

Isolasi Asam Humat dari Bendungan Batujai Lombok Tengah-NTB dan Potensinya sebagai Reduktif-Biosorben Au(III) pada Sistem Batch

Humic Acid Isolation from Batujai Dam Lombok Tengah-NTB and its Potential as Reductive-Biosorbent Au(III) in The Batch System

Nurul Ismillali^{*}), Dhony Hermanto
Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Mataram, Mataram 83125
^{*}E-mail: nurul.ismillayli@unram.ac.id

ABSTRACT

The Study of Au(III) ions adsorption by humic acid in batch system has been done. Humic acid was isolated from Batujai Dam Lombok Tengah 0.1 M NaOH and continued with 0.1 M HCl/0.3 M HF washing to dissolve silica. Functional groups of isolated humic acid was investigated by FTIR Spectroscopy and the adsorption process was studied by XRD and SEM analyses. It has been found that humic acid contained carboxylic, phenols, alcoholic, ether, amines functional groups, aliphatic hydrocarbon and aromatic ring. XRD and SEM data showed that humic acid did not only adsorb Au(III) ions but also reduce them to gold particles. Therefore, humic acid has the potential as reductive-biosorbent for Au(III) in batch system.

Keywords: humic acid, reductive-biosorbent, Au(III) ions.

PENDAHULUAN

Bendungan Batujai dengan luas 3.350 ha, terletak di Desa Batujai, Lombok Tengah NTB telah beroperasi sejak tahun 1984. Berkembangnya lingkungan sekitar bendungan dan perubahan tata guna lahan di hulu sungai menyebabkan daya tampungnya menurun, akibat adanya sedimen yang masuk ke dalam waduk sebagian besar terendam terawetkan dalam genangan yang jenuh air dan tidak teroksidasi. Selanjutnya material tersebut terurai dan terproses menjadi endapan organik tanah gambut dengan bantuan bakteri aerobik dan anaerobik (Purba & Mukhlis, 2017).

Fraksi senyawa humat dalam tanah gambut meliputi asam humat, humin dan asam fulfat. Asam humat merupakan bahan humat yang tidak larut dalam air pada kondisi asam tetapi larut dalam kondisi basa. Asam humat merupakan makromolekul polielektrolit yang banyak mengandung gugus fungsional –COOH dan –OH fenolat (Senesi & Plaza, 2007).

Gugus ini kaya akan elektron sehingga memiliki peran dalam reduksi ion logam. Asam humat juga ditemukan berkaitan dengan tereduksinya ion logam Au menjadi Au pada aliran sedimen dan tanah (Lintern *et al.*, 2009).

Asam humat hasil ekstraksi dari tanah gambut sesuai dengan tatacara yang disarankan oleh the International Humic Substances Society (IHSS), terbukti memiliki kemampuan mengadsorpsi AuCl₄⁻ dari dalam larutan. Adsorpsi berlangsung optimum pada pH 2,0

dan proses ini dikendalikan oleh ikatan hidrogen pada gugus –COOH tak-terionisasi sedangkan reduksi Au(III) menjadi logam emas (Au) terjadi karena peran gugus –OH (Santosa *et al.*, 2011; Sudiono *et al.*, 2017). Studi adsorpsi ion Au(III) dengan menggunakan asam humat menggunakan metode *batch* memiliki kemampuan adsorpsi mencapai 84,05% selama 1500 menit (Huda *et al.*, 2009)

Ismillayli *et al.*, (2009) telah mengisolasi asam humat dari tanah gambut Rawa Pening Ambarawa dalam suasana basa. Pada penelitian ini digunakan metode yang sama untuk mengisolasi asam humat dari tanah dasar bendungan Batujai yang belum pernah dilakukan sebelumnya. Asam humat hasil isolasi diaplikasikan untuk mengadsorpsi sekaligus mereduksi ion emas dalam larutan menjadi emas. Penggunaan asam humat sebagai adsorben yang dapat mereduksi ion logam diharapkan menjadi salah satu bahan alternatif untuk *recovery* emas yang ramah lingkungan.

METODE

Asam humat yang digunakan dalam penelitian ini diisolasi dari tanah gambut Bendungan Batujai Lombok Tengah NTB. Bahan berkualitas analitik (*analytical grade*) meliputi: NaOH, HCl, HF (E.Merck), AgNO₃, larutan standar HAuCl₄ (general purpose reagent), kertas saring Whatman 42, kertas pH, larutan buffer 4,00 dan 7,00, aquabides.

