

Received : Sep 28<sup>th</sup>, 2021

Accepted : Des 10<sup>th</sup>, 2021

Web Published ; Feb 28<sup>th</sup>, 2022

## The Study of pH and Ionic Strength on Ni(II) and Pb(II) sorption using Humic Acid-Urea Formaldehyde (AHUF)

Meidita Kemala Sari<sup>a\*</sup>, Bambang Rusdiarso<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Mahasiswa Program Magister, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada. Sekip Utara, PO BOX BLS 21, Yogyakarta 55281

<sup>b</sup> Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada  
Sekip Utara, PO BOX BLS 21, Yogyakarta 55281

\*Email: meiditaks@gmail.com

### ABSTRACT

*The study of pH and ionic strength on Pb(II) and Ni(II) sorption with AHUF adsorbent has been investigated. The AHUF was synthesized from humic acid (AH) with urea-formaldehyde (UF) and characterization by FTIR, SEM-EDX, total acidity content, and pH zero point charge (pH<sub>pzc</sub>). The study of pH and ionic strength using the batch system. The formation of AHUF was identified based on; decreases in total acidity (349.30 cmol/kg), emerging peaks at 3351, 1258, and 1049 cm<sup>-1</sup> by FTIR, and increases of N atoms 21.06% by EDX. The results indicate the adsorption of Pb(II) and Ni(II) are strongly dependent on pH and ionic strength at pH < 6. The AHUF have a pH<sub>pzc</sub> value is 4.82 with optimum sorption on pH 5. The variations of NaCl to adsorption Pb(II) and Ni(II) caused a decrease in the value of ionic activity from 0.999 M – 0.309 M, the amount of adsorbed will decreased.*

**Keywords:** AHUF, Adsorption, pH, Ionic Strength, Pb(II), Ni(II)

### I. Pendahuluan

Penanganan limbah logam berat pada lingkungan perairan menjadi perhatian utama dalam pemurnian air. Limbah Pb(II) dan Ni(II) ditemukan pada perairan akibat pembuangan oli bekas dan cemaran industri yang tidak dikelola dengan baik. Pengolahan limbah logam berat Pb dan Ni menjadi perhatian utama karena keberadaannya semakin banyak. Berbagai metode telah dilaporkan untuk mengurangi limbah logam berat seperti resin penukar ion<sup>1</sup>, filtrasi<sup>1</sup>, elektrolisis<sup>2</sup>, membran pemisah<sup>3</sup>, fotokatalis<sup>4</sup>, dan adsorpsi<sup>2</sup>. Pada metode adsorpsi terjadi interaksi antara ion logam dengan gugus fungsi pada

permukaan adsorben membentuk kompleks yang stabil. Berbagai adsorben efektif yang telah dilaporkan seperti karbon aktif<sup>1</sup>, bioadsorben, fly ash, kitosan, zeolite<sup>1</sup>, dan asam humat<sup>5</sup>.

Asam humat (AH) telah banyak digunakan sebagai adsorben untuk mengurangi cemaran logam berat<sup>5</sup>, logam radioaktif<sup>6</sup>, zat warna<sup>7</sup>, dan polutan organik dalam perairan. AH memiliki gugus fungsi seperti karboksilat, fenolat, enolat, dan karbonil yang terlibat dalam pengikatan dan penjeratan ion logam<sup>5,8,9</sup>. Kelemahan dari adsorben AH yaitu mengalami deprotonasi gugus asam yang menyebabkan padatan AH larut pada pH > 5, sehingga kemampuan adsorpsi semakin menurun.

Perlu dilakukan modifikasi AH untuk meningkatkan kestabilan dan kemampuan adsorpsi. Berbagai penelitian modifikasi AH dengan: kitin<sup>8</sup> dan kitosan, magnetit<sup>7</sup>, oksida logam<sup>7</sup>, dan silika merkapt<sup>9</sup> telah berhasil dilakukan terbukti dari peningkatan kestabilan AH hingga pH 9 – 11 dan kapasitas adsorpsi. Bahan yang dapat digunakan sebagai modifikator AH memiliki gugus fungsi –NH, –SH untuk mencegah terjadinya deprotonasi gugus asam<sup>8,9</sup>.

Kebaruan dari penelitian ini adalah penggunaan urea-formaldehida (UF) sebagai modifikator AH. UF terdiri dari unit  $[-CH_2-NH-CO-NH-CH_2-]_n$  yang berulang dan memiliki gugus fungsi: amina, amida, hidroksil, dan karbonil<sup>10</sup>. Penelitian UF sebagai adsorben telah dilakukan dan menunjukkan nilai kapasitas adsorpsi yang efektif tetapi hanya bisa digunakan satu kali. Adsorben berbasis UF telah digunakan untuk adsorpsi logam berat seperti Pb(II), Cu(II), Mn(VII), Cr(VI), dan Cd(II) yang menunjukkan nilai kapaistas adsorpsi sebesar 5 – 76 mg/g<sup>10,11,12</sup>. Diperkirakan modifikasi AH dengan UF menghasilkan adsorben AHUF yang memiliki kestabilan dan kemampuan adsorpsi yang lebih baik.

Dalam proses adsorpsi logam berat perairan, faktor yang paling berpengaruh adalah efek keasaman<sup>5,13</sup> dan kekuatan ion<sup>13,14</sup>. Efek keasaman berpengaruh terhadap keberadaan spesies logam Pb/Ni pada perairan dan kelarutan AH<sup>14</sup>. Efek kekuatan ion terhadap logam Pb/Ni adalah persaingan muatan dan pemblokiran situs aktif pada adsorben AH<sup>14,15</sup>. Peran pH dan kekuatan ion dalam proses adsorpsi sangat diperlukan karena keberadaan ion elektrolit dibadan air mempengaruhi hasil adsorpsi.

Studi pH dan kekuatan ion dalam larutan dilakukan sebagai simulasi proses adsorpsi pada limbah logam berat dalam skala laboratorium. Hasil studi ini diharapkan dapat memperkirakan kedinamika yang terjadi antara adsorbat-adsorben dalam sistem yang lebih kompleks. Berdasarkan penjabaran mengenai efek pH dan kekuatan ion pada proses adsorpsi. Peneliti tertarik untuk melakukan simulasi adsorpsi logam Pb(II) dan Ni(II) dalam sistem batch terhadap efek pH dan kekuatan ion, bertujuan untuk uji coba adsorben AHUF sebelum dipakai dalam skala industri.

## **II. Metodologi Penelitian**

### **2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi**

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini meliputi: seperangkat alat gelas laboratorium, set alat refluks, pH meter, Centrifuge, dan DLAB Digital Orbital Shaker SK-O330. Instrumen analisis terdiri dari FTIR (Themo Nicolet Avatar 360), AAS (Perkin Elmer PinAAcle 900T), dan SEM-EDX (JSM 6510LA-Phenom world Analysis).

