

## STUDI ADSORPSI LOGAM Pb(II) DAN Cd(II) PADA ASAM HUMAT DALAM MEDIUM AIR

Atik Rahmawati<sup>1</sup>, Sri Juari Santoso<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fakultas Tarbiyah, IAIN Wali Songo Semarang

<sup>2</sup>Fakultas MIPA Universitas Gajah Mada Yogyakarta

### ABSTRACT

It had been conducted a study on adsorption of Cd (II) and Pb (II) of humic acid isolated from peat soil from village of Sambutan, the subdistrict of Samarinda Ilir, East Kalimantan. Aspects studied covered adsorption kinetics and adsorption isotherm of Cd (II) and Pb (II) of humic acid in water medium.

Adsorption process carried out by batch method. Kinetics study conducted by intracting metal adsorption of Cd (II) and Pb (II) with humic acid at various times, meanwhile studying the adsorption isotherm is done by interacting Cd (II) and Pb (II) at various concentrations with humic acid.

The results showed the adsorption rate of Cd (II) and Pb (II) on humic acid followed first order with rate constants of Cd (II) and Pb (II) of 0.0012 and 0.0038 mg menit<sup>-1</sup>/10 humic acid. Carboxylic groups of humic acid as the main groups which were actively involved in the interaction of metal-humic acid and have experienced deprotonation is hard nucleophile. It made Pb (II) was more quickly and easily adsorbed than Cd (II). Adsorption isotherm of Cd (II) and Pb (II) on humic acid followed the pattern of Langmuir isotherm with adsorption capacities of Pb (II) of 1.66 x10<sup>-3</sup> mol / g and for Cd (II) 3.83 x10<sup>-3</sup> mol / g . The adsorption energy of both metals is relatively small that is equal to 16.1 for Cd(II) and 21.4 kJ / mol for Pb(II)

**Key words :** *adsorption rate, adsorption isotherm, Cd(II), Pb(II), humic acid*

### ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang adsorpsi logam Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat hasil isolasi tanah gambut yang berasal dari Desa Sambutan, Kecamatan Samarinda Ilir, Samarinda, Kalimantan Timur. Aspek adsorpsi yang dipelajari meliputi kinetika dan isoterm adsorpsi Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat dalam medium air.

Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. Studi kinetika adsorpsi dilakukan dengan menginteraksikan logam Cd(II) dan Pb(II) dengan asam humat pada berbagai variasi waktu, sedangkan untuk mempelajari isoterm adsorpsi dilakukan dengan menginteraksikan logam Cd(II) dan Pb(II) pada berbagai variasi konsentrasi dengan asam humat.

Hasil penelitian menunjukkan laju adsorpsi Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat mengikuti orde satu dengan tetapan laju Cd(II) dan Pb(II) sebesar 0,0012 dan 0,0038 menit<sup>-1</sup>/10 mg asam humat. Gugus karboksilat sebagai gugus utama asam humat yang berperan aktif dalam interaksi logam-asam humat yang mengalami deprotonasi merupakan nukleofil keras, sehingga Pb(II) lebih cepat dan mudah teradsorpsi dibandingkan Cd(II). Isoterm adsorpsi Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat mengikuti pola isoterm Langmuir, dengan kapasitas adsorpsi Pb(II) sebesar 1,66x10<sup>-3</sup> mol/g dan untuk Cd(II) sebesar 3,83x10<sup>-3</sup> mol/g. Energi adsorpsi kedua logam relatif kecil yaitu sebesar 16,1 untuk logam Cd(II) dan 21,4 kJ/mol untuk logam Pb(II)

**Kata kunci :** *laju adsorpsi, isotherm adsorpsi, logam Cd(II), logam Pb(II), asam humat*

### I. PENDAHULUAN

Unsur kadmium dan timbal secara alamiah merupakan unsur-unsur yang jumlahnya kecil (unsur *trace*), namun demikian adanya buangan logam tersebut ke lingkungan dalam jumlah besar mengakibatkan lingkungan tercemar dan

dapat menyebabkan keracunan terhadap makhluk hidup.

Kadmium termasuk logam yang sangat toksik dan menyebabkan masalah kesehatan pada manusia seperti penyakit bronchitis dan *itai-itai*, dimana kadmium terakumulasi di ginjal (Liu dan Huang, 1999). Seperti yang menimpa masyarakat di

sekitar sungai Jinzu di pulau Honsyu Jepang yang telah tercemar kadmium, menderita penyakit yang dikenal dengan penyakit *itai-itai*. Penyakit ini menyebabkan ratusan orang meninggal di daerah tersebut akibat terakumulasi kadmium dalam jaringan tubuhnya. Sementara itu keracunan logam timbal pada manusia diketahui menyebabkan penyakit anemia.

Beberapa metode telah dikembangkan untuk mengurangi kandungan logam berat dari air buangan, seperti koagulasi, kompleksasi, ekstraksi pelarut, pertukaran ion, dan adsorpsi. Metode adsorpsi umumnya berdasarkan interaksi logam dengan gugus fungsional yang ada pada permukaan adsorben melalui interaksi pembentukan kompleks. Adsorpsi ini biasanya terjadi pada permukaan padatan yang kaya akan gugus fungsional seperti : -OH, -NH, -SH dan -COOH (Stumm dan Morgan, 1996).

Pengikatan logam oleh bahan organik penting untuk dipelajari mengingat spesiasi logam-logam dalam cairan limbah buangan didominasi oleh kompleks organik-logam, dan di lingkungan tanah keberadaan logam-logam juga dipengaruhi oleh bahan organik tanah khususnya senyawa humat (Chung dkk., 1996).

Kemampuan senyawa humat membentuk kompleks yang stabil dengan kation-kation polivalen telah dilaporkan oleh beberapa peneliti (Stevenson, 1982 dalam Aiken dkk., 1985). Pembentukan kompleks tersebut memfasilitasi: mobilisasi, transport, deposisi logam *trace* dalam tanah, sedimen, batuan endapan dan deposit biogenik. Kompleks organik memainkan peran kunci pada pelapukan batuan, serta berfungsi sebagai pembawa kation logam dalam air alami (Stevenson dan Ardakani, 1972; Stevenson, 1983 dalam Aiken dkk., 1985).

Meskipun banyak penelitian yang telah dilakukan tentang interaksi asam humat dengan ion-ion logam (Stevenson, 1977; Sposito, 1986 dalam Zavarzina dkk, 2000) dan beberapa model telah ditemukan

untuk memberikan gambaran dari kompleksasi ion-ion logam dengan senyawa humat (Tipping & Hurley, 1992; Benedetti dkk., 1995 dalam Zavarzina dkk, 2000), namun penelitian tentang hal ini masih memerlukan pengamatan yang lebih jauh mengingat asam humat merupakan bahan organik alami yang sangat heterogen dan kompleks.