Peralatan yang digunakan adalah Centrifuge merek Fisher Scientific Centrifuge Model 228, shaker

merek Murius Instrumenten, satu set penyaring Buchner dan saringan 100 mesh Test Sieve ASTM E11, pengaduk magnetik merek Thermolyne Cimarec 2, dan spektrofotometer uv-vis Shimadzu U-2800 Japan.

Isolasi asam humat

Asam humat diekstraksi dari gambut bendungan Batujai sesuai dengan metode International Humic Substance Society (IHSS), yaitu: Tanah gambut sebanyak 100 g direndam dalam larutan NaOH 0,1 M dengan perbandingan 1:10 (b/v) kemudian dialiri gas N₂ selama 30 menit dan disekek selama 24 jam. Larutan supernatan dipisahkan dan disaring dengan menggunakan kertas saring yang kemudian diasamkan dengan menggunakan larutan HCl 0,1 M hingga pH 1 dan didiamkan selama 24 jam. Pemurnian menggunakan HCl/HF dilakukan untuk membebaskan gugus -COOH asam humat dari logam, silika dan pengotor lainnya. Endapan asam humat selanjutnya dicuci dan filtrat diuji dengan AgNO₃ 0,1 N.

Penentuan }_{max} dari larutan Au(III)

Penentuan panjang gelombang maksimum dari larutan HAuCl₄ 30 ppm dilakukan pada daerah panjang gelombang antara 200-500 nm dengan spektrofotometer UV-Vis. Panjang gelombang maksimum yang diperoleh digunakan untuk pengukuran selanjutnya.

Adsorpsi Au(III) pada sistem batch

Adsorpsi Au(III) dilakukan dengan mencampurkan 10 mg asam humat dengan 10 mL larutan Au(III) dengan konsentrasi tertentu. Harga pH larutan divariasikan mulai pH 2, 3, 4, 5 dan 6 yang sebelumnya telah disiapkan dengan mencampurkan larutan HCl larutan Au(III) dengan 0,1 N dan NaOH 0,1 N. Campuran diaduk menggunakan shaker selama 25 jam kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring Whatman 42. Konsentrasi logam Au(III) dalam larutan diukur dengan spektroskopi uv-tampak. Hasil reduksi Au(III) menjadi Au(0) diketahui dengan mengkaraktirasi asam humat menggunakan spektrofotometer *Fourier Transform InfraRed* (FT-IR), difraktometer sinar x (XRD) dan analisis morfologi Scanning Electron Microscopy (SEM).

Asam humat hasil isolasi dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR (FT-IR Shimadzu 8201 PC, Co Japan) dengan metode pellet KBr (tekanan kompresi 2500 Ib/m²). Morfologi permukaan asam humat diketahui melalui analisa SEM ((model Joel LV 5600 USA) sedangkan kristalinitasnya dikarakterisasi menggunakan X-ray diffraction (Diffractometer X-Ray Rigaku Co Japan).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi dan karakteristik asam humat

Proses isolasi asam humat dari tanah dasar bendungan dilakukan melalui beberapa tahapan yaitu ekstraksi dengan menggunakan 0,1 M

NaOH (1:10), pengasaman sampai pH 1, pemurnian dan pengeringan. Penambahan 0,1 M NaOH dimaksudkan untuk memisahkan komponen asam humat dan asam fulvat yang ada pada sampel tanah, karena keduanya dapat larut dalam kondisi basa. Asam humat dapat larut dalam kondisi basa pada saat penambahan NaOH, karena senyawa tersebut membentuk garam dengan logam Na. Asam humat diendapkan dengan menambahkan 6 M HCl pada larutan sampai pH 1. Asam humat yang bebas Cl⁻ diperoleh melalui pencucian dan filtratnya diuji dengan larutan AgNO₃.

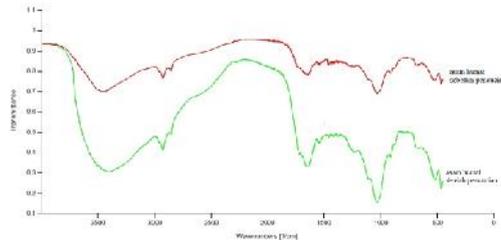
Spektra dan hasil interpretasi serapan asam humat hasil isolasi dengan menggunakan spektrofotometer FTIR disajikan pada Gambar 1. Keberadaan gugus OH dari alkohol ditunjukkan dengan adanya serapan pada 3408 cm⁻¹ dengan intensitas yang kuat dan melebar karena adanya ikatan hidrogen intramolekuler pada asam humat. Serapan pada 1032 cm⁻¹ yang merupakan regangan C-O juga memperkuat keberadaan alkohol pada asam humat. Serapan pada 2927 cm⁻¹ menunjukkan adanya C-H alifatis, sedangkan bahu pada 2851 cm⁻¹ merupakan regangan C-H pada O-CH₃ eter dari lignin dan produk degradasi lignin. Serapan pada 700 cm⁻¹ merupakan disubstitusi orto keluar bidang vibrasi =C-H dari lignin.

