kondisi sistem. Apalagi setelah ditambahkan asam humat,  $[OH^-]$  makin kecil. Ini berarti penurunan konsentrasi Cu total pada larutan hasil interaksi benar-benar hanya disebabkan oleh adsorpsi Cu pada asam humat padat.

Tabel 2 Perbandingan  $[OH^-]$  kesetimbangan dan pembentuk endapan (mol/L)

pH kst	pOH kestimb	$[OH^-]$ kestimb	$[Cu(II)]$	$[OH^-]$ endapan
2,90	11,10	$7,94 \times 10^{-12}$	$5,9 \times 10^{-4}$	$2,09 \times 10^{-8}$
2,94	11,06	$8,71 \times 10^{-12}$	$5,6 \times 10^{-4}$	$2,15 \times 10^{-8}$
4,21	9,79	$1,62 \times 10^{-10}$	$7,4 \times 10^{-7}$	$5,94 \times 10^{-7}$
6,51	7,49	$3,24 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-8}$	$3,14 \times 10^{-7}$
6,81	7,19	$6,46 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-8}$	$3,81 \times 10^{-6}$

### KESIMPULAN

Dari uji pengaruh pengasaman terhadap spesies Cu(II) dalam sistem asam humat-air, maka semakin tinggi pH awal untuk interaksi, fraksi logam yang teradsorpsi semakin besar, karena gugus-gugus fungsi pada AH makin terdeprotonasi dan makin mudah mengadsorpsi logam.

Dalam sistem asam humat-air, Cu(II) yang tak teradsorpsi oleh AH terdistribusi sebagai Cu-terhidrat dan senyawa kompleks Cu-AH. Kedua

spesies ini konsentrasinya hampir berimbang pada pH awal interaksi 5,0.

Dari data pengukuran pH kesetimbangan, nilai Ksp  $Cu(OH)_2$  dan hasil perhitungan konsentrasi  $OH^-$ , maka dapat dipastikan bahwa berkurangnya konsentrasi Cu total dalam larutan benar-benar karena teradsorpsi oleh AH dan tidak terbentuk endapan  $Cu(OH)_2$ . Dari uji pengaruh AH terhadap spesiasi Cu(II), maka dapat dilihat bahwa semakin besar berat AH, Cu yang teradsorpsi juga semakin banyak, sementara yang masih

terdapat dalam larutan semakin banyak yang berbentuk sebagai kompleks Cu-AH dan Cu terhidrat semakin sedikit.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Aster, B., Bohlen, A. and Burba, P., 1997, Determination of Metal and Their Species in Aquatic Humic Substances by Using Total-Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry, *Spect. chim. Act. Part B*, 52 : 1009 -1018.
- Caroli, S., 1996, Chemical Speciation: A Decade of Progress, *Element Speciation in Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Singapore,
- Ebing, D.D. and Wrightton, M.S., 1987, General Chemistry, p 650, 2<sup>nd</sup> Edition, Hughton Mifflin Company, Boston,
- Jones, M.N. dan Bryan, N.D., 1998, Colloidal Propertis of Humic Substances, *Adv. Colloidal Interfaces Sci*, 78 : 1- 48
- Lorenzo, J.I., Nieto, O. dan Beiras, R., 2002, Effect of Humic Acid on Speciation and Toxicity of Copper to *Paracentrotus lividus* larvae in Seawater, *Aquatic Toxicol.*, 58: 27 - 41
- Lu, X.Q., and Johnson, W.D., 1997, The Reactions of Aquatic Humic Substances with Copper(II) ions: an ESR Study of Complexation, *Sci. Total Environ.*, 203: 199 - 207.
- Mota, A.M. and Goncalves, L.S., 1996, Direct Methods of Speciation of Heavy Metal in Natural Waters, *Element Speciation in Bioinorganic Chemistry* (Caroli, S), John Wiley & Sons, Inc., Singapore.
- Plavsic, M., and Cosovic, B., 1999, Voltametric Study of the Role of Organic Acids on Sorption of Cd and Cu Ions by Alumina Particles, *Colloids Surf. A* ,151: 189 - 200
- Sanjay, H.G., Fataftah, A.K., Walia, D.S. and Srivastava, K.V., 1999., Humasorb CS<sup>TM</sup> : A Humic Acid-Based Adsorbent to Remove Organic and Inorganic Contaminants, in *Understanding Humic Substances : Advanced methods, Properties and Applications*, (E.A. Ghabbour and G. Davies) Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp 241
- Stevenson, F.J., 1985, Geochemistry of Soil Humic Substances, in *Humic Substances in Soil, Sedimen, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization* (G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P McCharthy Eds) John Wiley & Sons, New York, pp 35 -40.
- Stevenson, F.J., 1994, *Humic Chemistry : Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley & Sons Ltd, Toronto, pp 381-388.
- Tan, K.H., 1998, Dasar-dasar Kimia Tanah, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Xia, K., Bleam W. and Helmke P.A., 1997, Studies of Nature of Binding Sites of First Row Transition Elements Bound to Aquatic and Soil Humic Substances using X-ray Absorption Spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol 61, No11.