

ISOLASI ASAM HUMAT DARI TANAH GAMBUT SUMATERA DAN KALIMANTAN DAN ANALISIS KANDUNGAN GUGUS FUNGSIONALNYA

Maya Rahmayanti*¹, Erni Yunita², Masyithah Nisvi Prandini³

^{1,2,3} Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Sunana Kalijaga Yogyakarta,
Alamat : Jl. Marsda Adisucipto, Yogyakarta
*email : m.rahmayanti@ymail.com

ABSTRACT

Humic acid have done isolated from Peat soil of Sumatra and Kalimantan. The purpose of this research were to study the structure of hipotetik humic acid isolated from Sumatra and Kalimantan via FTIR spectrophotometry and analysis of functional groups through indirect titration potentiometric method. The FTIR spectra showed that the Sumatera and Kalimantan humic acid had the $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ dan $-\text{NH}$ groups. The results of titration showed that the value of the total acidity of humic acid isolated from Sumatra and Kalimantan were 710 and 570 cmol kg⁻¹, respectively. The content of carboxyl functional groups were 260 and 300 cmol kg⁻¹, respectively, and the contents of the phenolic hydroxyl group were 450 and 275 cmol kg⁻¹, respectively. The content of humic acid functional groups were included in the total acidity range structure of humic acid hypothetical according to Stevenson.

Keywords : humic acid, functional groups, indirect potentiometric titration, hypothetical structure

ABSTRAK

Telah dilakukan isolasi asam humat yang berasal dari tanah Gambut Sumatera dan Kalimantan. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari struktur hipotetik asam humat yang berasal dari Sumatera dan Kalimantan melalui spektrofotometer FTIR dan penentuan kandungan gugus fungsional asam humat melalui metode titrasi potensiometri tidak langsung. Spektra FTIR menunjukkan bahwa asam humat Sumatera dan Kalimantan memiliki gugus COOH , OH dan juga $-\text{NH}$. Hasil titrasi potensiometri menunjukkan bahwa nilai keasaman total pada asam humat Sumatera dan asam humat Kalimantan berturut-turut adalah 710 dan 570 cmol kg⁻¹, kandungan gugus karboksilat berturut-turut adalah 260 dan 300 cmol kg⁻¹ dan kandungan gugus fenolat total berturut-turut adalah 450 dan 275 cmol kg⁻¹. Nilai keasaman total tersebut termasuk dalam rentang keasaman total struktur asam humat hipotetik menurut Stevenson.

Kata kunci : asam humat, gugus fungsional, titrasi potensiometri tidak langsung, struktur hipotetik

PENDAHULUAN

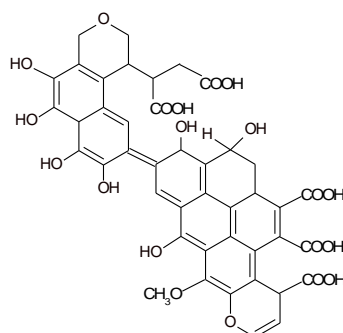
Senyawa humat merupakan senyawa organik yang terjadi secara alami, biogenik, dan bersifat heterogen. Dicirikan memiliki warna hitam kecoklatan. Ada tiga fraksi senyawa humat yang dapat diisolasi dari lingkungan berdasarkan kelarutannya di dalam air yaitu humin, asam humat dan asam fulvat. Humin merupakan fraksi senyawa humat yang tidak larut pada berbagai pH. Asam humat adalah fraksi asam humat yang tidak larut pada pH di bawah 3 tapi larut pada pH yang lebih tinggi, sedangkan asam fulvat adalah fraksi yang dapat larut pada berbagai pH [1]. Perbedaan lain antara asam humat dengan asam fulvat terletak pada variasi berat molekul, jumlah gugus fungsional yaitu karboksilat dan fenolat, dan tingkat polimerisasinya [2]. Asam

humat merupakan salah satu penyusun senyawa humat yang dominan. Senyawa humat merupakan agregat-agregat makromolekul yang beraneka ragam dan sebagian besar terdiri dari karbon organik alamiah di dalam tanah, air dan sedimen.