Berdasarkan uraian di atas, maka dalam penelitian ini ada beberapa permasalahan pokok yang dikemukakan yaitu : (1) bagaimana laju adsorpsi logam Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat? (2) bagaimana pola isoterm dan berapa kapasitas adsorpsi logam Cd(II) dan Pb (II) pada asam humat? (3) berapa energi adsorpsi logam Cd(II) dan Pb (II) pada asam humat?

## II. LANDASAN TEORI

### 2.1 Logam dalam Sistem Perairan

Spesiasi logam transisi dalam sistem perairan alamiah pada prinsipnya diatur oleh : (1) pH, (2) jenis dan kepekatan ligan dan senyawa-senyawa pengkhelet dalam perairan, dan (3) keadaan oksidasi komponen mineral dan lingkungan redoks sistem tersebut (Leckie dan James, 1974 dalam Connell dan Miller, 1995). Interaksi dinamis pada batas larutan-padatan menentukan perpindahan logam antara fase cair dan fase padat. Dengan demikian, logam transisi dapat berada dalam bentuk endapan, koloid atau larutan.

Semua kation logam dalam air berada dalam keadaan ion logam terhidrat  $[M(H_2O)_x^{n+}]$  dan spesies hidroksi  $[MOH(H_2O)_{x-1}^{+(n-1)}]$  dimana kation-kation logam tersebut membentuk kompleks aquo. Reaksi koordinasi yang melibatkan kation logam pada larutan berair adalah reaksi pertukaran ligan air yang terkoordinasi dengan ligan, baik anion anorganik maupun molekul organik. Fenomena dimana ligan mampu mengikat logam pada lebih dari satu tempat disebut pengompleksan atau pengkheletan (Stumm dan Morgan, 1996).

Senyawa humat merupakan agen pengkhelet penting yang terjadi secara

alamiah. Kemampuan mengikat ion logam merupakan salah satu sifat dari senyawa humat. Ikatan dapat terjadi sebagai khelat antara gugus karboksilat dan gugus fenol, sebagai khelat antar dua gugus karboksilat atau sebagai kompleks dengan gugus karboksilat (Manahan, 2000).

## 2.2 Asam Humat sebagai Adsorben

Salah satu karakteristik utama asam humat sebagai bagian dari fraksi organik tanah gambut adalah kemampuannya mengadsorpsi bahan organik dan anorganik. Kemampuan senyawa humat berinteraksi dengan kation logam disebabkan oleh sebagian besar gugus-gugus fungsional asam humat mengandung atom oksigen seperti  $-\text{COOH}$ , fenolat, enolat,  $-\text{OH}$  alkoholat dan  $-\text{C}=\text{O}$ .

Berdasarkan keberadaan senyawa humat yang heterogen, interaksi kation logam dengan senyawa humat terjadi pada sejumlah besar sisi aktif, dengan afinitas yang berbeda. Interaksi ion logam divalen maupun trivalen dengan asam humat atau asam fulvat dalam medium air pada pH mendekati 7, dapat berlangsung melalui pembentukan ikatan hidrogen atau jembatan air, interaksi elektrostatik atau pertukaran ion, ikatan koordinasi dan melalui struktur cincin khelat. Pengikatan kation logam terjadi pertama kali melalui interaksi yang menghasilkan kompleks yang stabil yaitu membentuk ikatan koordinasi dan struktur cincin. Pembentukan ikatan melalui interaksi yang lebih lama terjadi apabila sisi aktif yang mengikat logam dengan kuat telah jenuh (Stevenson, 1994).

Kerndorf dan Schnitzer (1980) telah menguji interaksi 11 ion logam dengan asam humat, dan hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa dengan meningkatnya pH, efisiensi adsorpsi ion logam pada asam humat juga meningkat. Sedangkan efisiensi adsorpsi akan berkurang dengan berkurangnya konsentrasi logam.

Hasil penelitian Kerndoff dan Schnitzer, 1980 dalam Schnitzer, 1986 menunjukkan bahwa pada pH 2,4 urutan

adsorpsinya adalah :  $\text{Hg} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cu} = \text{Al} > \text{Ni} > \text{Cr} = \text{Zn} = \text{Cd} = \text{Co} = \text{Mn}$ . Pada pH 3,7 mengikuti urutan  $\text{Hg} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Cd} = \text{Zn} = \text{Ni} = \text{Co} = \text{Mn}$ . Pada pH 4,7 mengikuti urutan  $\text{Hg} = \text{Fe} = \text{Pb} = \text{Al} = \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Ni} = \text{Zn} > \text{Co} > \text{Mn}$ . Pada pH 5,8 mengikuti urutan  $\text{Hg} = \text{Fe} = \text{Pb} = \text{Al} = \text{Cr} = \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$ .

Mekanisme adsorpsi tergolong kompleks, karena tidak hanya 11 ion logam dan  $\text{H}^+$  (total 12 ion) yang berinteraksi dengan asam humat tetapi mereka juga berinteraksi satu sama lain. Mekanisme yang terlibat tampaknya mencakup pertukaran ion, kopresipitasi dan pembentukan kompleks lingkaran bagian dalam dan luar. Afinitas ion-ion tersebut pada asam humat tidak berkaitan dengan berat atom, nomor atom dan jari-jari ion terhidrat.

## 2.3 Adsorpsi

Menurut Oscik (1982) adsorpsi adalah proses akumulasi substansi adsorbat pada permukaan adsorben yang disebabkan oleh gaya tarik antar molekul atau interaksi kimia atau suatu akibat dari medan gaya pada permukaan padatan (adsorben) yang menarik molekul-molekul gas/uap atau cairan. Proses ini dapat terjadi sebagai proses fisika yang melibatkan gaya van der Waals dan ikatan hidrogen, dan selanjutnya dikenal dengan fisisorpsi atau dapat juga terjadi proses kimia yang melibatkan pembentukan senyawa kimia melalui ikatan kimia yang lebih kuat dan dikenal sebagai kemisorpsi.

Adsorpsi kimia melibatkan ikatan koordinasi sebagai hasil penggunaan bersama pasangan elektron oleh padatan (adsorben) dan adsorbat. Oscik (1982) mengemukakan bahwa pada adsorpsi fisika ikatan pada permukaan adsorben lemah dan bersifat reversibel, sehingga molekul-molekul yang telah teradsorpsi mudah lepas dengan cara menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat terlarut.

Pada proses fisisorpsi, di bawah kondisi suhu dan tekanan tertentu, lapisan adsorpsi yang terbentuk memiliki ketebalan beberapa diameter dari molekul adsorbat,

sedangkan pada kemisorpsi hanya terbentuk lapisan tunggal (*monolayer*).