Bahan-bahan kimia yang digunakan produksi Merck® meliputi: urea, formaldehida 37%, NaOH, HCl 37%, Ba(OH)<sub>2</sub>, Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, NaCl, kertas saring, dan aquades. Sumber asam humat pada penelitian ini berasal dari tanah gambut Indragiri Hilir, Riau. Isolasi AH mengacu pada Stevenson (1994) dengan kondisi atmosfer udara<sup>16</sup>. Tanah gambut diekstraksi menggunakan NaOH 0.1 M dan dimurnikan dengan campuran 0.1 M HCl/0.3 M HF.

### **2.2. Prosedur penelitian**

#### **Sintesis asam humat-urea formaldehida (AHUF)**

Lima gram urea dilarutkan dalam 15 mL formaldehida 37% (rasio 1:2) dan diaduk selama 3 menit. Siapkan 5 gram AH yang telah dilarutkan dengan 200 mL NaOH 0.1 M. Campurkan kedua bahan dalam labu leher tiga, dan dilakukan proses refluks selama 4 jam pada suhu 75 – 80 °C. Dinginkan campuran dalam kondisi suhu kamar, kemudian ditambahkan HCl 2 M hingga membentuk 2 lapisan. Lapisan bawah berupa padatan AHUF. Pisahkan lapisan dengan menggunakan pemusing pada kecepatan 4000 rpm selama 10 menit. Padatan kemudian dikeringkan pada suhu 60 °C dan diperoleh padatan AHUF.

#### **Karakterisasi asam humat-urea formaldehida (AHUF)**

##### *Karakterisasi menggunakan spektroskopi*

AHUF masing-masing disiapkan sebanyak 5 mg dalam 2 wadah sampel sebagai pembanding dilakukan pula analisis yang sama pada AH dan UF. Analisis FTIR dilakukan untuk melihat gugus fungsional pada sampel. Analisis SEM-EDX untuk melihat morfologi sampel dan kandungan atom penyusun C, O, dan N. Hasil karakterisasi kemudian dianalisis untuk mempelajari perubahan sifat pada sampel.

#### Penentuan kandungan keasaman total

Ba(OH)<sub>2</sub> 0,5 M dan diberi perlakuan yang sama dengan sampel. Suspensi yang terbentuk kemudian disaring dan residunya dibilas dengan aquades. Filtrat dan air bilasan kemudian dititrasi dengan larutan standar HCl 0,5 M hingga pH 8,4 titrasi dilakukan secara triplo untuk setiap sample.

Persamaan untuk menghitung keasaman total:

$$(cmol/kg) = \frac{(V_b - V_s) \times N \times 10^5}{w}$$

Keterangan: V<sub>b</sub> dan V<sub>s</sub> masing-masing menunjukkan volume titrasi blanko (mL) dan volume titrasi sampel (mL), N yaitu normalitas larutan standar HCl, dan w adalah berat adsorben (mg).

Penentuan gugus -COOH menggunakan reagen Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Sebanyak 100 mg sampel dimasukkan dalam labu takar 100 mL dan ditambahkan 10 mL larutan Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 0,5 M dan 40 mL aquades. Labu takar ditutup dan diaduk selama 24 jam. Secara bersamaan juga dilakukan untuk larutan blanko 10 mL larutan Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 0,5 M dan 40 mL aquades dan diberi perlakuan yang sama dengan sampel. Suspensi yang terbentuk kemudian disaring dan residunya dibilas dengan aquades. Filtrat dan air bilasan kemudian dititrasi dengan larutan standar NaOH 0,1 M hingga pH 9,8 titrasi dilakukan secara triplo untuk setiap sample. Persamaan untuk menghitung keasaman total:

$$(cmol/kg) = \frac{(V_s - V_b) \times N \times 10^5}{w}$$

Keterangan: V<sub>b</sub> dan V<sub>s</sub> masing-masing menunjukkan volume titrasi blanko (mL) dan volume titrasi sampel (mL), N yaitu normalitas larutan standar NaOH, dan w adalah berat adsorben (mg). Kandungan gugus -OH fenolik ditentukan dari selisih jumlah keasaman total dan kandungan gugus -COOH<sup>16</sup>.

#### Penentuan pH<sub>pzc</sub>

Nilai pH<sub>pzc</sub> ditentukan dengan *Immersion technique*<sup>17</sup>. Dilarutkan 50 mg sampel dalam 25 mL aquades dengan variasi pH 2 – 10, kemudian diaduk selama 3 jam, dan dijenuhkan selama 48 jam. Suspensi kemudian disaring dan diukur pH akhir filtrat. Nilai pH<sub>pzc</sub> ditentukan dengan memplot pH awal vs perubahan pH akhir-pH awal (ΔpH). Bandingkan pH<sub>pzc</sub> AHUF dan AH.

Efek pH dan kekuatan ion pada adsorpsi Pb(II) dan Ni(II) menggunakan AHUF

#### Penentuan pH optimum adsorpsi Pb(II) dan Ni(II) keasaman total melir

Disiapkan serangkaian 20 mL larutan Pb(II) 20 mg/L dengan variasi pH 2 – 10 yang disesuaikan dengan menambahkan larutan HCl dan NaOH. Pada masing-masing larutan dimasukkan 50 mg AHUF dan diaduk selama 3 jam. Suspensi kemudian disaring dan filtratnya dianalisis dengan AAS untuk menentukan kondisi pH optimum dalam mengadsorpsi Pb(II). Lakukan hal yang sama untuk penentuan pH optimum dengan 20 mL larutan Ni(II) 20 mg/L pada variasi pH yang sama.

#### Penentuan efek kekuatan ion terhadap adsorpsi Pb(II) dan Ni(II)

Efek dari kekuatan ion dilakukan dengan tiga aspek yaitu: pH<sub>pzc</sub> AHUF, pH optimum, dan adsorpsi Pb(II) dan Ni(II). Efek kekuatan ion terhadap pH<sub>pzc</sub> AHUF dilakukan dengan prosedur yang sama dengan penentuan nilai pH<sub>pzc</sub>, hanya setiap sampel ditambahkan garam NaCl dengan variasi 0,1; 0,3 dan 0,5 M. Kemudian dibandingkan hasilnya. Efek kekuatan ion terhadap pH optimum dilakukan dengan prosedur yang sama dengan penentuan nilai pH optimum Pb(II) dan Ni(II), hanya saja setiap sampelnya ditambahkan garam NaCl dengan variasi 0,1; 0,2 dan 0,3 M. Kemudian dibandingkan hasilnya.

Efek kekuatan ion terhadap adsorpsi Pb(II) dan Ni(II) dipelajari dengan menyiapkan 5 seri 20 mL larutan Pb(II)/Ni(II) 20 mg/L pada kondisi pH optimum. Kemudian, dimasukkan 50 mg AHUF dan ditambahkan garam NaCl dengan variasi 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5 M. Setelah diaduk selama 3 jam, campuran disaring dan filtrat dianalisis dengan AAS untuk mengetahui kadar logam Pb(II)/Ni(II) yang teradsorpsi. Bandingkan hasilnya.