Asam humat (AH) terbentuk melalui proses dekomposisi mikroba dan kimia serta transformasi residu tanaman dan hewan di bawah faktor abiotik lingkungan tertentu [1,3]. Struktur kimia asam humat dan karakteristik psikokimia dipengaruhi oleh lokasi geografis dan zona iklim sumbernya [4].

Berdasarkan laporan beberapa peneliti, gambaran struktur AH masih berbeda-beda (struktur hipotetik), namun mereka sepakat menjelaskan bahwa struktur AH terdiri dari cincin aromatis dan rantai alifatik yang mengikat gugus karboksilat (-COOH) dan hidroksil (-OH) baik fenolat maupun alkoholat, serta kuinon. Beberapa struktur hipotetik AH di antaranya dikemukakan oleh Fuchs, Dragunov, dan Stevenson. Menurut Fuchs [1]. Struktur AH terdiri dari sistem aromatik yang memiliki gugus -COOH dan -OH.

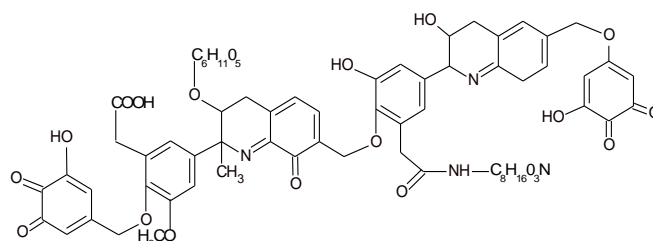
Model struktur AH ini diperoleh dari batubara. Adapun struktur AH menurut Fuchs disajikan pada Gambar 1.



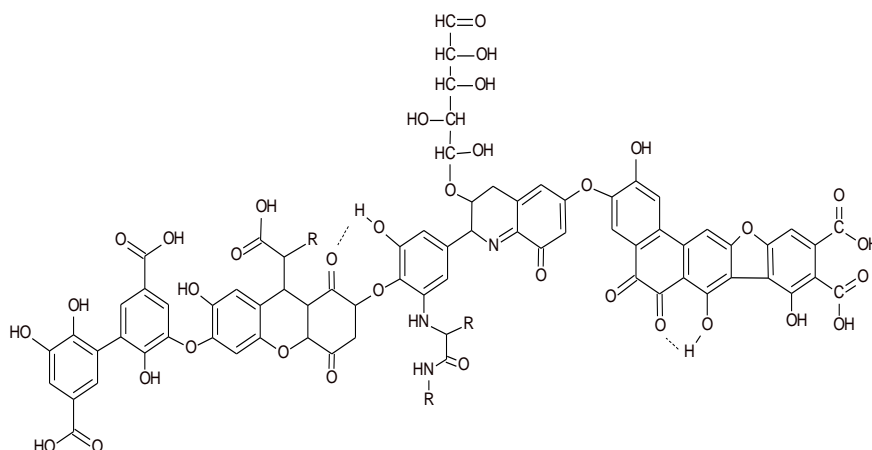
Gambar 1. Model struktur asam humat hipotetik menurut Fuchs

Struktur hipotetik AH menurut Dragunov disajikan pada Gambar 2. Dari gambar struktur hipotetik tersebut terlihat bahwa AH terdiri dari cincin aromatis dari di-trihidroksilbenzena, nitrogen dalam bentuk siklis, nitrogen pada rantai samping dan residu karboksilat.

Asam humat mengandung gugus -OH fenolat, -COOH yang terikat pada cincin aromatik dan kuinon yang dijembatani oleh nitrogen dan oksigen (Gambar 3). Hal ini merupakan struktur hipotetik menurut Stevenson. Struktur ini merupakan model struktur AH yang saat ini dianggap cukup memadai mewakili struktur AH.



