

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI ADSORBEN ASAM HUMAT TERIMOBILISASI
PADA HIBRIDA MERKAPTO SILIKA DARI ABU SEKAM PADI**

**SYHTESIS AND CHARACTERIZATION HUMIC ACID IMMOBILIZED BY
MERCAPTO SILICA HYBRID FROM RICE HULL ASH**

Radna Nurmasari^{*)}, Dwi Rasy Mujiyanti, Hari Fitra

Program Studi S1 Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat,
Jl. A. Yani Km. 36 Banjarbaru Kalimantan Selatan
e-mail : radna_nurmasari@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi asam humat (AH) pada hibrida merkapto silika (HMS) dengan metode imobilisasi menjadi asam humat–hibrida merkapto silika (AH-HMS). Penelitian ini bertujuan mensintesis asam humat pada hibrida merkapto silika dan menentukan karakteristik gugus fungsional yang berperan aktif pada asam humat, HMS dan adsorben asam humat yang terimobilisasi pada hibrida merkapto silika dari abu sekam padi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa karakteristik gugus fungsi yang berperan dalam adsorpsi logam Pb(II) dari AH-HMS yaitu gugus –SH, pada AH yaitu gugus –COOH, dan pada HMS yaitu gugus –SH.

Kata kunci: AH-HMS, pH, kapasitas adsorpsi, gugus fungsi.

ABSTRACT

The research of syhthesis and characterization of humic acid (HA) at mercapto silica hybrid (MSH) with immobilization method becomes humic acid-mercapto silica hybrid (HA-MSH) has been done. This research aim to syhthesis humic acid (HA) at mercapto silica hybrid (MSH) and determines functional bunch characteristic standing is active at humic acid, MSH and humic acid adsorbent immobilization at mercapto silica hybrid from ricehull ash. Result of research indicated that functional group characteristic standing in adsorption of metal Pb(II) from HA-MSH that is bunch -SH, at HA that is bunch -COOH, and at MSH that is bunch -SH.

Key words :AH-HMS, pH, Adsorption capacities, functional group

PENDAHULUAN

Salah satu metode untuk mengatasi pencemaran ini yaitu metode adsorpsi dengan menggunakan bahan alam yang berpotensi sebagai adsorben logam berat seperti asam humat yang berasal dari tanah gambut (Santoso dkk., 2007). Kemampuan asam humat mengikat logam cenderung meningkat pada pH yang lebih besar. Namun demikian, aplikasi asam humat secara langsung sebagai adsorben dihadapkan pada kendala karena sifat asam humat yang mudah larut pada pH ≥ 6 . Salah satu cara untuk menurunkan kelarutan asam humat adalah dengan metode imobilisasi asam humat pada suatu padatan pendukung (Sanjay *et al.*, 1999).

Metode imobilisasi dapat menurunkan kelarutan asam humat hingga 37,41% (b/b) pada pH 12, sementara asam humat tanpa imobilisasi larut hampir 100% (b/b) pada pH ≥ 6 . Menurut Stevenson (1994), kapasitas tukar kation senyawa humat terhadap ion logam optimum di 60 menit, besar masing-masing kapasitas adsorpsinya adalah 86,7 $\mu\text{mol/g}$, 319,49 $\mu\text{mol/g}$, dan 256,41 $\mu\text{mol/g}$.

Airoldi & Prado (2002), telah melakukan penelitian tentang asam humat terimobilisasi silika gel yang disintesis dari

adalah ekuivalen dengan jumlah gugus fungsi karboksilat.

Buhani dkk., (2009) telah melakukan penelitian tentang modifikasi permukaan silika secara kimia melalui proses sol gel menggunakan prekursor TEOS dengan gugus amin yang berasal dari senyawa aktif *3-aminopropiltrimetoksisilan* (3-APTMS) dan gugus merkaptido dari senyawa *3-merkaptopropiltrimetoksisilan* (3-MPTMS). Adsorben ini digunakan untuk kajian kapasitas adsorpsi terhadap ion Cd(II) serta kompetisinya terhadap ion Ni(II), Cu(II) dan Zn(II). Data kapasitas adsorpsi ion Cd(II) pada silika gel (SG), HMS (hibrida merkaptido-silika), dan HAS (hibrida amino-silika) pada saat keadaan jenuh ditentukan menggunakan persamaan Langmuir, yaitu pada pH optimum untuk adsorben HAS dicapai pada pH 6, sedangkan pH optimum untuk HMS dicapai pada pH 5. Dengan waktu interaksi adsorpsi ion Cd(II) pada adsorben HMS abu sekam padi yang dimodifikasi dengan senyawa hibrida *3-aminopropyltrimethoxysilane* (3-APTMS). Penggabungan silika gel dan 3-APTMS menghasilkan senyawa hibrida SiAPTMS. Kombinasi pemanfaatan asam

humat dengan SiAPTMS ini menghasilkan peningkatan kestabilan termal yang lebih baik dibandingkan dengan asam humat yang diimobilisasi dengan silika gel tanpa modifikasi.

