

OPTIMASI EKSTRAKSI ASAM HUMAT DARI Na-HUMAT DAN KARAKTERISASINYA DENGAN FTIR

Muzakky, Agus Taftazani dan Sukirno
Puslitbang Teknologi Maju BATAN. Yogyakarta

ABSTRAK

OPTIMASI EKSTRAKSI ASAM HUMAT DARI Na-HUMAT DAN KARAKTERISASINYA DENGAN FTIR. Telah dilakukan optimasi ekstraksi asam humat dari Na-humat dan karakterisasinya dengan FTIR. Tujuan penelitian ini untuk isolasi asam humat dari tanah gambut dengan metoda ekstraksi cair-cair. Sebagai umpan Na-humat, dibuat dengan mereaksikan tanah gambut ukuran 400 mesh dengan NaOH 0,1 N selama 24 jam. Ekstraktan dipilih "metil iso butil keton" (MIBK) karena cukup selektif terhadap asam humat, sedangkan karakterisasinya menggunakan "fourier transform infra red" (FTIR). Hasil ekstraksi optimum pada waktu kontak 15 menit, konsentrasi fasa organik MIBK 80% dan pH 3. Hasil karakterisasi FTIR ternyata menghasilkan munculnya spektra IR pada daerah $3442,7\text{ cm}^{-1}$, $2922,0$ dan $2852,5\text{ cm}^{-1}$, $1716,5\text{ cm}^{-1}$ serta $1624,0\text{ cm}^{-1}$. Hal ini berarti bahwa karakteristik asam humat hasil ekstraksi tidak berbeda jauh dengan asam humat standar. Tetapi dengan munculnya spektra pada pita $1120,7\text{ cm}^{-1}$ dan banyaknya spektra pita-pita diatas 3500 cm^{-1} asam humat hasil ekstraksi belum bebas dari SiO_2 dan pengotor logam.

Kata kunci : Asam humat, Na-Humat, FTIR, MIBK.

ABSTRACT

OPTIMIZATION EXTRACTION OF HUMIC ACID FROM Na-HUMATE AND CHARACTERIZATION BY FTIR. The Optimization extraction of humic acid from Na-Humate and characterization by FTIR has been done. For that purpose, the study is to isolate of humic acid from peat soil. by liquid-liquid extraction. As a feed the Na-humate was made by reaction of 400-mesh size of peat soil with 0.1 N NaOH during 24 hour. The extracted was using by methyl iso butyl ketone (MIBK) because it's very' selected with humic acid, while Fourier Transform Infra 'Red. (FTIR) for characterization. The result of extraction were optimize at 15 minute, 80% MIBK concentration and pH 3. The result of characterization by FTIR, appeared of spectra on $3442,7\text{ cm}^{-1}$, $2922,0$ and $2852,5\text{ cm}^{-1}$, $1716,5\text{ cm}^{-1}$ also on $1624,0\text{ cm}^{-1}$. Its mean that characterized of extraction result was significant by humic acid standard. But appeared spectra on $1120,7\text{ cm}^{-1}$ and upper 3500 cm^{-1} humic acid extraction result not free from SiO_2 and metals impurities.

Keyword: humic acid, Na-Humate, FTIR, MIBK.

PENDAHULUAN

Isolasi senyawaan humik dari tanah organik telah dimulai pada tahun 1930-an, para peneliti mulai menggunakan larutan garam netral dari asam-asam mineral dan juga garam-garam oksalat serta asam-asam organik lain dengan berat molekular rendah. Pada perkembangan selanjutnya, berbagai pelarut organik dan anorganik digunakan untuk mengisolasi senyawaan humik dari tanah organik⁽¹⁾.