Gambar 2. Struktur hipotetik asam humat menurut Dragunov



Gambar 3. Struktur hipotetik asam humat menurut Stevenson

Kandungan gugus fungsional pada AH hasil isolasi dari tanah gambut Sumatera (AHS) dan Kalimantan (AHK) dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR. Sementara itu, keasaman total, kandungan gugus -COOH , dan kandungan gugus -OH total dianalisis menggunakan titrasi potensiometri tidak langsung. Hasil karakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR dan hasil analisis nilai keasaman total akan dapat menentukan struktur kimia AHS dan AHK hipotetik.

METODOLOGI PENELITIAN

1. Isolasi asam humat

Tanah gambut yang berasal dari Riau dikeringkan pada suhu kamar, kemudian dipisahkan dari ranting dan akar. Tanah tersebut digerus dan diayak dengan ayakan tepung. Dua ratus gram tanah gambut yang telah halus diisolasi dengan NaOH 0,1 M dengan cara diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam dengan dialiri gas N_2 . Selanjutnya disentrifugasi dengan kecepatan 2000 rpm selama 20 menit. Filtrat yang terbentuk kemudian diendapkan dengan larutan HCl 0,1 M hingga $\text{pH} \approx 1$. Endapan dipisahkan dari filtrat dengan sentrifugasi pada kecepatan 2000 rpm selama 20 menit kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR.

2. Pemurnian asam humat

Endapan yang diperoleh dari proses sebelumnya dicuci 4 kali dengan larutan HCl 0,1 M : HF 0,3 M = 1 : 1. Pencucian dilakukan dengan wadah plastik dengan cara diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam dan didiamkan 12 jam. Selanjutnya campuran disentrifugasi dengan kecepatan 2000 rpm selama 20 menit. Endapan dicuci dengan akuades dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 40°C . Selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR.

3. Penentuan keasaman total asam humat

Sebanyak 100 mg AHS dan AHK masing-masing dimasukkan ke dalam botol plastik R60 dan ditambahkan 20 mL larutan $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,02 M. Disiapkan larutan blangko tanpa penambahan AHS dan AHK. Larutan blangko dan sampel diaduk selama 24 jam. Suspensi yang terbentuk disaring (dengan bantuan medan magnet eksternal) dan residu yang diperoleh dibilas dengan 20 mL aquades. Filtrat dan air dicampur dan dititrasi dengan larutan HCl 0,1 M hingga mencapai pH 8,4.

4. Penentuan gugus karboksilat

Sebanyak 100 mg AHS dan AHK masing-masing dimasukkan ke dalam botol plastik R60 kemudian ditambahkan 10 mL larutan $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,5 M dan 40 mL aquades. Disiapkan juga larutan blangko tanpa penambahan AHS dan AHK. Larutan sampel dan blangko diaduk dengan stirrer selama 24 jam. Suspensi yang terbentuk disaring (dengan bantuan medan magnet eksternal) dan residu yang diperoleh dibilas dengan 20 mL aquades. Filtrat dan air dicampur dan dititrasi dengan larutan NaOH 0,1 M hingga mencapai pH 9,8.

5. Penentuan gugus –OH fenolat

Kandungan gugus –OH fenolat dapat ditentukan dari selisih kandungan keasaman total dengan kandungan gugus –COOH.