Gugus eter pada asam humat juga ditunjukkan dengan serapan pada 1236 cm⁻¹ dan serapan tajam pada 912 cm⁻¹ yang mencirikan eter siklik dan karbohidrat. Serapan pada daerah 1653 cm⁻¹ menunjukkan gugus C=C aromatis dan C=O karboksilat. Keberadaan karboksilat juga diperkuat dengan adanya serapan pada 1381 cm⁻¹ yang dihasilkan oleh regangan C-O karboksilat dan deformasi OH pada fenol. Keberadaan karboksilat dimungkinkan adanya abu dalam asam humat yang mengubah asam karboksilat menjadi bentuk garamnya (Ismillayli *et al.*, 2015). Serapan pada pita 1552 cm⁻¹ mengindikasikan adanya gugus amina dalam asam humat. Berdasarkan data spektra IR, struktur hipotetik asam humat memiliki gugus fungsional -OH alkohol dan fenolik, hidrokarbon alifatis dan aromatis, eter, karboksilat dan amin.

Panjang gelombang maksimal dari larutan Au(III)

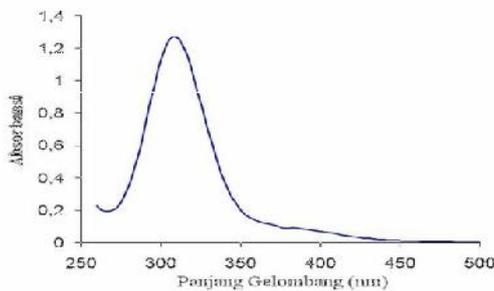
Proses adsorpsi Au(III) ditentukan berdasarkan pada nilai konsentrasi larutan HAuCl₄ sebelum dan sesudah adsorpsi. Penentuan konsentrasi tersebut dilakukan melalui pengukuran

absorbansi dengan menggunakan spektrometer UV-Vis pada daerah panjang gelombang maksimum.



Gambar 1. Spektra FTIR asam humat hasil isolasi dari Bendungan BatuJai sebelum dan sesudah pencucian

Pada penelitian ini panjang gelombang maksimum larutan HAuCl_4 diukur pada daerah antara 200–500 nm. Hasil pengukuran panjang gelombang maksimum HAuCl_4 dapat dilihat pada Gambar 2. Dari hasil pengukuran penentuan panjang gelombang untuk larutan HAuCl_4 diperoleh nilai panjang gelombang maksimumnya pada 308 nm, hal ini tidak berbeda jauh dengan Nakajima *et al.* (2003) yang mendapatkan 306 nm untuk serapan AuCl_4^- .

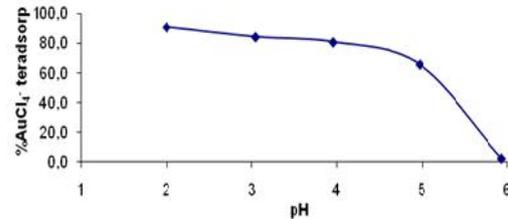


Gambar 2. Scanning panjang gelombang maksimum HAuCl_4

Adsorpsi Au(III) pada sistem batch

Proses adsorpsi Au(III) oleh asam humat pada sistem batch sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Jumlah Au(III) teradsorpsi semakin menurun dengan naiknya pH larutan. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 3. Reaksi adsorpsi asam humat terhadap Au(III) menunjukkan bahwa pada pH yang semakin asam, gugus fungsional $-\text{COOH}$ dan $-\text{OH}$ fenolat akan semakin bermuatan positif karena terprotonasi sehingga asam humat akan semakin positif. Ini menyebabkan interaksi elektrostatik asam humat dengan Au(III) semakin efektif. Selain itu pada pH rendah ketersediaan AuCl_4^- dalam larutan cukup tinggi karena spesies Au(III) dalam larutan pada pH asam dominan berada

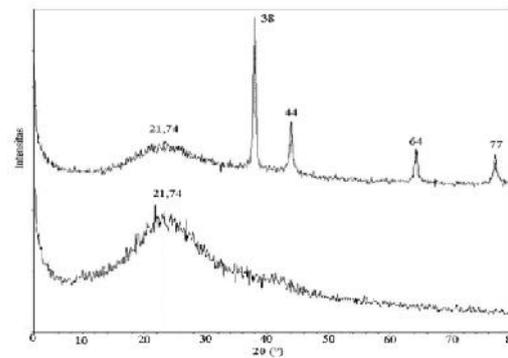
sebagai AuCl_4^- . Sehingga peluang Au(III) untuk berinteraksi dengan asam humat semakin besar.