Perhatian besar diberikan untuk garam-garam netral dari asam-asam mineral, khususnya natrium pirofosfat. Pada awalnya garam netral ini banyak digunakan untuk mengisolasi asam humat dari tanah organik. Namun demikian sejumlah penulis dalam penelitian-penelitian yang sama telah melaporkan bahwa larutan tersebut hanya sedikit mengekstrak substansi-substansi senyawa humik dari tanah organik, dibandingkan dengan larutan alkali. Larutan NaOH 0,1 M diketahui sangat efektif

mengekstrak senyawaan humik, dimana senyawaan humik larut dalam NaOH sedangkan humin dan senyawa bukan humik lainnya tidak larut⁽²⁾. Untuk mendapatkan asam humat dari larutan NaOH ini perlu ditambahkan HCl dan pengaturan pH hingga 2 sehingga asam humat akan menggumpal dan tidak larut, sedangkan asam fulvat tetap larut. Asam humat selanjutnya dipisahkan dari larutan basa asam fulvat dengan jalan pemusingan berulang-ulang dan memerlukan waktu lama. Asam humat yang telah dipisahkan ini selanjutnya masih harus dikering bekukan agar diperoleh asam humat kering⁽³⁾. Cara isolasi ini merupakan cara klasik, sehingga untuk memperoleh asam humat tersebut akan memerlukan waktu lama dan hasil perolehan yang rendah.

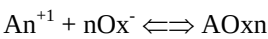
Dengan demikian rumit, dan lama dalam mengisolasi asam humat tersebut di atas, maka pada penelitian ini dicoba cara lain dengan metoda ekstraksi cair-cair menggunakan pelarut organik metil isobutil keton (MIBK)⁽⁴⁾. Alasan dipilihnya MIBK menurut Stcvenson⁽⁶⁾ dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Perolehan asam humat dari tanah gambut⁽⁶⁾

Kedalaman (m)	Senyawa terisolasi	Metoda klasik (NaOH) g/100 g gambut	Metoda ekstraksi MIBK g/100 g gambut
0, 1 - 1	Asam humat	6,0	6,2
	Asam fulvat	0,76	10,0
	Humin	-	4,2
1 - 2,0	Asam humat	6,0	14,0
	Asam fulvat	0,54	3,8
	Humin	-	7,0

Teori

Secara sederhana ekstraksi asam humat (A) dengan MIBK (Ox) dapat dinyatakan sebagai berikut,



$$K_{AOxn} = \frac{[AOxn]}{[A^{n+}][Ox^-]} \quad (1)$$

Disosiasi dari ekstraktn MIBK adalah ,
 $HOx^+ \rightleftharpoons H^+ + Ox^-$,

$$K_a = \frac{[H^+][Ox^-]}{[HOx]} \quad (2)$$

Distribusi ekstraktn diantara fase air (fa) ke fase organik (fo),

$$[HOx]_a \rightleftharpoons [HOx]_o, \\ K_d = \frac{[HOx]_o}{[HOx]_a} \quad (3)$$

Notasi subskrip (a) merupakan fase air dan (o) adalah fase organik, dengan demikian distribusi kompleks senyawa humat dalam ke dua fase adalah,

$$[AOx]_a \rightleftharpoons [AOx]_o, \\ K_d^1 = \frac{[AOx_n]_o}{[AOx_n]_a} \quad (4)$$

Dengan asumsi bahwa hanya $[AOxn]$ yang ada dalam fase organik dan A^{n+} terdapat dalam fase air, maka koefisien distribusi (KD) adalah,

$$KD = \frac{[AOx_n]_o}{[A^{n+}]_a} \quad (5)$$

Menurut Hirano,T.S⁽⁷⁾ substitusi persamaan (1), (2), (3) dan (4) kedalam persamaan (5), akan kita dapatkan,

$$KD = \frac{K_{AOxn} K_d K_a^n}{(K_d^1)^n} \cdot \frac{[HOx]_o^n}{[H^+]_a^n} \quad (6)$$

Kita sederhanakan persamaan (6) dengan mengambil sebagian harga persamaan tersebut,

$$\frac{K_{AOxn} K_d K_a^n}{(K_d^1)^n} = K_{ex} \quad (7)$$

Sehingga penyederhanaan persamaan (6) diatas menjadi,

$$\log KD = \log K_{ex} + n \log [HOx]_o + n \cdot pH, \quad (8)$$

TATA KERJA

Bahan-bahan

Tanah gambut yang diambil dari Kalimantan, NaOH, KOH, Na₂C0₃, KCl dan

HCl, dan ekstrak Metil Isobutil Keton (MIBK), Kerosin, N-N-dimethylacetamida semuanya buatan E. Merck.