Dengan demikian penelitian tentang sintesis dan karakteristik gugus fungsional terhadap asam humat dan asam humat terimobilisasi HMS, perlu dilakukan dalam rangka mendapatkan adsorben yang lebih baik lagi dalam menyerap logam berat. Adsorben yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan *Fourier transformation infra red*(FTIR).

METODOLOGI PENELITIAN

Ekstraksi asam humat dari tanah gambut

Sebanyak 500,00 gram tanah gambut dalam gelas beaker 1000 ml ditimbang menggunakan neraca analitik dan dipindahkan tanah gambut tersebut ke dalam wadah plastik. Ditambahkan dengan 5 liter larutan NaOH 0,1 N ke dalam gelas beaker (perbandingan tanah gambut dengan pelarut 1:10 kg/l). Kemudian diaduk tanah gambut tersebut dengan menggunakan pengaduk kayu selama 30 menit dan didiamkan selama 24 jam. Supernatan yang terbentuk didekantir, kemudian diasamkan dengan larutan HNO₃ 6 N hingga mencapai pH 1 dan didiamkan kembali selama 24 jam. Supernatan yang terbentuk dibuang dengan cara mendekantir, kemudian endapannya

dimurnikan dengan cara menambahkan larutan HCl 0,1 N dan larutan HF 0,1 N (dengan perbandingan 1:1) dan didiamkan selama 24 jam. Kemudian endapan dibilas dengan akuades sampai bebas Cl⁻ dan disaring dengan kertas saring, kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu 70^oC sampai endapan bebas air.

Pembuatan larutan natrium silikat

Sebanyak 20,00 gram abu sekam padi ditimbang dalam gelas beaker 1000 ml menggunakan neraca analitik. Dicuci dengan 120 ml HCl 6 M dan dinetralkan dengan akuades. Abu sekam padi bersih dikeringkan dalam oven dengan suhu 120^oC selama 30 menit. Setelah kering, abu sekam padi dilarutkan dengan 167 ml NaOH 4 M, dididihkan sampai mengental, selanjutnya dipanaskan dalam *furnace* 500^oC selama 30 menit. 200 ml akuades ditambahkan ke dalam hasil *furnace*, didiamkan selama semalam, kemudian disaring dengan kertas saring. Filtrat yang dihasilkan merupakan larutan natrium silikat.

Modifikasi merkapto-silika

Sebanyak 20 ml larutan natrium silikat hasil dari peleburan abu sekam padi dimasukkan ke dalam gelas plastik, ditambahkan senyawa 3-(*trimetoksisilil*)-1-*propantiol* (TMSP) sebanyak 8 ml. Selanjutnya ditambahkan HCl 3 M tetes demi tetes sambil diaduk dengan pengaduk magnet sampai terbentuk gel dan

diteruskan hingga tercapai pH 7. Gel yang terbentuk dibiarkan semalam, kemudian dicuci dengan akuades hingga pH netral terhadap indikator universal. Lalu dikeringkan dalam oven dengan pengurangan tekanan pada suhu 70°C. setelah kering, digerus dan diayak dengan ayakan 200 mesh (Mujiyanti, 2007).

Imobilisasi asam humat oleh silika gel

Sebanyak 0,3000 gram asam humat ditimbang menggunakan neraca analitik dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 ml, lalu ditambahkan 30 ml larutan NaOH 0,1 M. Selanjutnya dimasukkan 1,0000 gram hibrida merkapto-silika ke dalam campuran tersebut, kemudian pH larutan diatur menjadi 7,5. Selanjutnya diaduk dengan pengaduk magnet selama 20 jam pada temperatur kamar. Produk yang dihasilkan adalah adsorben asam humat-silika (SiAH) (Airoldi & Prado, 2010).