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Isolasi dan karakterisasi asam humat (AH)

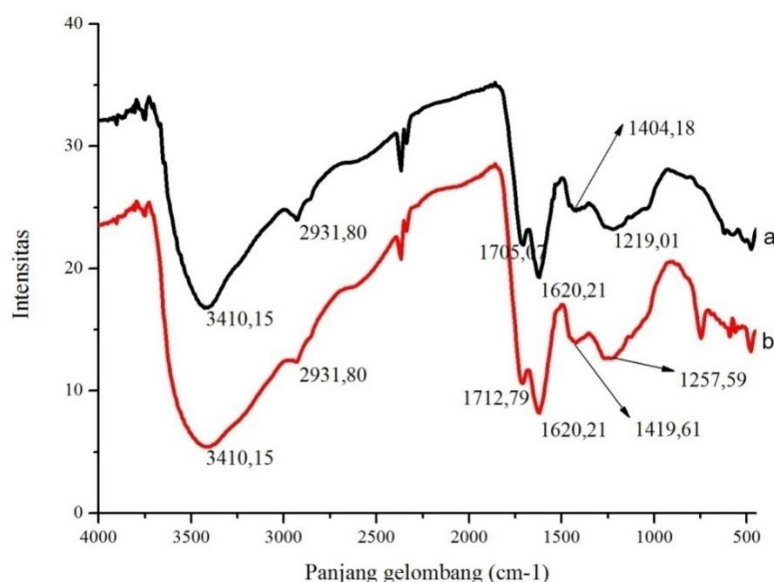
Isolasi asam humat dari tanah gambut Sumatera dan Kalimantan menggunakan metode ekstraksi alkali dimana metode yang digunakan merupakan metode yang direkomendasikan oleh *International Humic Substances Society* (IHSS). Metode ini merupakan metode yang bersifat universal dimana untuk semua jenis tanah dan pereaksi yang digunakan tidak merusak bahan yang diisolasi serta penanganannya yang relatif mudah dan sederhana [5]. Ekstraksi tanah gambut menggunakan NaOH 0,1 M dengan perbandingan berat tanah dan larutan NaOH adalah 1:10. Penggunaan basa bertujuan untuk mengambil fraksi senyawa humat dan fulvat dengan menggunakan prinsip perbedaan kelarutan. Pada kondisi pH basa, asam humat dan fulvat akan larut sedangkan senyawa humin akan mengendap. Selanjutnya suspensi diendapkan dengan HCl untuk mengendapkan asam humat sementara asam fulvat akan tetap larut. Dengan demikian, asam humat terpisah dari fulvat.

Endapan hasil ekstraksi (asam humat) dimurnikan untuk menghilangkan pengotor berupa bahan-bahan anorganik dengan menggunakan larutan HCl 0,1 M dan HF 0,3M [5]. Asam humat basah selanjutnya dikeringkan untuk menghilangkan kadar airnya. Asam humat hasil isolasi yang telah dikeringkan memiliki warna hitam kecoklatan.

Spektra IR asam humat hasil isolasi dari tanah gambut Sumatera dan Kalimantan disajikan pada Gambar 4. Berdasarkan Gambar 4, terlihat bahwa AHS dan AHK memberikan beberapa serapan puncak karakteristik diantaranya serapan melebar di sekitar daerah 3400 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur gugus –OH atau –NH amina dan amida, serapan pada daerah sekitar 2930 cm^{-1} mengidentifikasi adanya vibrasi ulur C-H alifatik. Serapan pada bilangan

gelombang $1712,79\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur -C=O dari gugus COOH . Serapan pada panjang gelombang 1620 cm^{-1} diidentifikasi sebagai vibrasi ulur -N-H amida atau dari C=C aromatik atau ikatan H dari C=O keton. Vibrasi OH dari COOH diperkuat dengan adanya serapan pada panjang gelombang $2368,59\text{ cm}^{-1}$ dan $2337,72\text{ cm}^{-1}$.