Alat-alat

Seperangkat Spektrometer UV-Visible, HEWLETT 8452 A PACKARD Diode Array Spectrophotometer, seperangkat alat FTIR, corong pisah 500 ml, pengaduk magnet dan alat pemusing.

Cara kerja

1. Pembuatan larutan umpan Na-humat⁽⁸⁾

Diambil tanah gambut kring dengan ukuran butiran 400 mesh, dengan berat 0,1 gram ke dalam crlenmeycr 50 ml dan ditambahkan 15 ml larutan NaOH 0.1 N, selanjutnya aduk selama 24 jam menggunakan pengaduk magnet. Dipisahkan antara fraksi padat dengan fraksi cair menggunakan alat pemusing dengan kecepatan 2000-3000 rpm, selanjutnya fraksi larutan ditampung ke dalam wadah plastik yang selanjutnya digunakan sebagai umpan ekstraksi.

2. Ekstraksi asam /tumat dengan MIBK.

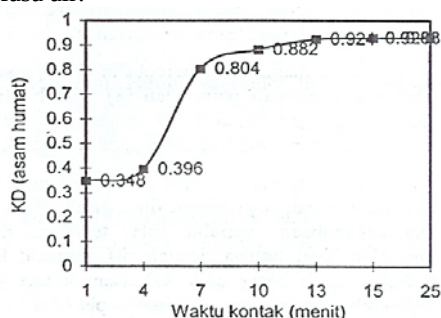
Diambil 10 ml umpan Na-Humat dan dimasukkan ke dalam corong pisah dengan kapasitas 30 ml yang didalamnya telah ada larutan 10 ml MIBK-Kerosin 10% (atau divariasi). Kemudian dilakukan pengocokan selama 15 menit (atau divariasi). Setelah kedua fasa terpisah kemudian diambil fasa air yang mengandung asam fulvat, dan fasa organik yang tinggal didalam corong pisah ditambahkan NaOH 0,1 N dan 0,01 gram kristal KCl anhidrous⁽⁴⁾. Kemudian dikocok kembali selama 15 menit. Setelah kedua fasa terpisah kemudian diambil fasa air yang mengandung asam humat pada wadah platik 25 ml. Diasamkan dengan HCl pekat hingga larutan keruh, kemudian diekstraksi dengan MIBK kembali, sehingga diperoleh asam humat dalam bentuk gel dan dikeringkan untuk dikarakterisasi menggunakan FTIR. Fasa organik di analisis asam humatnya dengan spektrofometer

UV-Vis pada panjang gelombang 400 nm dan N, N-Dimetilasetamida sebagai pengencer dengan perbandingan volume sebesar 1 : 1.

HASIL DAN PEMBAHASAN

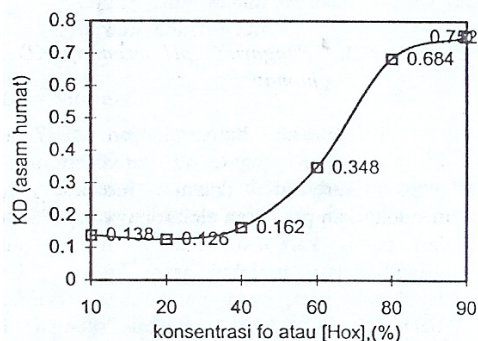
Hasil dan pembahasan ini kita awali terlebih dahulu dengan menentukan optimasi waktu kontak, atau waktu reaksi dari persamaan (1) serta reaksi kesetimbangan dari persamaan (2), (3) dan (4) menjadi sempurna. Dari Gambar 1, dapat diperlihatkan proses waktu kontak semakin lama, akan menjadi stabil atau konstan. Atau dengan kata lain KD asam humat dari larutan Na-humat kepelarut organik MIBK semakin besar dengan semakin lamanya waktu kontak.

Terlihat dari Gambar 1, bahwa pada menit ke-2 sampai menit ke-10 terjadi kenaikan tajam terhadap KD kemudian relatif stabil pada menit ke 15 yang berarti semakin banyak asam humat yang terekstrak oleh MIBK. Hal ini karena terjadinya kenaikan solvasi oleh MIBK terhadap asam humat dengan adanya kenaikan waktu kontak antar pelarut. Tanpa adanya pengocokan, pelarut MIBK akan sulit mengambil asam humat karena MIBK tidak bercampur dengan air. Dengan adanya pengocokan tersebut akan menambah kesempatan asam humat untuk berdistribusi dalam pelarut organik sehingga MIBK lebih mudah mensolvasi dan mengekstraksi dari fasa air.