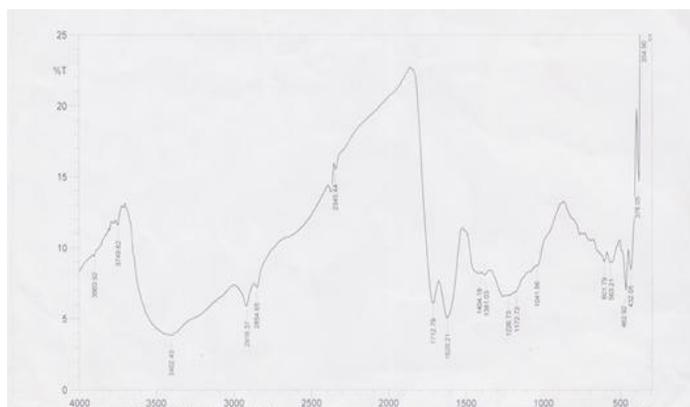
Identifikasi gugus fungsi

Mempreparasi sampel asam humat, HMS, asam humat terimobilisasi HMS dalam bentuk pelet KBr. Kira-kira 1 mg dari bubuk sampel dicampur dengan 200 mg KBr lalu digerus dengan mortar, kemudian ditumbuk selama 10 menit. Setelah itu dipadatkan kira-kira 40 mg dengan pompa hidraulik inframerah pada tekanan sebesar 8 ton selama 60 detik. Kemudian masing-masing sampel dalam bentuk pelet dianalisis dengan Spektrofotometer FTIR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi Asam Humat

Ekstraksi asam humat dilakukan dengan cara mengisolasi tanah gambut yang diambil dari kecamatan Gambut, Kabupaten Banjar Kalimantan Selatan. Metode isolasi tanah gambut ini mengikuti metode yang disarankan oleh International Humic Substances Society (IHSS) dengan beberapa modifikasi (Santoso et al., 2004).



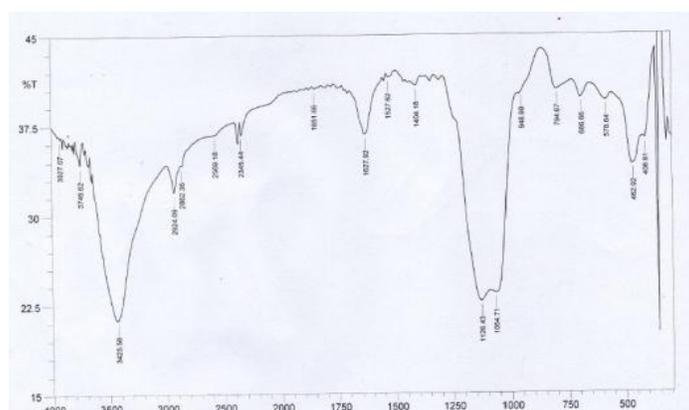
Gambar 1. Spektrum FTIR asam humat

Berdasarkan pola serapan pada Gambar 1 menunjukkan adanya serapan kuat melebar pada bilangan gelombang $3402,43\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur dari $-\text{OH}$. Serapan pada bilangan gelombang $2916,37\text{ cm}^{-1}$ dan $2854,65\text{ cm}^{-1}$ mengidentifikasi adanya vibrasi ulur dari $-\text{CH}$ alifatik. Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang $1712,79\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur gugus karbonil $\text{C}=\text{O}$ dari karboksilat ($-\text{COOH}$), bilangan gelombang ini khas untuk $\text{C}=\text{O}$ dari gugus karboksilat akibat keterlibatan resonansi gugus $-\text{C}=\text{O}$ dalam COOH sehingga sedikit lebih rendah bila dibandingkan dengan bilangan gelombang serapan $-\text{C}=\text{O}$ pada gugus karbonil terisolasi (1730 cm^{-1}). Bilangan gelombang

$1620,21\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan uluran $-\text{C}=\text{C}$ dari senyawa aromatis. Vibrasi tekuk $-\text{OH}$ dari COOH teridentifikasi dengan munculnya serapan pada bilangan gelombang $1226,73\text{ cm}^{-1}$. Vibrasi ulur $-\text{OH}$ dari COOH ini diperkuat dengan munculnya pita serapan pada bilangan gelombang $2351,44\text{ cm}^{-1}$.

Karakterisasi Hibrida Merkpto Silika

Karakterisasi adsorben hibrida merkpto-silika (HMS) dilakukan dengan metode spektroskopi inframerah (FTIR) yang digunakan untuk identifikasi gugus fungsional dan struktur dari masing-masing adsorben. Hasil karakterisasi Spektrum FTIR dari HMS.