### III. Hasil dan Diskusi

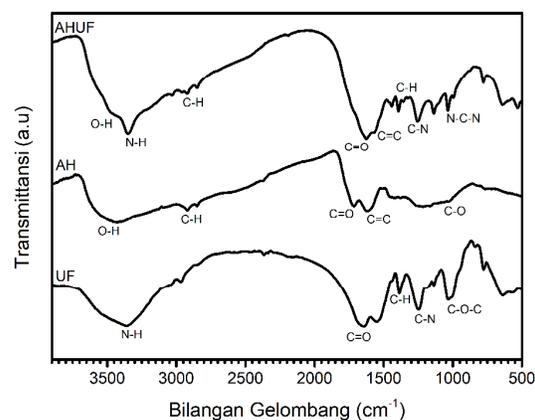
#### 3.1. Sintesis dan Karakterisasi AHUF

Urea-formaldehida (UF) dapat digunakan sebagai modifikator AH karena; memiliki gugus -NH yang diduga dapat mengurangi deprotonasi pada gugus asam AH, produk berbasis UF tidak mudah terdegradasi sehingga tidak mencemari lingkungan<sup>9</sup>. AH dimodifikasi secara kimia dengan UF menggunakan metode refluks. Pemanfaatan panas konstan pada suhu 75 – 80 °C akan mendukung proses polimerisasi antara UF dengan AH<sup>10,18</sup>.

Prediksi mekanisme reaksi AHUF dilihat pada Gambar 1. Reaksi berlangsung dalam kondisi basa, tahap inisiasi terjadi interaksi elektrostatik antara

gugus karboksilat pada AH dengan amina pada UF. Tahap selanjutnya adalah polikondensasi membentuk ikatan kovalen antara –NH (UF) dengan C=O (AH) dan menghasilkan hasil samping berupa uap H<sub>2</sub>O. Selama proses refluks suhu tidak boleh melebihi 80 °C untuk menghindari hidrolisis formaldehida atau pembentukan uap formalin bebas yang dapat mencemari lingkungan. Proses pengendapan AHUF dilakukan setelah campuran didinginkan menggunakan HCl, tujuannya untuk mencegah hidrolisis pada garam amonia<sup>10,18</sup>. Berhasilnya modifikasi UF terhadap AH dapat dibuktikan dari hasil karakterisasi menggunakan spektra IR, SEM-EDX, perubahan kandungan keasaman total, dan pH<sub>pzc</sub>.

Hasil karakterisasi FTIR pada AHUF dapat dilihat dari puncak kombinasi UF, dan AH sebagai penyusun AHUF. (Gambar 2). Serapan khas pada UF yaitu 3345 cm<sup>-1</sup> yang dianggap berasal dari vibrasi –NH sekunder. Serapan 1620 cm<sup>-1</sup> dikaitkan dengan peregangan C=O amida. Bilangan gelombang 1255 cm<sup>-1</sup> dan 1036 cm<sup>-1</sup> menunjukkan peregangan C-N amida dan vibrasi tekuk C-O-C pada UF<sup>19,20</sup>. Lima serapan utama AH yaitu 3300-3400 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi O-H pada gugus karboksilat dan fenolik, 2918 cm<sup>-1</sup> merupakan peregangan C-H alifatik, 1715 cm<sup>-1</sup> mengacu pada regangan C=O karboksilat dan kuinon, 1620 cm<sup>-1</sup> menunjukkan peregangan C=C aromatik, dan 1236 cm<sup>-1</sup> berkaitan dengan vibrasi C-O<sup>16</sup>. Keberhasilan sintesis AHUF dibuktikan dari serapan pada 3351 cm<sup>-1</sup>, dan 1258 cm<sup>-1</sup> yang masing-masing merupakan vibrasi dari –NH sekunder dan peregangan C-N. Kedua bilangan gelombang tersebut dapat diduga bahwa UF berhasil berikatan dengan AH melalui gugus asam yaitu –COOH dan C-O. Serapan 1046 cm<sup>-1</sup> menunjukkan vibrasi tekuk C-O-C<sup>18,19,20</sup>.