### Faktor-faktor yang mempengaruhi interaksi logam dengan adsorben

Lyman dkk. (1995) dalam Sujandi (2002) mengemukakan bahwa gaya dorong adsorpsi permukaan merupakan kombinasi dua faktor, yaitu afinitas adsorbat terhadap pelarut dan afinitas adsorbat pada adsorben. Kedua faktor ini dipengaruhi oleh :

#### a. Sifat logam dan ligan

Pendekatan sifat-sifat ion logam dan ligan dikembangkan oleh Pearson (1968) yang menggolongkan akseptor dan donor elektron ke dalam asam dan basa keras dan lunak. Jika adsorbat berupa kation logam dapat dinyatakan sebagai asam Lewis dan gugus-gugus fungsional pada adsorben sebagai basa Lewis, maka pengklasifikasian HSAB (*hard soft acid and base*) dapat diterapkan pada proses adsorpsi.

Secara umum, asam keras cenderung lebih stabil berikatan dengan basa keras, sedangkan asam lunak berikatan stabil dengan basa lunak. Fenomena ini berhubungan dengan energi orbital dari spesies-spesies tersebut.

#### b. Sifat Pelarut

Pada adsorpsi padat-cair, mekanisme adsorpsi bergantung pada faktor-faktor seperti gaya interaksi antara molekul adsorbat dengan permukaan, gaya interaksi antara molekul pelarut dengan permukaan adsorben, dan gaya interaksi antara molekul dari komponen larutan dengan lapisan permukaan adsorben dan pori-porinya (Oscik, 1982). Pelarut dapat ikut teradsorpsi atau sebaliknya dapat mendorong proses adsorpsi.

#### c. pH sistem

Pengikatan kation logam pada ligan permukaan, seperti halnya pengikatan kation logam oleh ligan terlarut sangat dipengaruhi oleh pH. Pada pH rendah, ligan permukaan cenderung terprotonasi, sehingga kation logam juga berkompetisi dengan  $H^+$  untuk terikat pada ligan permukaan. Sebaliknya pada pH tinggi dimana jumlah ion  $OH^-$  besar, menyebabkan ligan permukaan cenderung

terdeprotonasi, sehingga pada saat yang sama terjadi kompetisi antara ligan permukaan dengan ion  $OH^-$  untuk berikatan dengan kation logam.

Menurut Jin dkk., (1996), adsorpsi ion logam pada situs aktif asam humat diasumsikan nonlinear dan mengikuti mekanisme Langmuir-Hinshelwood dengan order reaksi antara 0 dan 1. Model kinetika diekspresikan dalam persamaan matematika berikut :

$$\frac{\ln(C_o / C_A)}{C_o - C_A} + k_o = \frac{k_1 t}{C_o - C_A}$$

dimana  $k_o$  : konstanta laju reaksi order nol  $(\text{mol/L})^{-1}$ ,  $k_1$  : konstanta laju reaksi order satu  $(\text{min}^{-1})$ ,  $C_o$  : konsentrasi ion logam awal,  $C_A$  : konsentrasi ion logam sisa dalam larutan. Plot  $\ln(C_o/C_A)/(C_o-C_A)$  terhadap  $t/(C_o-C_A)$ , diperoleh garis lurus dengan slope  $k_1$  dan intersep  $-k_o$ .

Penerapan model kinetika di atas oleh Jin dkk., (1996), diperoleh bahwa semua intersep dari plot untuk adsorpsi ion tunggal maupun kompetitif menunjukkan nilai positif. Ini berarti  $k_o$  akan berharga negatif untuk semua ion logam yang diamati. Namun  $k_o$  yang diperoleh dituliskan bernilai positif.

Menurut Atkins, 1986 dan Masel, 1996 dalam Santosa (2001), model kinetika L-H harus memenuhi mekanisme L-H yaitu : (i) spesies adsorbat haruslah dua atau lebih, (ii) semua spesies harus pertama kali teradsorpsi pada adsorben, (iii) reaksi yang menghasilkan produk di antara adsorbat harus terjadi pada permukaan adsorben dan (iv) desorpsi produk dari permukaan adsorben (Santosa, 2001).

Berdasarkan alasan di atas, Santosa (2001) mengusulkan model kinetika baru yang menggambarkan adsorpsi ion logam pada asam humat. Model kinetika baru yang diusulkan adalah sebagai berikut:

$$\frac{\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right)}{C_A} = k_1 \frac{t}{C_A} + K$$

Plot  $\frac{\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right)}{C_A}$  terhadap  $t/C_A$  akan diperoleh

garis lurus dengan slope  $k_1$  dan intersep  $K$ .

Untuk mengetahui kapasitas dan energi adsorpsi dapat dihitung berdasarkan model isoterm Langmuir sesuai dengan persamaan berikut :

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{bK} + \frac{C}{b}$$

dimana  $C$  : konsentrasi adsorbat sisa dalam larutan,  $m$  : jumlah adsorbat yang teradsorpsi oleh adsorben,  $b$  : jumlah maksimum adsorbat yang mengisi adsorben,  $K$  : konstanta keseimbangan adsorpsi.

Plot  $C/m$  terhadap  $C$  memberikan garis lurus dengan dengan slope  $1/b$  dan intersep  $1/bK$ , sehingga tetapan  $K$  dan  $b$  dapat ditentukan. Berdasarkan harga  $K$ , maka energi adsorpsi dapat dihitung menggunakan persamaan berikut :

$$E_{ads} = R T \ln K$$

### III. METODE PENELITIAN

#### 3.1 Laju adsorpsi Cd(II) dan Pb(II)

Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. Sebanyak 10 mg asam humat diinteraksikan dengan 50 mL larutan Cd(II) 50 mg/L. Interaksi dilakukan pada pH optimum untuk adsorpsi Cd(II) pada adsorben asam humat. Campuran diaduk dengan pengaduk magnet. Kadmium(II) diinteraksikan dengan asam humat selama 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 dan 120 menit. Kemudian sampel disaring menggunakan kertas saring whatman 42. Konsentrasi Cd(II) terhidrat dalam filtrat ditentukan menggunakan Elektroda Selektif Ion (ESI), dan konsentrasi Cd(II) total dalam filtrat ditentukan dengan Spektroskopi Serapan Atom (SSA).