Gambar 3. Pengaruh pH terhadap adsorpsi Au(III) dalam larutan

Interaksi antara Au(III) dengan asam humat sangat tergantung pada spesiasi gugus fungsional asam humat dan spesiasi Au(III) dalam larutan. Gugus fungsional asam humat yang paling reaktif adalah $-\text{COOH}$ dan $-\text{OH}$ fenolat. Gugus $-\text{COOH}$ dan $-\text{OH}$ fenolat dalam larutan pada pH yang berbeda akan memiliki muatan yang berbeda sehingga efektifitas interaksi antara gugus fungsional pada asam humat dengan Au(III) akan dipengaruhi oleh pH. Gugus $-\text{COOH}$ dan $-\text{OH}$ fenolat akan terprotonasi pada pH rendah dan terdeprotonasi pada pH tinggi.

Pembentukan Au(0) selama proses adsorpsi Au(III) dengan asam humat berlangsung dapat diamati dengan analisis difraksi sinar-X terhadap asam humat sebelum dan setelah diinteraksikan dengan Au(III). Hasil analisis ditunjukkan pada Gambar 4.

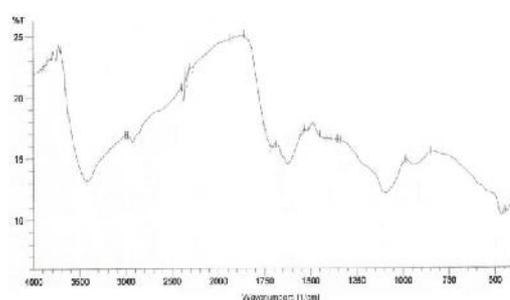


Gambar 4. Pola XRD asam humat (a) setelah (b) sebelum interaksi Au(III)

Dari Gambar 4b terlihat puncak yang lebar sebagai ciri dari asam humat yang bersifat amorf. Setelah diinteraksikan dengan Au(III) (pada Gambar 4a), puncak tersebut berkurang dan muncul puncak tajam baru dengan nilai 2 sekitar 38, 44, 64 dan 77° yang merupakan puncak karakteristik dari Au(0) (Nakajima *et*

al., 2003; Parajuli *et al.*, 2007). Ini menunjukkan bahwa adsorpsi Au(III) dengan asam humat diikuti dengan pembentukan Au(0). Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa asam humat berpotensi sebagai biosorben-reduktif Au(III) dalam larutan.

Interaksi Au(III) dengan asam humat dapat diketahui dengan karakterisasi spektra FTIR terhadap asam humat sebelum dan setelah diinteraksikan dengan Au(III). Data spektra FTIR asam humat sebelum diinteraksikan dengan Au(III) merujuk pada Gambar 1 sedangkan spektra asam humat setelah interaksi Au(III) ditunjukkan pada Gambar 5.

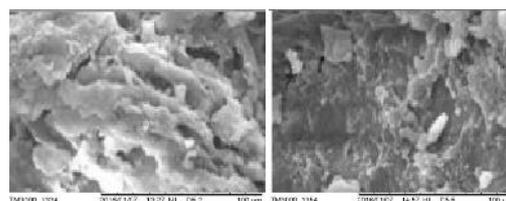


Gambar 5. Spektra FTIR interaksi asam humat setelah adsorpsi Au(III)

Hasilnya menunjukkan interaksi asam humat dengan Au(III) tidak melalui pembentukan senyawa kompleks logam-ligan seperti halnya asam humat dengan logam transisi. Dimungkinkan interaksi asam humat dengan Au(III) adalah interaksi elektrostatis. Au(III) sebagai spesies yang negative (AuCl_4^-) berinteraksi dengan permukaan aktif asam humat yang bermuatan positif seperti gugus $-\text{COOH}$ dan $-\text{OH}$ fenolat yang telah terprotonasi pada pH rendah. Gugus $-\text{OH}$ fenolat merupakan gugus yang terbukti berperan dalam reduksi Au(III). Gugus $-\text{OH}$ fenolat merupakan gugus hidroksil yang terikat pada cincin aromatis. Cincin aromatis kaya akan elektron maka gugus $-\text{OH}$ fenolat ini memiliki kecenderungan yang tinggi untuk teroksidasi dalam medium air. Gugus $-\text{OH}$ fenolat akan teroksidasi membentuk quinon (Parajuli *et al.*, 2007). Akan tetapi pada spektra asam humat setelah interaksi dengan Au(III) tidak tampak uluran $-\text{C}=\text{O}$ quinon yang seharusnya muncul di daerah $1690\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$. Dimungkinkan serapan tersebut tertindih oleh puncak uluran $\text{C}=\text{C}$ aromatik yang melebar pada daerah 1627 cm^{-1} .