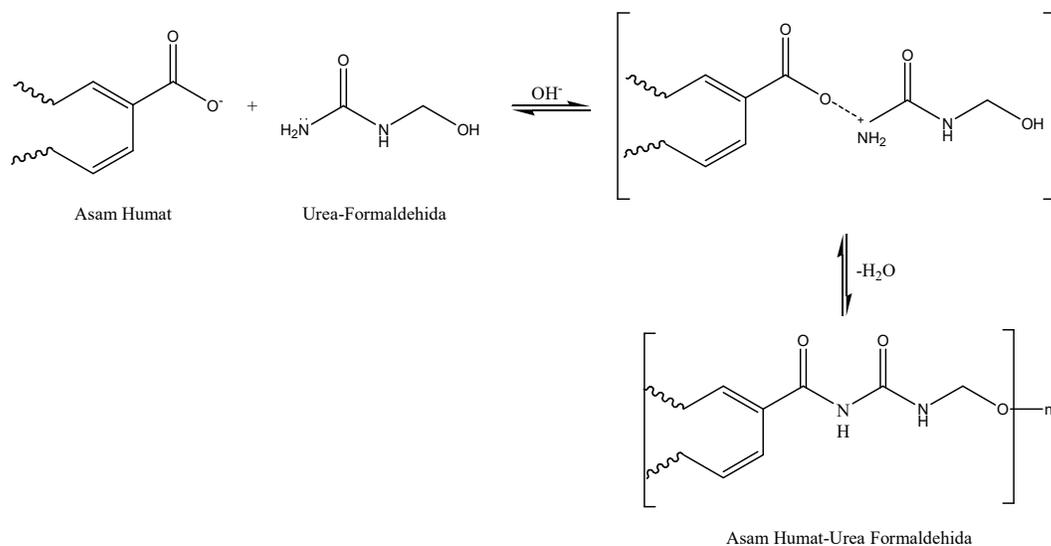


**Gambar 2.** Spektra FTIR UF, AH, dan AHUF

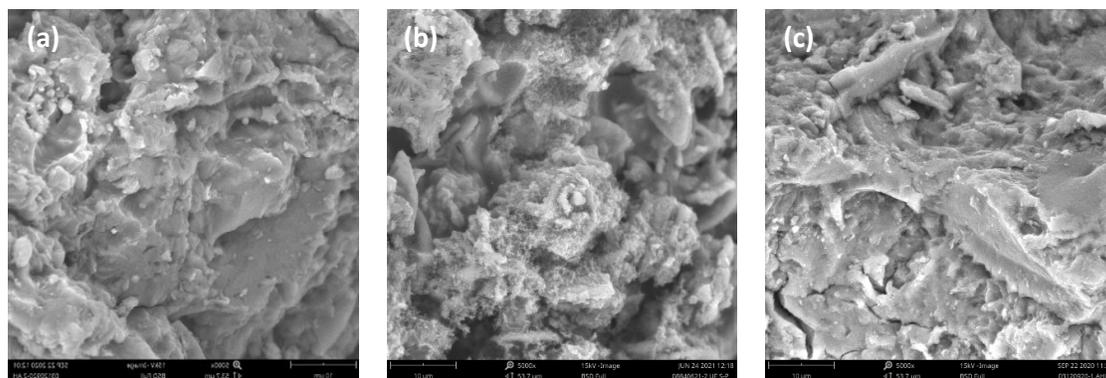
Hasil analisis SEM-EDX dapat dilihat pada Gambar 3.(a), (b), dan (c) yang masing-masing mewakili morfologi AH, UF, dan AHUF yang diperbesar 5000 x dari ukuran gambar aslinya. Fase UF diidentifikasi melalui perbedaan warna dan kontras<sup>20,21</sup>. Gambar 3.(b). menunjukkan morfologi dari UF yaitu partikel bola dalam kelompok<sup>21</sup>. Gambar 3.(c). menunjukkan bagian yang mengandung UF memiliki warna dan kontras yang lebih cerah, dan distribusi UF pada AH cukup merata. Mendukung dari penelitian ini, komposisi unsur C, O, dan N pada AHUF menunjukkan peningkatan. Terutama peningkatan atom N pada AHUF menjadi 21,06 % (Tabel 1).

Kandungan keasaman total merupakan gabungan dari jumlah gugus –COOH dan –OH fenolat pada asam humat. Kedua gugus asam tersebut merupakan gugus yang paling sering terlibat dalam interaksi antara logam dan senyawa organik lainnya<sup>16</sup>. Nilai keasaman total pada AH dan AHUF dapat dilihat pada Tabel 1.

Kandungan keasaman total pada AH dari penelitian ini sesuai dengan penelitian Stevenson (1994) yaitu 549,26 cmol/kg dengan komposisi gugus –COOH sebesar 289,11 cmol/kg dan gugus –OH fenolat sebesar 260,15 cmol/kg. Kandungan keasaman total pada AHUF yaitu 349,30 cmol/kg. Kandungan keasaman total pada AHUF menjadi berkurang, diduga karena gugus –COOH pada AH sebagai tempat interaksi dengan –NH pada UF<sup>18</sup>. Hal ini dikonfirmasi dari nilai gugus –COOH yang berkurang menjadi 149,45 cmol/kg.



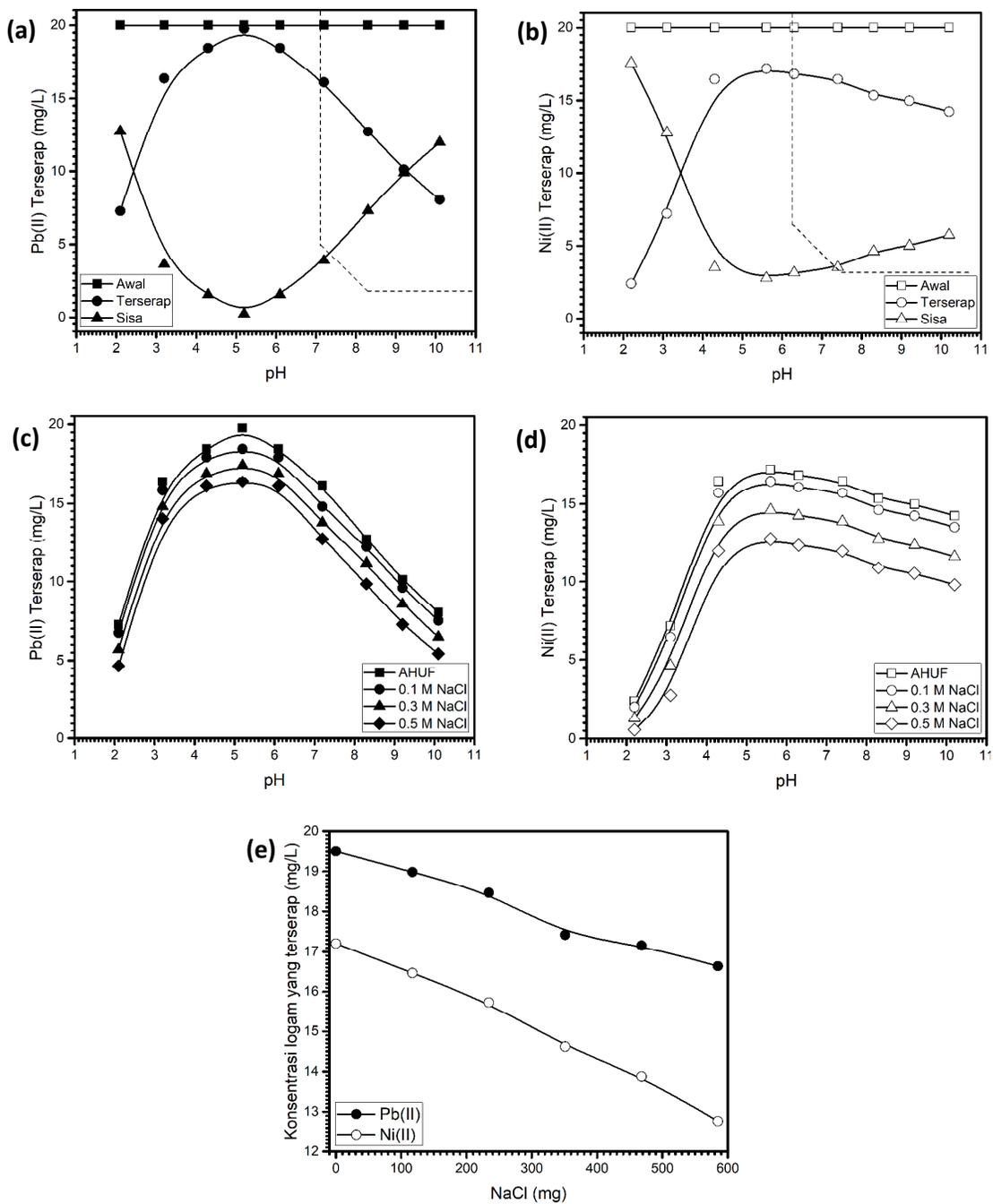
**Gambar 1.** Prediksi mekanisme reaksi pembentukan AHUF.