Konsentrasi Cd(II) yang teradsorpsi ditentukan dengan rumus: konsentrasi Cd(II) awal dikurangi dengan konsentrasi Cd(II) total pada filtrat. Sedangkan konsentrasi Cd(II) yang terkompleks dengan asam humat terlarut adalah: konsentrasi Cd(II) total pada filtrat

dikurangi konsentrasi Cd(II) terhidrat pada filtrat. Untuk proses adsorpsi Pb(II) sama dengan logam Cd(II)

#### 3.2 Isoterm adsorpsi Cd(II) dan Pb(II)

Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. Sebanyak 10 mg asam humat diinteraksikan dengan 50 mL larutan Cd(II) dengan konsentrasi 10, 20, 40, 60, 100, 150, 200, 300 mg/L. pH larutan sistem diatur pada pH optimum untuk adsorpsi Cd(II) pada asam humat. Larutan campuran diaduk dengan pengaduk magnet dan diinteraksikan selama waktu yang diperlukan untuk mencapai keseimbangan yang diperoleh dari penentuan waktu adsorpsi Cd(II) pada asam humat. Kemudian supernatan dipisahkan dari padatnya dengan disaring menggunakan kertas saring whatman 42. Konsentrasi Cd(II) terhidrat dalam filtrat ditentukan menggunakan Elektroda Selektif Ion (ESI), dan konsentrasi Cd(II) total dalam filtrat ditentukan dengan Spektroskopi Serapan Atom (SSA).

Konsentrasi Cd(II) yang teradsorpsi adalah: konsentrasi Cd(II) awal dikurangi konsentrasi Cd(II) total. Sedangkan konsentrasi Cd(II) yang terkompleks dengan asam humat terlarut adalah: konsentrasi Cd(II) total pada filtrat dikurangi konsentrasi Cd(II) terhidrat pada filtrat. Untuk proses adsorpsi Pb(II) sama dengan logam Cd(II)

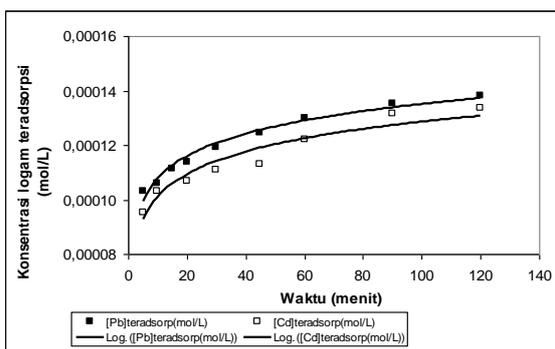
### IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Kinetika Adsorpsi Cd(II) dan Pb(II) pada Asam Humat

Untuk mengetahui laju adsorpsi Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat, dilakukan penelitian dengan cara menginteraksikan asam humat dengan Cd(II) dan Pb(II) dengan konsentrasi tertentu dan waktu interaksi yang bervariasi. Waktu interaksi yang diperlukan untuk mencapai keseimbangan adsorpsi dapat digunakan sebagai ukuran laju reaksi. Semakin sedikit waktu interaksi, maka semakin tinggi laju reaksi. Apabila keseimbangan adsorpsi telah tercapai,

penambahan waktu interaksi tidak menambah jumlah logam yang teradsorp.

Oscik (1982) menyatakan bahwa adsorpsi dari fase gas maupun larutan umumnya adsorbat menuju ke permukaan adsorben dalam waktu relatif pendek, sedangkan keseimbangan adsorpsi memerlukan waktu yang lebih lama. Hasil penelitian pengaruh waktu interaksi terhadap adsorpsi Pb(II) dan Cd(II) pada asam humat ditunjukkan pada Gambar 1.

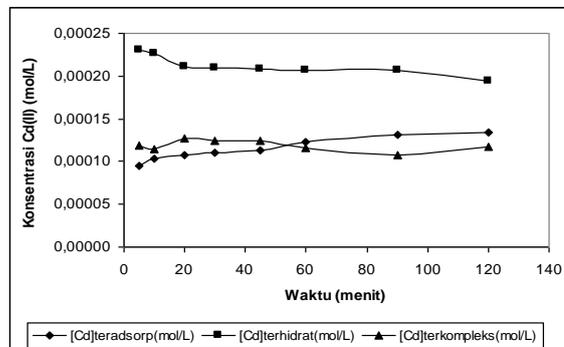


Gambar 1. Pengaruh waktu interaksi terhadap adsorpsi Pb(II) dan Cd(II) pada asam humat

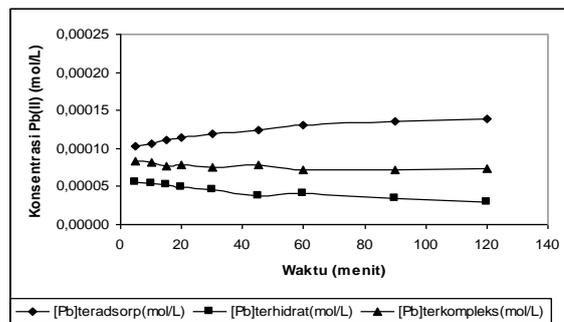
Berdasarkan Gambar 1 terlihat bahwa adsorpsi Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat memiliki kecenderungan yang sama yaitu terus meningkat dengan meningkatnya waktu interaksi dan adsorpsi berlangsung relatif cepat sebelum 5 menit. Pada interaksi 5-60 menit, baik Cd(II) maupun Pb(II) menunjukkan peningkatan adsorpsi yang cukup signifikan, namun demikian pertambahan waktu interaksi yang semakin besar relatif tidak menambah jumlah logam yang teradsorp. Dengan kata lain pertambahan jumlah logam yang teradsorp tidak sebanding dengan pertambahan waktu interaksi. Hal ini dapat dikatakan bahwa adsorpsi telah mencapai keseimbangan.

Telah diketahui bahwa, asam humat baik fraksi terlarut maupun fraksi tak larut dapat berinteraksi dengan ion logam. Oleh karena itu, pada penelitian ini juga dipelajari interaksi Cd(II) dan Pb(II) dengan asam humat baik fraksi tak larut maupun fraksi terlarut. Hasil penelitian pengaruh waktu interaksi terhadap spesiasi Cd(II) dan

Pb(II), yaitu Cd(II) dan Pb(II) yang teradsorp, terhidrat maupun yang membentuk kompleks dengan asam humat ditunjukkan pada Gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Pengaruh waktu interaksi terhadap spesiasi Cd(II) dengan asam humat