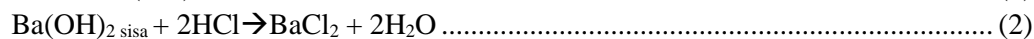
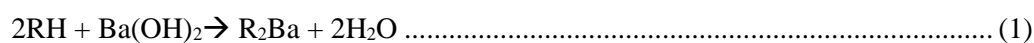
Persamaan struktur asam humat hipotetik menurut Fuchs (Gambar 1), Dragunov (Gambar 2) dan Stevenson (Gambar 3) adalah sama-sama memiliki gugus -COOH dan -OH fenolik. Hanya saja, kandungan gugus -COOH Dragunov lebih sedikit dibandingkan gugus -COOH yang dimiliki oleh Fuchs dan Stevenson. Selain itu, struktur asam humat menurut Fuchs tidak memiliki gugus amina ataupun amida, sementara struktur asam humat hipotetik menurut Dragunov memiliki gugus amina dan Stevenson memiliki gugus amina dan amida. Dengan demikian dapat diduga bahwa struktur AHS dan AHK mengikuti struktur hipotetik Dragunov atau Stevenson sehingga perlu dilakukan analisis kandungan gugus -COOH dan -OH untuk pembuktian lebih lanjut.



Gambar 4. Spektra FTIR a) AHS b) AHK

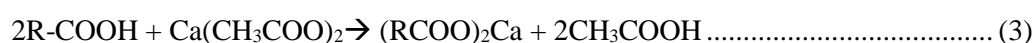
B. Analisis kuantitatif gugus fungsional AHS dan AHK

Analisis kuantitatif gugus fungsional AHS dan AHK dilakukan dengan menentukan kandungan gugus -COOH , -OH dan keasaman total. Penentuan keasaman total dilakukan menggunakan metode Ba(OH)_2 melalui titrasi potensiometri tak langsung. Metode Ba(OH)_2 digunakan karena menghasilkan nilai keasaman yang lebih tinggi dibandingkan dengan metode KOH , NaOH ataupun yang lainnya. Metode Ba(OH)_2 didasarkan pada pelepasan H^+ dari gugus -COOH dan -OH melalui reaksi yang disajikan pada persamaan 1 dan 2.



R dianggap sebagai makromolekul asam humat dan H merupakan H^+ dari gugus $-COOH$ asam humat. Kelebihan dari basa ini dititrasi menggunakan HCl dan hasil titrasi digunakan untuk menghitung jumlah keasaman total dengan menggunakan rumus $\frac{(V_b - V_s) \times 0,1 \times 10^5}{mg \text{ sampel}}$ dengan V_b dan V_s berturut-turut adalah volume blangko dan volume sampel.

Penentuan gugus karboksilat didasarkan pada metode $Ca(CH_3COO)_2$ melalui titrasi potensiometri tak langsung. Reaksi yang terjadi disajikan pada persamaan 3.



dimana kandungan $-COOH$ ditentukan dengan titrasi asam asetat oleh NaOH dan dihitung menggunakan rumus $\frac{(V_s - V_b) \times 0,1 \times 10^5}{mg \text{ sampel}}$ sedangkan untuk penentuan gugus $-OH$ dihitung dari selisih keasaman total dengan gugus karboksilat. Berdasarkan penelitian, nilai keasaman total, gugus $-COOH$ dan $-OH$ disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Nilai perbandingan gugus fungsional AHS dan AHK

Gugus fungsional	Stevenson (cmol kg ⁻¹)	AHK (cmol kg ⁻¹)	AHS (cmol kg ⁻¹)
Keasaman total	570-890	570	710
Gugus -COOH	150-570	300	260
Gugus -OH	150-400	275	450

Tabel 2. Kelimpahan gugus fungsional asam humat

Gugus fungsional	Fuchs	Dragunov	Stevenson
Gugus -N-H	Tidak ada	ada	ada
Gugus -COOH	banyak	sedikit	banyak
Gugus -OH	banyak	banyak	banyak