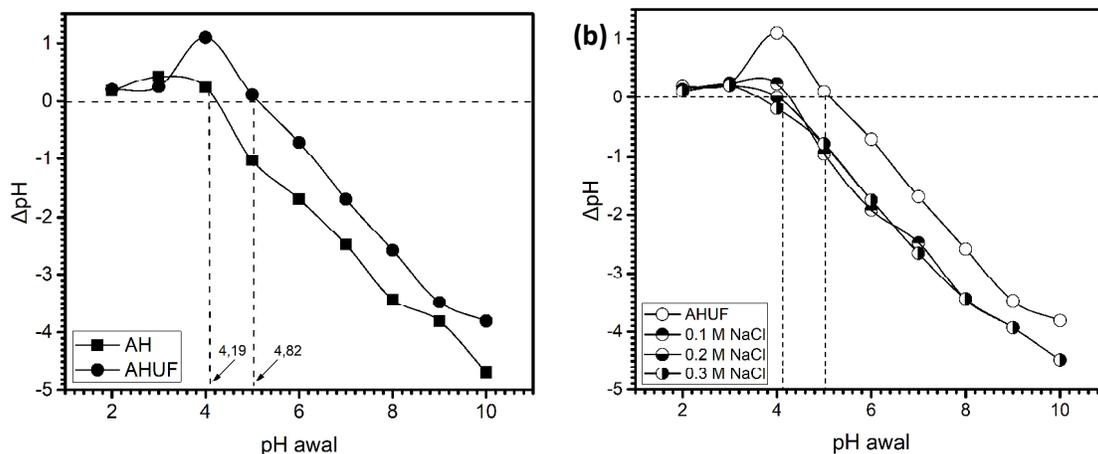
**Gambar 2.** Morfologi (a) AH, (b) UF, dan (c) AHUF menggunakan SEM-EDX

**Tabel 1.** Komposisi atom dan kandungan gugus asam pada AH, UF, dan AHUF

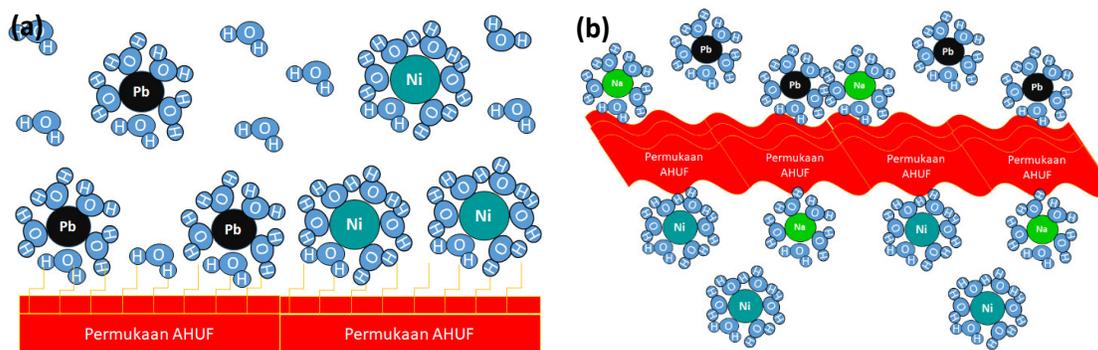
Sampel	Berat Atom (% b/b)			Gugus Asam (cmol/kg)		
	C	O	N	Keasaman Total	Gugus -COOH	Gugus -OH fenolat
AH	57,13	33,92	8,96	549,26	289,11	260,15
UF	37,45	21,96	40,58	-	-	-
AHUF	52,21	26,62	21,06	349,30	149,45	199,85



**Gambar 3.** Efek pH terhadap adsorpsi (a) Pb(II) dan (b) Ni(II); Efek kekuatan ion terhadap adsorpsi (c) Pb(II), (d) Ni(II), dan pada (e) kondisi pH optimum



Gambar 4. (a) Nilai p<sub>H</sub><sub>pzc</sub> AH dan AHUF dan (b) Efek kekuatan ion terhadap p<sub>H</sub><sub>pzc</sub> AHUF



Gambar 5. Ilustrasi (a) adsorpsi pada permukaan AHUF dan (b) pengaruh NaCl

Tabel 2. Data teoritik nilai kekuatan ion (*I*) dan aktivitas ion Pb(II), Ni(II) dan Na(I)

NaCl (M)	<i>I</i> Pb(II) (M)	Nilai aktivitas ion (M)		<i>I</i> Ni(II) (M)	Nilai aktivitas ion (M)	
		Pb(II)	Na(I)		Ni(II)	Na(I)
0	0,0002	0,9994	0	0,0003	0,9992	0
0,1	0,1002	0,7905	1,0605	0,1003	0,7904	1,0605
0,2	0,2002	0,6253	1,1245	0,2003	0,6252	1,1245
0,3	0,3002	0,4946	1,1924	0,3003	0,4945	1,1924
0,4	0,4002	0,3912	1,2643	0,4003	0,3912	1,2643
0,5	0,5002	0,3094	1,3407	0,5003	0,3094	1,3407

Nilai p<sub>H</sub><sub>pzc</sub> memberikan informasi tentang kemungkinan tarikan dan tolakan antara adsorbat dan adsorben<sup>17</sup>. Hasil dari penelitian ini menunjukkan nilai p<sub>H</sub><sub>pzc</sub> pada AH dan AHUF yaitu 4,19 dan 4,82 artinya kedua adsorben memiliki permukaan yang bermuatan negatif (Gambar 4.(a)). Asam humat memiliki struktur

polielektronik yang memiliki banyak muatan negatif yang berasal dari gugus -COO<sup>-</sup>, dan -OH fenolik<sup>14</sup>. Nilai p<sub>H</sub><sub>pzc</sub> AHUF lebih besar dibandingkan dengan AH diduga karena beberapa gugus -COO<sup>-</sup> berikatan dengan -NH pada UF. Semakin besar nilai p<sub>H</sub><sub>pzc</sub>, menunjukkan semakin sedikitnya muatan negatif dipermukaan<sup>17</sup>.

Berdasarkan hasil karakterisasi diketahui bahwa AHUF berhasil disintesis dari AH dan UF menggunakan metode refluks. Dibuktikan dari hasil spektra IR terlihat serapan khas pada 3351, 1258, dan 1049  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi –NH sekunder, vibrasi C-N, dan vibrasi tekuk C-O-C; peningkatan jumlah atom N sebesar 21,06%. AHUF telah mengalami penurunan jumlah keasaman total menjadi 349,30  $\text{cmol/kg}$  dan peningkatan nilai  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  menjadi 4,81.

### 3.2 Efek pH dan Kekuatan Ion pada Adsorpsi Pb(II) dan Ni(II)

#### *Efek pH optimum adsorpsi Pb(II) dan Ni(II)*

Tingkat keasaman (pH) pada sistem adsorpsi memiliki pengaruh terhadap sifat fisik dan kimia pada senyawa logam, karena pH dapat mengatur kelarutan dan konsentrasi spesies logam dalam air. Penentuan pengaruh pH pada percobaan ini dilakukan pada larutan Pb(II) dan Ni(II) dengan konsentrasi 20  $\text{mg/L}$ . Hasil penelitian menunjukkan kondisi optimum adsorpsi Pb(II) dan Ni(II) menggunakan AHUF terjadi pada pH 5 (Gambar 3.(a) dan (b)).