Gambar 3. Pengaruh waktu interaksi terhadap spesiasi Pb(II) dengan asam humat

Hasil penelitian yang terlihat pada Gambar 2 dan 3 menunjukkan bahwa jumlah Cd(II) dan Pb(II) yang membentuk kompleks dengan asam humat terlarut semakin menurun dengan meningkatnya waktu interaksi. Pada gambar tersebut juga terlihat bahwa proporsi jumlah Cd(II) yang membentuk kompleks Cd(II)-humat dengan jumlah logam Cd yang teradsorp hampir sama. Hal ini sangat berbeda dengan Pb(II), dimana Pb(II) lebih banyak yang teradsorp dibandingkan yang membentuk kompleks Pb(II)-humat. Hal ini mengindikasikan bahwa Cd(II) lebih mudah membentuk kompleks dibandingkan Pb(II). Mudahnya Cd(II) membentuk kompleks Cd(II)-humat dibandingkan Pb(II) kemungkinan disebabkan Cd(II) memiliki orbital terluar d yang energinya *match* (setara) dengan orbital atom donor (atom ligan) sehingga

saat ligan mendekati Cd(II) terjadi pemisahan (*splitting*) orbital d dan dihasilkan energi. Energi inilah yang digunakan untuk membentuk kompleks Cd(II)-humat. Akibat pembentukan kompleks Cd(II)-humat, kemungkinan Cd(II) memiliki kemampuan ‘membongkar’ ikatan makromolekul asam humat baik antar maupun inter makromolekul asam humat, untuk membentuk ikatan Cd(II)-humat terlarut.

Ikatan ion-ion logam dengan asam humat melibatkan proses yang kompleks seperti kompleksasi, khelat, interaksi coulomb, pembentukan garam dan pengendapan (Hayes dan Swift, 1978; Greenland dan Hayes, 1987 dalam Jin X dkk., 1996). Semua proses ini dapat dikarakterisasi sebagai bentuk perubahan energi. Berdasarkan pada studi fenomena nonlinear yang dilakukan para peneliti, menyatakan bahwa proses yang melibatkan berbagai bentuk energi dapat dikategorikan sebagai fenomena nonlinear. Proses-proses yang melibatkan plasma, protein, polimer organik, dan larutan secara umum mengikuti proses nonlinear. Demikian juga asam humat, sebagai makromolekul mengikuti proses nonlinear. Proses nonlinear digambarkan sebagai bentuk matematika yang menggambarkan interaksi dari fenomena fisik atau kimia dari makromolekul tersebut.

Model kinetika nonlinear Langmuir-Hinshelwood dapat digunakan untuk menggambarkan sorpsi ion-ion logam pada asam humat. Menurut Atkins (1986) dan Masel (1996) model kinetika L-H harus memenuhi mekanisme L-H yaitu: (i) spesies adsorbat haruslah dua atau lebih, (ii) semua spesies harus pertama kali teradsorpsi pada adsorben, (iii) reaksi yang menghasilkan produk di antara adsorbat harus terjadi pada permukaan adsorben dan (iv) desorpsi produk dari permukaan adsorben (Santosa, 2001).

Berdasarkan mekanisme L-H di atas, menjadi tidak realistis jika adsorpsi ion logam pada sistem larutan ion tunggal diasumsikan mengikuti model kinetika L-H.

Oleh karena itu Santosa (2001) mengusulkan model kinetika baru untuk menggambarkan adsorpsi kation logam pada asam humat berdasarkan penurunan persamaan isoterm Langmuir. Model persamaan tersebut adalah sebagai berikut :

$$\frac{\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right)}{C_A} = k_1 \frac{t}{C_A} + K$$

Dengan membuat kurva linear  $\frac{\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right)}{C_A}$  terhadap  $t/C_A$ , dapat ditentukan harga K dan  $k_1$  masing-masing dari intersep dan slope.

Penerapan model kinetika yang diusulkan Santosa (2001) memberikan data konstanta laju adsorpsi ( $k_1$ ) dan konstanta keseimbangan adsorpsi (K) yang ditunjukkan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Parameter kinetika dengan menerapkan model kinetika yang diusulkan Santosa (2001) untuk adsorpsi Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat

Logam	Parameter kinetika orde satu yang mencapai keseimbangan	
	$k_1$ (menit <sup>-1</sup> )/10 mg AH	K (mol/L) <sup>-1</sup>
Cd(II)	0,0012	729,4
Pb(II)	0,0038	4336,5

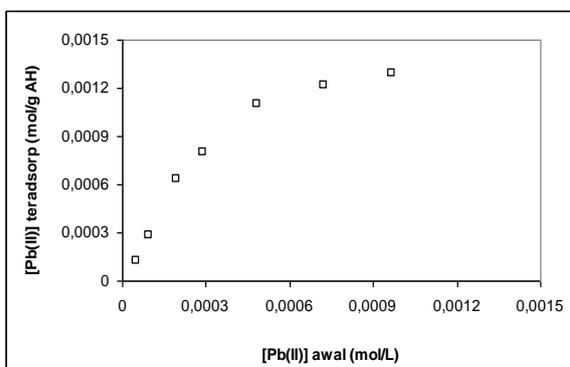
Data Tabel 1 menunjukkan bahwa kecepatan adsorpsi Pb(II) lebih besar dibandingkan Cd(II). Berdasarkan harga K tersebut terlihat bahwa kemampuan asam humat mengadsorb Pb(II) lebih besar dibandingkan Cd(II).

Telah diketahui bahwa salah satu faktor yang mempengaruhi interaksi logam dengan adsorben adalah sifat ion logam dan jenis ligan. Lyman dkk. (1995) dalam Sujandi (2002) mengemukakan bahwa gaya dorong adsorpsi permukaan merupakan kombinasi dua faktor, yaitu afinitas adsorbat terhadap pelarut dan afinitas adsorbat pada adsorben.

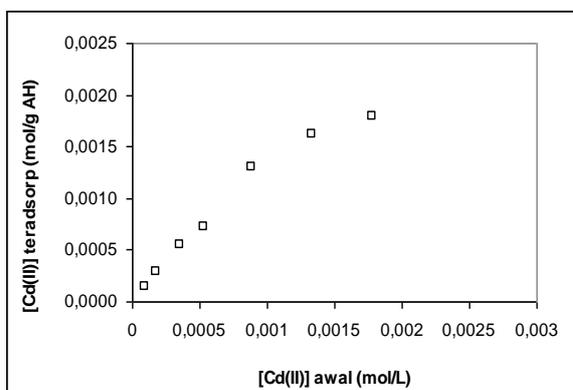
Berdasarkan klasifikasi elektrofili-nukleofil keras-lunak Pearson, Pb(II) termasuk dalam golongan elektrofili menengah (antara keras-lunak), sedangkan Cd(II) dikategorikan sebagai elektrofili lunak. Gugus karboksilat sebagai gugus utama asam humat yang berperan aktif dalam interaksi logam-asam humat yang mengalami deprotonasi merupakan nukleofil keras, sehingga Pb(II) lebih cepat dan mudah teradsorpsi dibandingkan Cd(II).