Pembentukan Au(0) selama proses adsorpsi Au(III) dengan asam humat berlangsung dapat

diamati pada morfologi permukaan melalui SEM terhadap asam humat sebelum dan setelah diinteraksikan dengan Au(III). Gambar morfologi permukaan (Gambar 6) asam humat sebelum dan sesudah digunakan selama 24 jam untuk adsorpsi Au(III) pH 2 pada sistem batch menunjukkan perbedaan morfologi permukaan yang sangat signifikan. permukaan asam humat setelah digunakan sebagai adsorben terlihat lebih *smooth* dibandingkan dengan sebelum digunakan.



Gambar 6. SEM permukaan asam humat (a) setelah (b) sebelum interaksi Au(III).

KESIMPULAN

Asam humat diisolasi dari tanah gambut Bendungan Batujai Lombok Tengah menggunakan $0,1\text{ M NaOH}$ dan dilanjutkan dengan pemurnian menggunakan $0,1\text{ M HCl}/0,3\text{ M HF}$. Asam humat hasil isolasi memiliki gugus fungsi $-\text{OH}$ alkohol dan fenolik, hidrokarbon alifatik dan aromatis, eter, karboksilat dan amin. Asam humat hasil isolasi menunjukkan kemampuan sebagai reduktif-biosorben Au(III) pada sistem batch, seperti yang ditunjukkan oleh spektra FTIR, XRD dan SEM.

DAFTAR PUSTAKA

- Purba, D. K. T., & Mukhlis, S. 2017. Klasifikasi Tanah Gambut di Dataran Tinggi Toba. *Jurnal Agroekoteknologi*, 5(1): 103–112.
- Huda, T., Ismilayli, N., & Santosa, S. J., 2009. Studi Adsorpsi Ion Au(III) dengan Menggunakan Asam Humat, *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA*, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta, 16 Mei 2009: 299–303.
- Lintern, M. J., Hough, R. M., Ryan, C. G., Watling, J., & Verrall, M. 2009. Ionic gold in calcrete revealed by LA-ICP-MS, SXRF and XANES. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(6): 1666–1683.
- Nakajima, A., Ohe, K., Baba, Y., & Kijima, T. 2003. Mechanism of Gold Adsorption by

- Persimmon Tannin Gel. *Analytical Sciences : The International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 19(7), 1075–1077.
- Ismillayli, N., Santosa, S. J., & Siswanta, D. 2015. Penerapan Freundlich Model pada Adsorpsi-Reduktif Isotherm AuCl_4^- dengan Asam Humat. *J. Pijar MIPA*, 10(2): 18–21.
- Ismillayli, N., Santosa, S. J., & Huda, T., 2009. Adsorpsi-Reduktif Isotherm AuCl_4^- Menggunakan Asam Humat Hasil Isolasi Tanah Gambut Rawa Pening Ambarawa. *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA*, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta, 16 Mei 2009: 272–275.
- Parajuli, D., Kawakita, H., Inoue, K., Ohto, K., & Kajiyama, K. 2007. Persimmon Peel Gel for the Selective Recovery of Gold. *Hydrometallurgy*, 87(3–4), 133–139.
- Santosa, S. J., Sudiono, S., Siswanta, D., Kunarti, E. S., & Dewi, S. R. 2011. Mechanism of the Removal of AuCl_4^- Ions from Aqueous Solution by Means of Peat Soil Humin. *Adsorption Science & Technology*, 29(8): 733–746.
- Senesi, N., & Plaza, C. 2007. Role of Humification Processes in Recycling Organic Wastes of Various Nature and Sources as Soil Amendments. *Clean - Soil, Air, Water*, 35(1): 26–41.
- Sudiono, S., Yuniarti, M., Siswanta, D., Kunarti, E. S., Triyono, T., & Santosa, S. J. (2017). The Role of Carboxyl and Hydroxyl Groups of Humic Acid in Removing AuCl_4^- from Aqueous Solution. *Indonesian Journal of Chemistry*, 17(1): 95.