Pada pH 2 jumlah Pb(II) dan Ni(II) yang teradsorpsi sangat sedikit masing-masing yaitu 7,2  $\text{mg/L}$  dan 2,4  $\text{mg/L}$ . Hal ini disebabkan banyaknya ion  $\text{H}^+$  pada sistem adsorpsi yang memprotonasi gugus  $-\text{COO}^-$  pada AHUF. Pada pH 2 jumlah spesies  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , dan ion  $\text{H}^+$  yang dominan akan saling berkompetisi dengan permukaan adsorben<sup>15,18,23</sup>.

Pada kondisi pH 3-5 jumlah Pb(II) dan Ni(II) yang teradsorpsi terjadi peningkatan dari pH 2, masing-masing yaitu 16,3 – 19,7  $\text{mg/L}$  dan 7,2 – 17,2  $\text{mg/L}$ . Hal ini disebabkan oleh dua hal; 1) Matriks asam humat pada AHUF mulai terdeprotonasi yang berakibat pada melemahnya ikatan hidrogen antar gugus sehingga struktur molekul AHUF bermuatan negatif. Proses deprotonasi ini menyebabkan muatan negatif pada AHUF menjadi aktif. 2) Jumlah spesies ion  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Ni}^{2+}$  yang dominan<sup>5,13,18</sup>.

Berdasarkan kedua kondisi inilah yang menyebabkan kenaikan jumlah Pb(II) dan Ni(II) yang teradsorpsi dan mencapai kondisi optimum masing-masing pada pH 5,2 dan 5,6. Jumlah Pb(II) yang terserap sebesar 19,7  $\text{mg/L}$  sedangkan Ni(II) terserap sebesar 17,2  $\text{mg/L}$ . Perbedaan jumlah ion Pb(II) dan Ni(II) yang teradsorpsi oleh AHUF

disebabkan dari perbedaan ukuran jari-jari ion dan nilai potensial ionik<sup>18</sup>.

Ion Pb(II) dan Ni(II) dalam air akan membentuk kompleks aquo oktahedral yang berupa ion hidrat  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  dan  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Adanya interaksi elektrostatik antara ion Pb(II) dan Ni(II) dengan 6 molekul  $\text{H}_2\text{O}$  menyebabkan jari-jari ion terhidrat kecil apabila jari-jari ion besar. Ukuran jari-jari ion terhidrat  $\text{Ni}^{2+}$  (4,04 Å) lebih besar dibandingkan  $\text{Pb}^{2+}$  (4,01 Å) menyebabkan situs aktif AHUF hanya mampu menyerap Ni(II) dalam jumlah sedikit<sup>18,24</sup>. Ilustrasi ikatan Pb(II)/Ni(II) terhadap AHUF melalui kompleks aquo dapat dilihat pada Gambar 5.(a).

Nilai potensial ionik mempengaruhi kuat ikatan antara ion  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Ni}^{2+}$  terhadap molekul  $\text{H}_2\text{O}$ . Nilai potensial ionik  $\text{Pb}^{2+}$  (1,7) lebih kecil dibandingkan  $\text{Ni}^{2+}$  (2,9). Semakin besar nilai potensial ionik, maka semakin kuat molekul terhidrat tersebut terikat pada kation. Hal tersebut mengakibatkan energi hidrasi  $\text{Ni}^{2+}$  untuk melepas molekul-molekul  $\text{H}_2\text{O}$  lebih besar dibandingkan energi hidrasi  $\text{Pb}^{2+}$ . Ion logam  $\text{Ni}^{2+}$  akan lebih sulit mengganti  $\text{H}_2\text{O}$  dengan gugus aktif dari AHUF<sup>18,24</sup>.

Pada pH 4-7 jumlah Ni(II) terserap yaitu 16  $\text{mg/L}$ , 17  $\text{mg/L}$ , 16,5  $\text{mg/L}$ , dan 16  $\text{mg/L}$ . Jumlah Ni(II) terserap yang berdekatan ini disebabkan karena Ni memiliki distribusi spesies ion  $\text{Ni}^{2+}$  yang cukup luas yaitu pH 1-8<sup>18,23</sup>.

Pada pH 6-10 terjadi penurunan jumlah Pb(II) dan Ni(II) yang teradsorpsi masing-masing yaitu 18,4 – 8,0  $\text{mg/L}$  dan 16,8 – 14,2  $\text{mg/L}$ , hal ini disebabkan karena mulai terbentuknya spesies  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  dan  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  yang mengendap sehingga sulit untuk diadsorpsi. Pb(II) mulai mengendap menjadi spesies hidroksida pada  $\text{pH} \geq 8,23$ <sup>15</sup>, sedangkan Ni(II) pada  $\text{pH} \geq 6,04$ <sup>23</sup>.

Pada kondisi pH 6-10 AHUF mengalami deprotonasi lanjut yang menjadikan struktur bersifat hidrofilik sehingga larut dalam air<sup>5,13,18</sup>. Adsorben AHUF mengalami penurunan kemampuan adsorpsi pada pH tinggi sehingga akan sulit untuk mengadsorpsi ion logam.

Jika dihubungkan dengan hasil  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  AHUF (Gambar 4.(a)). Kondisi optimum adsorpsi Pb(II) dan Ni(II) terjadi pada pH 5, maka AHUF memiliki nilai pH optimum >  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Nilai tersebut menunjukkan bahwa proses adsorpsi terjadi akibat interaksi elektrostatis antara permukaan negatif dari AHUF dengan spesies  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Ni}^{2+}$ .

Efek kekuatan ion terhadap adsorpsi Pb(II) dan Ni(II) menggunakan AHUF

Kekuatan ion dalam suatu sistem larutan menunjukkan ukuran ion dalam larutan tersebut<sup>14</sup>. Kekuatan ion mewakili dari sifat larutan dan bukan sifat ion. Satuan kekuatan ion ( $I$ ) dapat dinyatakan dalam molar (M) dengan persamaan sebagai berikut:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^n c_i z_i^2$$

Dimana nilai  $c_i$  adalah konsentrasi molar ion (mol/L),  $z_i$  adalah jumlah muatan ion dan jumlah diambil untuk seluruh ion dalam larutan. Nilai kekuatan ion merefleksikan banyaknya ion dalam air. Keberadaan ion dalam air menyebabkan larutan menjadi non-ideal<sup>14</sup>. Efek kekuatan ion dapat dikaji dengan menambahkan senyawa garam sebagai pembanding<sup>22</sup>. Dalam penelitian ini menggunakan garam NaCl, dimana ion Na(I) yang akan bersaing dengan ion Pb(II)/Ni(II) pada proses adsorpsi.