#### 4.2 Isoterm Adsorpsi Pb(II) dan Cd(II)

Isoterm adsorpsi merupakan hubungan keseimbangan antara konsentrasi adsorbat dalam fasa fluida dan konsentrasi adsorbat di dalam partikel adsorben pada temperatur tertentu. Untuk mempelajari isoterm adsorpsi Pb(II) dan Cd(II), diinteraksikan 10 mg asam humat murni dengan Pb(II) dan Cd(II) pada berbagai konsentrasi selama 30 menit. Pola isoterm adsorpsi Pb(II) dan Cd(II) hasil penelitian ditunjukkan pada Gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Pola isoterm adsorpsi Pb(II)



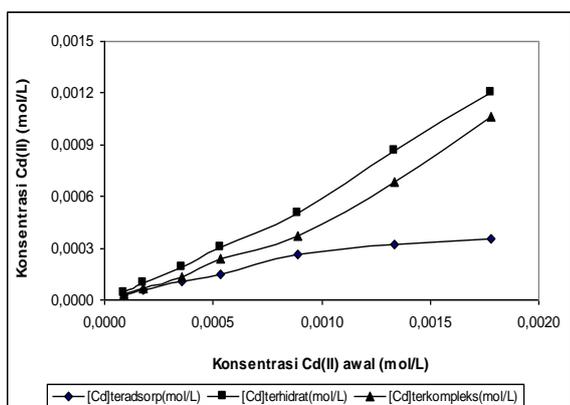
Gambar 5. Pola isoterm adsorpsi Cd(II)

Secara umum pola isoterm adsorpsi yang ditunjukkan pada Gambar 4 dan 5 menunjukkan terjadi kenaikan jumlah ion logam yang teradsorpsi per gram adsorben seiring dengan naiknya konsentrasi ion logam yang diinteraksikan. Pada konsentrasi aplikasi 100-200 mg/L, jumlah logam yang teradsorpsi relatif tidak bertambah, hal ini menunjukkan bahwa semua situs pada permukaan adsorben telah terisi penuh oleh adsorbat (ion logam). Dari Gambar 4 dan 5 menunjukkan bahwa proses adsorpsi berjalan mengikuti proses non-linear, yaitu jumlah ion yang teradsorpsi dengan jumlah ion yang tidak teradsorpsi tidak proporsional atau tidak mengikuti suatu konstanta rasio yang konstan (Giddings, 1991).

Pada konsentrasi aplikasi Cd(II) rendah, jumlah logam yang teradsorpsi lebih kecil dibandingkan yang tidak teradsorpsi. Hal ini menunjukkan bahwa selain terjadi pembentukan ikatan Cd-situs aktif adsorben, kemungkinan juga diikuti proses pemutusan ikatan Cd-situs aktif (desorpsi). Rendahnya Cd(II) yang teradsorpsi pada asam humat pada konsentrasi aplikasi rendah juga disebabkan oleh banyaknya asam humat yang terlarut, untuk membentuk kompleks Cd-asam humat. Hal ini didukung dengan hasil penelitian bahwa pada konsentrasi aplikasi rendah, logam Cd yang membentuk kompleks Cd-asam humat lebih besar dibandingkan yang teradsorpsi seperti ditunjukkan pada Gambar 6.

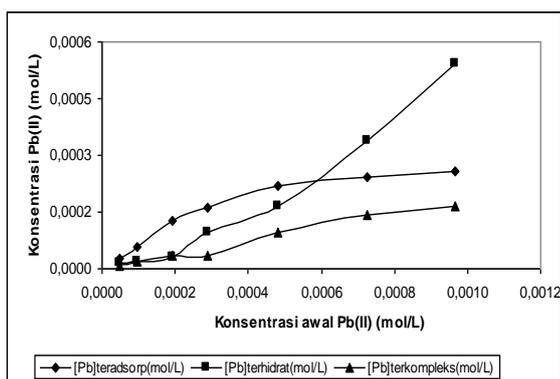
Pada Gambar 6 juga terlihat bahwa dengan bertambahnya konsentrasi Cd(II) yang diaplikasikan, jumlah logam yang teradsorpsi maupun yang membentuk kompleks juga meningkat. Namun pada saat jumlah Cd(II) yang teradsorpsi pada asam humat mencapai nilai maksimum, logam Cd yang membentuk kompleks dengan asam humat semakin meningkat. Telah diterangkan sebelumnya bahwa Cd(II) sangat mudah membentuk kompleks Cd(II)-asam humat terlarut. Hal ini menjadikan dengan meningkatnya jumlah Cd(II) yang diinteraksikan dengan asam humat, Cd(II) sisa (yang tidak teradsorpsi)

oleh padatan asam humat cenderung membentuk kompleks Cd(II)-asam humat.



**Gambar 6.** Pengaruh konsentrasi awal Cd(II) terhadap spesiasi Cd(II) dengan asam humat

Hal sebaliknya terjadi pada Pb(II), pada konsentrasi aplikasi rendah (10-60 mg/L) jumlah Pb(II) yang teradsorp lebih besar dibandingkan yang tidak teradsorp yang ditunjukkan konsentrasi keseimbangan Pb(II) yang rendah. Hal ini didukung dengan hasil penelitian bahwa pada konsentrasi aplikasi rendah, Pb(II) yang membentuk kompleks Pb(II)-asam humat lebih kecil dibandingkan jumlah yang teradsorp seperti ditunjukkan pada Gambar 7.



**Gambar 7.** Pengaruh konsentrasi awal Pb(II) terhadap spesiasi Pb(II) dengan asam humat

Dengan bertambahnya konsentrasi Pb(II) yang diaplikasikan, jumlah Pb(II) yang teradsorp maupun yang terkompleks dengan asam humat juga semakin meningkat, namun akhirnya konstan. Jumlah Pb(II) untuk teradsorp maupun membentuk kompleks dengan asam humat

terlarut memberikan profil (kecenderungan) yang hampir sama. Hal ini sangat berbeda dengan pembentukan kompleks Cd(II)-asam humat yang terus meningkat dengan bertambahnya konsentrasi Cd(II) yang diaplikasikan seperti ditunjukkan pada Gambar 7. Hal ini disebabkan kompleks Pb(II)-asam humat relatif kurang stabil jika dibandingkan dengan kompleks Cd(II)-asam humat. Ketidakstabilan kompleks Pb(II)-asam humat, menjadikan Pb(II) yang tidak teradsorp cenderung dalam bentuk terhidrat. Hal ini didukung oleh interaksi dilakukan dalam medium air yang bersifat polar, dimana Pb(II) lebih tertarik atom O dari H<sub>2</sub>O, menjadikan Pb(II) lebih banyak yang terhidrat.