Gambar 2. Spektrum FTIR HMS

Keberhasilan sintesis HMS diindikasikan dengan munculnya pita serapan pada bilangan di sekitar $2924,09\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan akibat vibrasi $-\text{CH}$ dan juga pita serapan di daerah $1408,18\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan

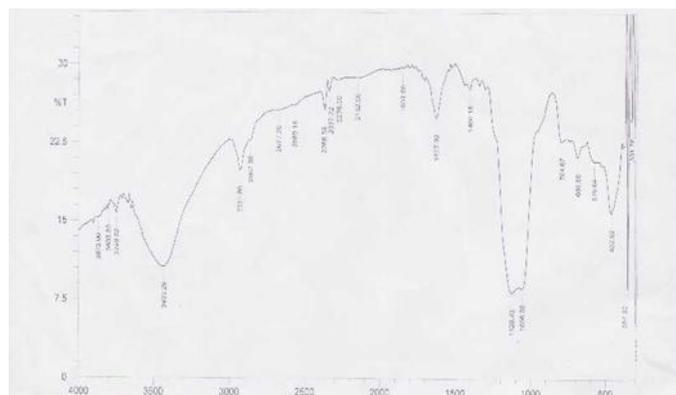
akibat vibrasi $-\text{C}-\text{C}-$ dari gugus metilen ($-\text{CH}_2-$). Pita serapan $-\text{SH}$ yaitu vibrasi dari gugus aktif $-\text{SH}$ yang muncul lemah pada daerah $2569,18\text{ cm}^{-1}$. Menurut Sastrohamidjojo (1992) yang mengatakan bahwa senyawa-senyawa organik yang

memiliki gugus $-SH$ menyerap lemah pada daerah $2600-2550\text{ cm}^{-1}$.

Imobilisasi Asam Humat pada Hibrida Merkпто Silika

Imobilisasi asam humat pada hibrida merkпто silika didasarkan adanya interaksi antara gugus karboksilat ($-COOH$) yang ada pada asam humat dengan gugus

tiol ($-SH$) pada hibrida merkпто silika. Untuk mengetahui keberhasilan imobilisasi asam humat oleh hibrida merkпто silika maka dilakukan karakterisasi dengan menggunakan FTIR. Hasil karakterisasi FTIR imobilisasi AH pada HMS ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Spektrum FTIR AHMS

Berdasarkan spektrum inframerah pada Gambar 3 yang merupakan hasil karakterisasi FTIR AH-HMS adanya bilangan gelombang $3433,29\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus $-OH$, serapan ini dapat berasal dari asam humat atau hibrida merkпто silika. Serapan yang ditunjukkan pada bilangan gelombang $2931,80\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan $-CH$ alifatik dari asam humat atau hibrida merkпто silika. Serapan pada bilangan gelombang $1627,92\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus $-C=C$ aromatik dari asam humat. Serapan bilangan gelombang $2351,44\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur $-OH$ dari $COOH$. Serapan bilangan gelombang $2569,18\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan

gugus $-SH$ dari hibrida merkпто silika. Pada Gambar 3 setelah asam humat diimobilisasi oleh hibrida merkпто silika, ada beberapa bilangan gelombang dari asam humat yang tidak muncul yaitu, bilangan gelombang 1700 cm^{-1} gugus $C=O$ dari $-COOH$, bilangan gelombang $1226,73\text{ cm}^{-1}$ $C-OH$ dari $COOH$, bilangan gelombang $1381,03$ anion COO^- . Pada Gambar 3 bilangan gelombang $1381,03\text{ cm}^{-1}$ tidak muncul, yang berarti tidak ada vibrasi anion karboksilat. Ini dapat terjadi karena kemungkinan tidak ada interaksi antara gugus karboksilat ($-COOH$) asam humat dengan gugus tiol ($-SH$) dari HMS.