Kekuatan ion dapat mempengaruhi mekanisme adsorpsi logam. Pada adsorben berbasis asam humat, kekuatan ion dapat mempengaruhi struktur molekul asam humat dalam fasa air. Ketika proses adsorpsi pada permukaan asam humat akan dipengaruhi oleh keberadaan kation yang berbeda-beda, sehingga dapat memblokir beberapa situs aktif. Semakin meningkatnya nilai kekuatan ion dapat menurunkan volume asam humat dengan meminimalkan tolakan elektrostatis antara kelompok oksigen terionisasi<sup>14</sup>. Hal ini menyebabkan jumlah ion yang teradsorpsi akan menjadi menurun (Gambar 3.(c) dan (d)).

Efek dari kekuatan ion terhadap permukaan AHUF dilihat dari perubahan nilai  $pH_{pzc}$ . Gambar 6. menunjukkan penurunan nilai  $pH_{pzc}$  AHUF menurun dari 4,82 menjadi 4,16; 4,14; dan 4,12 setelah penambahan masing-masing 0,1; 0,2 dan 0,3 M NaCl. Penurunan  $pH_{pzc}$  disebabkan karena; pemblokiran situs aktif pada asam humat. Asam humat terionisasi menjadi polielektrolit dengan tolakan elektrostatis yang stabil. Namun, saat penambahan NaCl pada permukaan asam humat dapat mengurangi muatan negatif sehingga struktur polielektrolit berubah menjadi tidak stabil<sup>14,17,18,22</sup>. Ilustrasinya dapat dilihat pada Gambar 5.(a) dan (b).

Pada Gambar 3.(c) dan (d) adsorpsi Pb(II) dan Ni(II) pada AHUF dipengaruhi oleh kekuatan ion pada  $pH < 6$ . Hal ini dapat terjadi karena pada  $pH <$

6 keberadaan spesies kation logam banyak ditemukan dan kondisi asam humat yang terprotonasi sehingga siap berikatan elektrostatis dengan ion logam<sup>14</sup>. Jumlah Pb(II) dan Ni(II) yang terserap semakin menurun dengan meningkatkan keberadaan NaCl dalam larutan. Artinya spesies  $Pb^{2+}$  dan  $Ni^{2+}$  berkompetisi dengan  $H^+/Na^+$  dalam sistem adsorpsi<sup>14,22</sup>.

Pada kondisi  $pH > 7$  hanya dipengaruhi oleh pH, dimana jumlah Pb(II) dan Ni(II) yang teradsorpsi berkurang tidak terlalu besar. Dibuktikan dari hasil penurunan jumlah Pb(II) dan Ni(II) yang terserap masing-masing pada pH 8 yaitu 12,7 mg/L menjadi 12,2; 11,6; 11,1; 10,9; dan 9,8 mg/L untuk Pb(II), sedangkan Ni(II) menurun dari 15,3 mg/L menjadi 14,6; 13,8; 12,7; 12,0; dan 10,9 mg/L. Hal ini disebabkan karena pembentukan senyawa hidroksida lebih banyak, dan keberadaan  $Cl^-$  menyebabkan pembentukan  $PbCl_2$  dan  $NiCl_2$  yang sulit untuk teradsorpsi<sup>14,22,23</sup>.

Jumlah Pb(II) dan Ni(II) yang teradsorpsi pada pH 5 mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya konsentrasi NaCl, untuk Pb(II) yang terserap menurun dari 19,7 mg/L menjadi 18,4; 17,9; 17,4; 16,6; dan 16,3 mg/L sedangkan untuk Ni(II) terserap menurun dari 17,2 mg/L menjadi 16,4; 15,7; 14,6; 13,8; dan 12,7 mg/L (Gambar 3.(e)). Berdasarkan perhitungan nilai kekuatan ion dan aktivitas ion (Tabel 2) diketahui bahwa nilai aktivitas ion Pb(II) dan Ni(II) pada konsentrasi 20 mg/L dalam sistem air masing-masing yaitu 0,9994 dan 0,9992 M, setelah penambahan NaCl 0,1 – 0,5 M nilai kekuatan ion menurun hingga 0,3094 M. Data aktivitas ion Pb(II) dan Ni(II) menunjukkan bukti bahwa semakin besar konsentrasi NaCl dalam sistem adsorpsi, maka jumlah logam yang terserap semakin menurun. Hal ini disebabkan keberadaan Na(I) bersaing dengan Pb(II) dan Ni(II) dalam sistem adsorpsi<sup>24,25</sup>.

Berdasarkan uraian diatas, kekuatan ion mempengaruhi proses adsorpsi Pb(II) dan Ni(II) pada  $pH < 6$ . Pada kondisi  $pH < 6$  spesies  $Pb^{2+}$  dan  $Ni^{2+}$  paling banyak ditemukan dalam air dan AHUF mengalami deprotonasi, kondisi ini menunjukkan adsorpsi optimum. Kondisi pada  $pH < 6$  juga mendukung terjadinya kompetisi antara Pb(II), Ni(II) dan Na(I) pada permukaan adsorben AHUF.<sup>26</sup>

#### IV. Kesimpulan

Adsorben AHUF berhasil disintesis dengan metode refluks dengan perkiraan mekanisme reaksi terjadi melalui ikatan –COOH pada AH dengan –NH pada UF. Kemunculan puncak pada 3351, 1258, dan 1049  $\text{cm}^{-1}$  menandakan keberadaan vibrasi N-H dan C-N pada AHUF, didukung dengan peningkatan atom N sebesar 21,06% dan penurunan keasaman total menjadi 349,30  $\text{cmol/kg}$ .

Adsorpsi Pb(II) dan Ni(II) terjadi secara optimum pada pH 5. Kekuatan ion mempengaruhi proses adsorpsi pada pH < 6 dan menyebabkan penurunan jumlah Pb(II) dan Ni(II) yang teradsorpsi akibat bersaing dengan Na(I). Hal ini disebabkan nilai aktivitas ion Pb(II) dan Ni(II) menurun dari 0,999 M menjadi 0,309 M.

#### Acknowledgement

Ucapan terimakasih diberikan kepada Direktorat Penelitian Universitas Gadjah Mada yang telah mendanai penelitian ini melalui kegiatan Rekognisi Tugas Akhir 2020 (No. 607/UN1/DITLIT/DIT-LIT/PT/2020) dan Laboratorium Kimia Anorganik UGM yang telah menyediakan tempat untuk kegiatan penelitian.