Menurut Shaw (1980), jumlah keadaan maksimal yang ada menunjukkan jumlah lapisan adsorbat yang terbentuk pada permukaan adsorben. Jika keadaan maksimal berjumlah satu, maka adsorpsi tersebut mengikuti pola *monolayer* (lapis tunggal), sedangkan jika lebih dari satu, maka adsorpsi mengikuti pola *multilayer*.

Hasil yang diperoleh dari penelitian ini menunjukkan pola isoterm adsorpsi Cd(II) dan Pb(II) pada konsentrasi aplikasi 10-200 mg/L mengikuti pola *monolayer*.

### 4.3 Kapasitas dan Energi Adsorpsi Cd(II) dan Pb(II)

Pola isoterm adsorpsi Cd(II) dan Pb(II) hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi maksimum terjadi pada lapis tunggal (*monolayer*). Hal ini menunjukkan bahwa pola isoterm mengikuti pola isoterm adsorpsi Langmuir yang salah satu asumsinya adalah adsorpsi hanya terbatas pada pembentukan lapis tunggal (*monolayer*). Asumsi Langmuir yang lain adalah semua situs aktif adalah setara. Asumsi ini dapat dipenuhi dengan pendekatan bahwa gugus atau situs aktif dalam asam humat yang berperan dalam interaksi dengan kation logam adalah gugus -COOH, dimana gugus inilah yang paling dominan mengalami deprotonasi pada pH interaksi baik Cd(II) maupun Pb(II).

Penerapan persamaan isoterm Langmuir dapat digunakan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi dan energi adsorpsi Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat. Harga kapasitas adsorpsi ditentukan dari slope grafik (1/b), sedangkan besarnya energi adsorpsi ditentukan secara tidak langsung dengan menghitung harga K dari intersep grafik. Selanjutnya harga energi adsorpsi dapat dihitung dari harga K menurut persamaan :

$$E_{\text{ads}} = RT \ln K$$

Hasil perhitungan kapasitas adsorpsi, konstanta kesetimbangan (K) dan energi adsorpsi dengan menggunakan persamaan isoterm Langmuir ditunjukkan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Harga kapasitas adsorpsi (b), konstanta kesetimbangan (K) dan energi adsorpsi (E) yang dihitung dengan menggunakan persamaan isoterm Langmuir

Spesies	b (mol/g)	K (mol/L) <sup>-1</sup>	E (kJ/mol)
Cd(II)	0,00383	675	16,1
Pb(II)	0,00166	5656	21,4

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi Cd(II) lebih besar dibandingkan Pb(II). Jika ditinjau berdasarkan teori HSAB Pearson, maka kapasitas Pb(II) yang teradsorpsi pada asam humat akan lebih besar dibandingkan Cd(II), dimana afinitas Pb(II) terhadap gugus-gugus fungsional asam humat (gugus -COOH) yang merupakan nukleofil keras lebih besar dibandingkan Cd(II) yang merupakan elektrofil lunak. Namun demikian hasil penelitian menunjukkan sebaliknya. Seperti telah dijelaskan sebelumnya bahwa Cd(II) sangat mudah membentuk kompleks dengan asam humat. Kemungkinan kompleks Cd(II)-humat yang terbentuk saling berikatan dengan kompleks Cd(II)-humat yang lain untuk membentuk sebuah agregat yang besar, sehingga air sebagai medium tidak mampu mensolvasi, akibatnya asam humat terlarut menjadi terendapkan, sehingga meningkatkan

kapasitas adsorpsi Cd(II) pada asam humat. Hal ini didukung oleh penelitian yang dilakukan Liu dan Huang, yang mengamati struktur konformasi kompleks Cd(II)-AH. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan meningkatnya logam Cd yang terkompleks dengan asam humat, meningkatkan agregasi asam humat. Ion-ion kadmium digambarkan berkoordinasi dengan gugus fungsional asam humat (gugus -COO<sup>-</sup>).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa energi adsorpsi kedua logam relatif kecil. Namun demikian rendahnya energi adsorpsi ini tidaklah menunjukkan bahwa adsorpsi hanya berlangsung melalui interaksi fisika saja, tetapi menunjukkan kalau interaksi fisika ikut berperan dalam mekanisme adsorpsi selain interaksi secara kimia. Menurut Jin dkk. (1996), rendahnya energi adsorpsi ini dapat diakibatkan oleh mekanisme pengikatan ion logam pada asam humat bersifat kompleks akibat banyaknya jenis gugus fungsional asam humat yang dapat mengikat ion logam dan memiliki reaktivitas yang berbeda sehingga dapat mengikat ion logam melalui interaksi fisika maupun kimia. Hal ini sejalan dengan pendapat Stevenson (1994) yang menyatakan bahwa pengikatan ion logam dengan asam humat dapat terjadi melalui (i) pembentukan ikatan hidrogen atau jembatan air, (ii) interaksi elektrostatik dengan muatan negatif dari gugus -COOH, (iii) pembentukan ikatan koordinasi dengan satu gugus donor dan (iv) pembentukan struktur khelat atau cincin, seperti kombinasi -COO<sup>-</sup> dan -OH fenolat.

## V. KESIMPULAN

- Laju adsorpsi logam Pb(II) dan Cd(II) pada asam humat merupakan orde satu. Laju adsorpsi Pb(II) lebih besar dibandingkan Cd(II) dengan konstanta laju adsorpsi Pb(II) sebesar  $3,8 \times 10^{-3}$  menit<sup>-1</sup> sedangkan Cd(II) sebesar  $1,2 \times 10^{-3}$  menit<sup>-1</sup>. Timbal(II) merupakan elektrofil yang lebih keras dibandingkan Cd(II), hal ini mengakibatkan Pb(II) relatif lebih banyak dan lebih cepat

- teradsorp pada sisi aktif asam humat yang telah mengalami deprotonasi.
- b. Isoterm adsorpsi Cd(II) dan Pb(II) pada asam humat mengikuti pola isoterm Langmuir. Kapasitas adsorpsi Cd(II) lebih besar dibandingkan Pb(II) masing-masing sebesar  $3,83 \times 10^{-3}$  dan  $1,66 \times 10^{-3}$  mol/g. Hal ini disebabkan dengan meningkatnya Cd(II) yang membentuk kompleks Cd(II)-AH telah meningkatkan agregasi asam humat, sehingga meningkatkan kapasitas adsorpsi Cd(II) pada asam humat.
  - c. Energi adsorpsi kedua logam relatif kecil yaitu sebesar 16,1 untuk logam Cd(II) dan 21,4 kJ/mol untuk logam Pb(II). Namun demikian rendahnya energi adsorpsi ini tidaklah menunjukkan bahwa adsorpsi hanya berlangsung melalui interaksi fisika saja, tetapi menunjukkan kalau interaksi fisika ikut berperan dalam mekanisme adsorpsi selain interaksi secara kimia.