Kelarutan Produk Imobilisasi dan Tingkat Imobilisasi Asam Humat pada Hibrida Merkпто Silika

Banyaknya asam humat yang terimobilisasi pada hibrida merkпто silika ditentukan dengan cara mengukur absorbans filtrat dari hasil reaksi imobilisasi asam humat-hibrida merkпто silika menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 400 nm. Berdasarkan Tabel 3 terlihat bahwa banyaknya asam humat yang terimobilisasi pada hibrida merkпто silika adalah 68,94%. Hal ini menunjukkan bahwa lebih dari separo asam humat terkontakkan

dengan hibrida merkпто silika. Jika dibandingkan dengan penelitian terdahulu yang telah dilakukan oleh Susanti (2007) yaitu adsorben imobilisasi asam humat-kitosan dengan menggunakan agen pengikatan silang yang bertujuan untuk melindungi situs aktif dari adsorben asam humat dan kitosan, tingkat imobilisasi asam humat-HMS tanpa menggunakan agen pengikat silang terlihat perbedaan yang cukup signifikan yaitu lebih kecil. Hal ini disebabkan adanya interaksi langsung antara gugus karboksilat asam humat dengan gugus tiol pada HMS tanpa adanya perantara agen pengikat silang.

Tabel 1. Hasil Kelarutan Produk Adsorben AH-HMS

AH-HMS	Konsentrasi Larut (%)	AH Keterangan
pH 6	0,40	pada pH 6 asam humat yang larut dari adsorben AH-HMS adalah 0.40%
pH 12	0,83	pada pH 12 asam humat yang larut dari adsorben AH-HMS adalah 0,83%

Sumber : Data Primer yang Diolah

Tabel 2. Tingkat imobilisasi Asam humat pada HMS dalam Adsorben AH-HMS

Adsorben	AH terimobilisasi (%)
AH-HMS*	68,94*
AH-Kitosan (Susanti,2007)	99,86

Sumber : Data Primer yang Diolah*

Untuk menentukan asam humat yang terimobilisasi terikat secara kuat dan cukup stabil maka perlu diuji kelarutannya pada

kondisi netral hingga basa. Uji kelarutan asam humat dalam adsorben AH-HMS dilakukan pada pH 6 dan 12. Hasil uji

kelarutan produk imobilisasi asam humat pada hibrida merkaptosilika ditunjukkan pada Tabel 2. Berdasarkan data kelarutan asam humat ini, dapat dinyatakan bahwa kelarutan asam humat paling rendah didapatkan pada pH 6, dimana kelarutan asam humat sebesar 0,40 % pada pH 6 dan 0,83 % pada pH 12. Hal ini menunjukkan bahwa metode imobilisasi yang telah dilakukan dapat menurunkan kelarutan asam humat sampai 99,60 % pada pH 6 dan 99,17 % pada pH 12.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan di atas dapat disimpulkan bahwa asam humat (AH) pada hibrida merkaptosilika (HMS) dengan metode imobilisasi menjadi asam humat-hibrida merkaptosilika (AH-HMS). Gugus-gugus fungsional yang berperan dalam adsorpsi logam Pb(II) pada asam humat yaitu gugus karboksilat $-COOH$, pada hibrida merkaptosilika (HMS) dan AH-HMS yaitu gugus $-SH$.

DAFTAR PUSTAKA

- Airoldi., C, & A. G. S, Prado., J. A. A. 2002. The Increased Thermal Stability Associated With Humic Acid Anchored Onto Silica Gel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 70 (2002) 191-197.
- Sanjay, H.G., A.K. Fataftah, D.S. Walia, & K.C. Srivastava. 1999. Humasorb-C_sTM: a Humic Acid-Based Adsorbent to Remove Organik and Inorganik Contaminants. *Understanding Humic Substances:*

Advanced Methods, Properties and Applications. The Royal society of Chemistry, Cambridge

- Santosa, J.S., S. Tanaka, D. Siswanta, E.S. Kunarti, S. Sudiono, W.H. Rahmanto. 2007. *Indonesian Peat Soil Derived Humic Acid Its Characterization, Immobilization, And Performance As Metal Sorbent*, International Conference On Chemical Sciences (ICCS-2007) Innovation In Chemical Sciences For Better Life, Yogyakarta-Indonesia, 24-26 Mei, 2007.
- Susanti, M.E. 2007. *Imobilisasi Asam Humat Pada Kitosan Menggunakan Metode Pengikatan-Silang & Aplikasinya Sebagai Adsorben Logam Berat: Pengaruh Penambahan Pb(II) Sebelum Reaksi Pengikatan-Silang terhadap Kemampuan Mengadsorpsi Pb(II), Cd(II) & Cr(III)*. Skripsi FMIPA UNLAM, Banjarbaru. (tidak dipublikasikan). Hal : 32-33
- Stevenson, F.J., 1994, "Humus Chemistry: Genesis, Composition", Reaction, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.