#### Referensi

1. W. Nugroho & S. Purwoto. (2013, Jan). "Removal Klorida, TDS, dan Besi pada Air Payau melalui Penukar Ion dan Filtrasi Campuran Zeolit Aktif dengan Karbon Aktif". *Jurnal Teknik Waktu*. 11(3), pp. 47-59.
2. F.W. Sausan., A.R. Puspitasari & D.Y.P. (2021, Apr). "Studi Literatur Pengolahan Warna pada Limbah Cair Industri Tekstil Menggunakan Metode Proses Adsorpsi, Filtrasi, dan Elektrolisis". *TECNOSCIENZA*. 5(2), pp. 213-230.
3. D. Indarti., N. Novitasari & Y.A. Sulisty. (2017, Jul). "Pemisahan Pb(II) Menggunakan Supported Liquid Membrane (SLM) dengan Variasi Jumlah Senyawa Pembawa dan Konsentrasi Larutan Umpan". *Jurnal ILMU DASAR*. 18(2), pp.139-144.
4. K. Riyani., T. Setyaningtyas & D.W. Dwiasih. (2012, Nop). "Pengolahan Limbah Cair Batik menggunakan Fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -Dopan-N dengan Bantuan Sinar Matahari". *Valensi*. 2(5), pp.581-587.
5. A. Rahmawati. (2011, Apr). "Pengaruh Derajat Keasaman terhadap Adsorpsi Logam Kadmium(II) dan Timbal(II) pada Asam Humat". *Jurnal Penelitian Sains & Teknologi*. 12(1), pp.1-14.
6. U. Suwahyono. (2011, Jan). "Prospek Teknologi Remediasi Lahan Kritis dengan Asam Humat (Humic Acid)". *J.Tek.Ling*. 12(1), pp.55-65.
7. K. Kustomo & S.J. Santosa. (2019, Des). "Studi Kinetika dan Adsorpsi Zat Warna Kation (Metilen Biru) dan Anion (Metil Orange) pada Magnetit Terlapis Asam Humat". *Jurnal Jejaring Matematika dan Sains*. 1(2), pp.64-69.
8. M. Sehol., S.J. Santosa & D. Siswanta. (2018, Jan). "Imobilisasi Asam Humat pada Kitin dan Aplikasinya sebagai Adsorben Cr(III)". *Indo.J.Chem.Res*. 5(2), pp.63-68.
9. R. Nurmasari., D.R. Mujiyanti & H. Fitra. (2013, Jul). "Sintesis dan Karakterisasi Adsorben Asam Humat Terimobilisasi pada Hibrida Merkaptosilika dari Abu Sekam Padi". *Sains dan Terapan Kimia*. 7(2), pp.126-133.
10. M.H. Dehghani., S. Tajik., A. Panahi., M. Khezri., A. Zarei., Z. Heidarinejad & M. Yousefi. (2018, Sep). "Adsorptive Removal of Naxious Cadmium from Aqueous Solutions using Poly Urea-Formaldehyde: A Novel Polymer Adsorbent". *MethodsX*. 5, pp.1148-1155.
11. S.A. El-Korashy., K.Z. Elwakeel & A.A. El-Hafeiz. (2016, Jul). "Fabrication of Bentonite/Thiourea-Formaldehyde Composite Material for Pb(II), Mn(VII) and Cr(VI) sorption: A Combined Basic Study and Industrial Application". *Journal of Cleaner Production*. 137, pp.40-50.
12. P. Qu., Y. Li., H. Huang., G. Wu., J. Chen., F. He., H. Wang & B. Gao. (2020, Sep). "Foamed Urea-Formaldehyde Microspheres for Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions". *Chemosphere*. 241, pp1-8.
13. X. Yang., S. Yang., S. Yang., J. H., X. Tan & X. Wang. (2011, Jan). "Effect of pH, Ionic Strength, and Temperature on Sorption of Pb(II) on NKF-6 Zeolite Studied by Batch Technique". *Chemical Engineering Journal*. 168, pp.86-93.
14. Y. Zhang., C. Zhu., F. Liu., Y. Yuan., H. Wu & A. Li. (2018, Jul). "Effects of Ionic Strength on Removal of Toxic Pollutants from Aqueous Media with Multifarious Adsorbents: A Review". *Science of the Total Environment*. 646, pp.265-279.
15. T. Wang., W. Liu., L. Xiong., N. Xu & J. Ni. (2012, Nov). "Influence of pH, Ionic Strength and Humic Acid on Competitive Adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) onto Titanate Nanotubes". *Chemical Engineering Journal*. 215-216, pp.366-374.

16. F.J. Stevenson. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. (2<sup>nd</sup> Edition). 2.
17. X. Qin., F. Liu., G. Wang & G. Huang. (2014, Sep). "Adsorption of Humic Acid from Aqueous Solution by Hematite: Effects of pH and Ionic Strength". *Environ. Earth. Sci.*, pp.1-7.
18. M.K. Sari. "Synthesis and Characterization of Humic Acid from Peatsoils Riau Modified Urea-Formaldehyde as an Adsorbent: Study of Ionic Strength on Adsorption of Pb(II) and Ni(II)". M.Sc. thesis. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta. 2021.
19. Y. Shen., H. Lin., W. Gao & M. Li. (2020, May). "The Effect of Humic Acid Urea and Polyaspartic Acid Urea on Reducing Nitrogen Loss Compared with Urea". *J. Sci. Food Agric.*, pp.1-8.
20. J. Li. & Y. Zhang. (2021, Feb). "Morphology and Crystallinity of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Different Molar Ratios". *Polymers*. 13(673), pp.1-17.
21. M.A. Arshad., A. Maaroufi., G. Pinto., S. El-Barkany & A. Elidrissi. (2016, Oct). "Morphology, Thermal Stability and Thermal Degradation Kinetics of Cellulose-Modified Urea-Formaldehyde Resin". *Bull. Mater. Sci.*, 39(6), pp.1609-1618.
22. K. Babaeivelni. & A.P. Khodadoust. (2012, Dec). "Adsorption of Fluoride onto Crystalline Titanium Dioxide: Effect of pH, Ionic Strength, and Co-Existing Ions". *Journal of Colloid and Interface Science*. 394, pp.419-427.
23. Herlinawati., N. Arpi & N. Azmi. (2020, July). "Comparison of Wet Destruction, Dry Ashing, and Acid Homogenic Methods In Determining Na And K in Beef and Chicken Using Flame Photometer". *Indonesian Journal of Chemical Science and Technology*. 03(2), pp. 81-84
24. G. Sheng., S. Yang., J. Sheng., D. Zhao & X. Wang. (2010, Dec). "Influence of Solution Chemistry on The Removal of Ni(II) from Aqueous Solution to Titanate Nanotubes". *Chemical Engineering Journal*. 168, pp.178-182.
25. S. Tambunan., M.N. Sari., L.M. Nasution., S. Rahmah & Nurfajriani. (2021, July). "Effects of Differences of HCl Concentration on the Reaction of Chlorine Gas and Acetylene Gas In Clothing Liquids and Floor Cleaning Liquids". *Indonesian Journal of Chemical Science and Technology*. 04(2), pp. 58-61
26. Shriver & Atkins. (2010). *Inorganic Chemistry*. (5<sup>th</sup> Edition). 2.