## VI. DAFTAR PUSTAKA

- Adamson, A.W., 1990, *Physical Chemistry of Surfaces*, Fifth Editions, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. dan P. MacCarthy, P., 1985, "Humic Substance in Soil, Sediment and Water" : *Geochemistry, Isolation, and Characterization*, John Wiley & Sons, New York.
- Alberty, R.A., Daniels, F., penerjemah N.M Surdia, 1992, *Kimia Fisika*, Edisi kelima, Versi SI, Erlangga, Jakarta.
- Alimin, 2000, "Fraksinasi Asam Humat dan Pengaruhnya pada Kelarutan Ion Logam Seng(II), Kadmium(II), Magnesium(II), dan Kalsium(II)", Tesis, Program Pascasarjana, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Avena, M.J. dan Koopal, L.K., 1999, Kinetics of Humic Acid Adsorption at Solid-Water Interfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2739-2744.
- Chung, K.H., Seong W.Rhee, Hyun S.Shin, dan Christopher H.Moon, 1996, "Probe of Cadmium (II) Binding on Soil Fulvic Acid Investigated by  $^{113}\text{Cd}$  NMR Spectroscopy", *Can. J. Chem.*, 74: 1360-1365.
- Connel, D.W., dan Miller, G.J., Penerjemah Yanti Koestoer, 1995, "Kimia dan Ekotoksikologi Pencemaran", UI Press, Jakarta.
- Darmono, 1995, "Logam dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup", UI-Press, Jakarta.
- Gardea, J.L.-Torresday, Tang, L., dan Salvador, J.M., "Copper Adsorption by Sphagnum Peat Moss and Its Different Humic Fractions", *Proceedings of the 10<sup>th</sup> Annual Conference on Hazardous waste Research*, Texas.
- Gosh, K., dan Schnitzer, M., 1980, "Macromolecular Structures of Humic Substances", *Soil Science*, 129
- Hayes, M.B., dan Himes, F.L., 1986, "Nature and Properties of Humus-Mineral Complexes", In : "Interaction of Soil Mineral with Natural Organics and Microbes" (P.M. Huang dan M.Schnitzer), *Soil Sci. Soc. Am. Special Publ.*, 17, *Soil Sci. Am., Madison, WI* : 103-158.
- Huang, P. M.dan Schnitzer, M., 1986, "Interaction of Soils Minerals With Natural Organic and Microbes", *Soil Sci. Soc. Am. Inc.*, New York.
- Hunter K.A, Kim P.J, dan Reid R.Malcolm, 1999, "Factors Influencing the Inorganic Speciation of Trace Metal Cations in Fresh Waters", *Mar.Freshwater Res.*, 50 : 367-372.
- Jin, X., Bailey G.W., Yu, Y.S., dan Lynch, A.T., 1996, "Kinetics of Single and Multiple Metal Ion Sorption Processes on Humic Substances", *Soil Science*, 161 : 509-519.
- Kerndorff, H., dan Schnitzer, M., 1980, "Sorptions of Metals on Humic Acid", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44 : 1577-1581.

- Kipton, H., Powell, J. and Town, R.M., 1992, "Solubility and Fractionation of Humic Acid, Effect of pH and Ionic Medium", *Anal. Chim. Acta*, 267 : 47-54.
- Liu Aiguo dan Gonzales, R.D., 2000, "Modeling Adsorption of Copper(II), Cadmium(II) and Lead(II) on Purified Humic Acid", *Langmuir*, 16 : 3902-3909.
- Liu C. dan Huang, P.M., 1999, "Atomic Force Microscopy of pH, Ionic Strength and Cadmium Effects on Surface Features of Humic Acid", In : "Understanding Humic Substances" : *Advanced Methods, Properties and Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Manahan, S.E., 2000, "Environmental Chemistry", Seventh Edition, Willard Grant Press, Boston.
- Ościak, J., 1982, "Adsorption", John Wiley & Sons, New York.
- Sanchez-Cortez, S., Francioso, O., Garcia-Ramos, J.V., Marzadori, C., and Gessa, C.C.C., 2000, "Formation of Humic-like substances from Phenols by means SERS Spectroscopy, p.121, In : *Proceedings 10<sup>th</sup> International Meeting of the International-Humic Substances Society*, IHSS 10, 24-28 July 2000-Toulouse (France).
- Santosa, S.J., 2001, "Adsorption Kinetics of Cd(II) and Cr(III) by Humic Acid", dalam *Prosiding Seminar Nasional Kimia IX*, Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 21 Mei 2001.
- Schnitzer, M., 1986, "Pengikatan Bahan Humat oleh Koloid Mineral Tanah", (dalam Huang, P.M, dan Schnitzer, M., 1986, "Interaksi Mineral Tanah dengan Organik Alami dan Mikroba", Terjemahan : Goenadi, D.H., 1997), Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Schlebaum, W., 1999, "Organic Contaminants in Soil Desorption Kinetics and Microbial Degradation", Wageningen.
- Senesi, N., 1994, "Spectroscopic Studies of Metal Ion Humic Substance Complexation in Soil", In : *15<sup>th</sup> World Congress of Soil Sci.*, Acapulco, Mexico.
- Spark, K.M., Wells, J.D., dan Johnson, B.B., 1997, "The Interaction of Humic Acid With Heavy Metals", *Aus. J. Soil Res.*, 35 : 89-101.
- Stevenson, F.J., 1994, "Humus Chemistry : Genesis, Composition, Reactions", John Wiley & Sons Inc., New York.
- Stumm, W dan Morgan, J.J, 1996, "Aquatic Chemistry", Third Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Sudiono, S., Narsito, dan Santosa, S.J., 2001, "Studi Interaksi Asam Humat dengan Cu(II) dan Ni(II)", dalam *Prosiding Seminar Nasional Kimia IX*, Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 21 Mei 2001.
- Varrault, G., Camel, V., and Bermond, A., 2000, Adsorption of Trace Metal Ion onto Humic Acid, p. 587-588, in: *Proceedings 10<sup>th</sup> International Meeting of the International-Humic Substances Society*, IHSS 10, 24-28 July 2000-Toulouse (France).
- Zavarzina, A.G., Demin, V.V., 2000, Complexation of Molecular-Size Fractionated Humic Acids with Zink and Cadmium, p. 649-654, in: *Proceedings 10<sup>th</sup> International Meeting of the International-Humic Substances Society*, IHSS 10, 24-28 July 2000-Toulouse (France).