Nilai keasaman total, gugus $-COOH$ dan gugus $-OH$ untuk asam humat Sumatera berturut-turut berdasar hasil penelitian adalah 710, 260, dan 450 cmol kg⁻¹, sedangkan untuk asam humat Kalimantan berturut-turut adalah 570, 300, dan 275 cmol kg⁻¹. Berdasarkan Tabel 1 terlihat bahwa kandungan gugus $-COOH$ AHK lebih tinggi dibandingkan AHS, sementara kandungan gugus $-OH$ fenolat AHK lebih rendah dibandingkan AHS. Nilai keasaman pada AHS dan AHK berada pada rentang nilai keasaman asam humat menurut Stevenson bahwa asam humat memiliki nilai keasaman pada rentang angka 570-890 cmol kg⁻¹. Dengan demikian,

data ini memperkuat hasil karakterisasi AHS dan AHK menggunakan spektrofotometer FTIR bahwa struktur asam humat Sumatera dan Kalimantan adalah seperti struktur asam humat hipotetik menurut Stevenson seperti yang disajikan pada Gambar 3. Berdasarkan Tabel 2, struktur asam humat menurut Stevenson memiliki gugus COOH, OH dan juga –NH yang lebih berlimpah dibandingkan struktur asam humat hipotetik menurut Fuchs dan Dragunov. Dengan berlimpahnya gugus –COOH, –OH dan –NH yang dimiliki tersebut menjadikan asam humat Sumatera dan asam humat Kalimantan berpotensi menjadi adsorben [6, 7, 8, 9].

KESIMPULAN

Asam humat telah berhasil di isolasi dari tanah gambut Sumatera dan Kalimantan. Hasil karakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR menunjukkan bahwa AHS dan AHK memiliki gugus fungsional –N-H amina dan amida selain gugus –C-O dari –COOH dan –OH fenolat. Berdasarkan analisis kandungan gugus fungsional menggunakan titrasi potensiometri tidak langsung, nilai keasaman dan kelimpahan gugus –COOH dan –OH fenolat AHS dan AHK terdapat pada rentang nilai keasaman dan kelimpahan gugus –COOH dan –OH fenolat asam humat menurut Stevenson.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Aiken, G.R., Mcknight, D.M., Wershaw, R.L. (1985). *Humic Substances In Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. John Wiley & Sons.
- [2] Stevenson, F.J. (1982). *Humus Chemistry Genesis, Composition, Reaction*. 1st editon. John Wiley, New York.
- [3] Wershaw, R. L., Leenheer, J.A., Kennedy, K.R., Noyes, T. I. (1996). Use of ¹³C NMR and FTIR for elucidation of degradation pathways during natural litter decomposition and composting 1. Early stage leaf degradation, *Soil Sci.* 161, 667-679.
- [4] Pena-Mendez, E.M., Havel, J., Patocka, J. (2005). Humic substances-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *J. Appl. Biomed.* 3, 13–24.
- [5] Tan, K.H. (2004). *Humic matter in soil and the environmental: Principles and Controversies*. Taylor & Francis Group.
- [6] Rahmayanti, M., Santosa, S.J., Sutarno. (2016). Comparative Study on the Adsorption of [AuCl₄]⁻ onto Salicylic Acid and Gallic Acid Modified Magnetite Particles. *Indones. J. Chem.* 16 (3), 329 – 337.
- [7] Meng, F., Yuan, G., Larson, S.L., Ballard, J.H., Waggoner, c.a., Arslan, Z., dan Han, F.X. (2017). Removing uranium (VI) from aqueous solution with insoluble humic acid derived from leonardite. *J. Environ. Radioact*, 180, 1-8.

- [8] Peng, L., Qin, P., Lei M., Zeng, Q., Song, H. and Yang, J., (2012), Modifying Fe₃O₄ Nanoparticles with Humic Acid for Removal of Rhodamine B in Water, *J. Hazard. Mater.*, 209, 193-198.
- [9] Zhang, X., Zhang, P., Wu, Z., Zhang, L., Zeng, G. and Zhou, C., (2013), Adsorption of Methyene Blue onto Humic Acid-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles, *Colloids Surfaces A*, 435, 85-90.