Gambar 1. Pengaruh waktu kontak terhadap KD asam humat

Pada menit ke-15 ke atas hasil yang diperoleh relatif konstan, yang berarti bahwa penambahan waktu pengocokan tidak akan memberikan penambahan hasil yang berarti. Hal ini menunjukkan bahwa waktu pengocokan kurang lebih 15 menit merupakan waktu optimum untuk mengekstrak asam humat dengan MIBK, dan Hal ini berarti kesetimbangan pada persamaan (2), (3) dan (4) telah optimal.



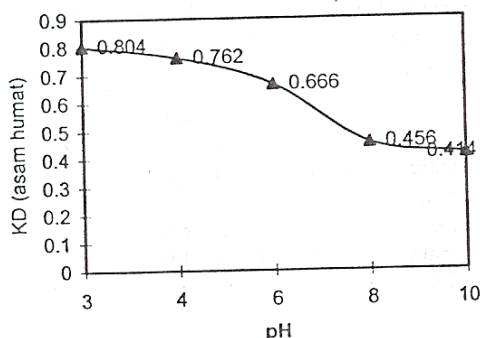
Gambar 2. Pengaruh konsentrasi {HG.J terhadap KD asam humat

Pada variable konsentrasi fasa organik ($[HOx]_0$) terhadap KD asam humat, yang sesuai dengan persamaan (8) diatas bahwa $\log KD$ akan merupakan fungsi konsentrasi fo ($[HOx]_0$). Dari hasil percobaan yang diperoleh pada Gambar 2, menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi MIBK dalam kerosin, maka akan semakin besar KD asam humat.

Dari Gambar 2, tersebut tampak bahwa pada konsentrasi MIBK yang rendah KD asam humat akan cenderung kecil, dan pada kondisi konsentrasi MIBK yang tinggi KD asam humat akan naik. Kenaikan tertinggi dicapai pada keadaan konsentrasi 80 %, kemudian relatif konstan pada konsentrasi 90%. Dengan demikian percobaan pada Gambar 2, telah tidak menyalahi fenomena ekstraksi yang tertera pada persamaan (8) diatas.

Untuk mendukung percobaan diatas apakah telah sesuai dengan persamaan (8), kita buktikan kembali dengan variable pH

terhadap KD asam humat, yang dapat diperlihatkan pada gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh pH terhadap KD asam humat

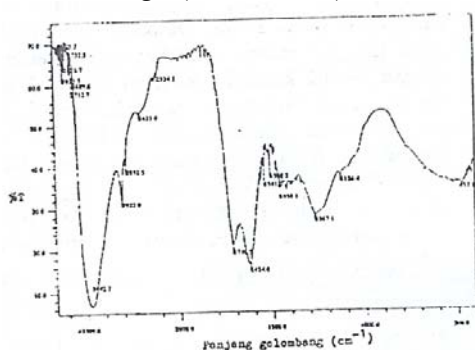
Dari Gambar 3, dapat diperlihatkan bahwa KD asam humat juga sangat dipengaruhi oleh pH. Dari percobaan variable pH tersebut dapat diperoleh hasil bahwa dengan pH semakin kecil maka semakin besar pula KD asam humat yang diperoleh. Phenomena variable pH ini dapat diterangkan bahwa, dengan semakin tingginya pH maka senyawa humat akan lebih mudah terionkan dan akan lebih mudah bereaksi dengan NaOH membentuk Na-humat, sedangkan dalam kondisi pH yang semakin rendah, senyawa humat akan semakin banyak dalam bentuk tak terionkan sehingga asam humat yang terekstrak oleh MIBK akan semakin banyak

Ikatan asam humat dengan MIBK adalah ikatan hidrogen yang terjadi karena atom O dari gugus karbonil dalam molekul MIBK mendonorkan pasangan elektronnya kepada atom H dari gugus karboksil, fenolik maupun alkohol alifatik dalam molekul asam humat. Dengan demikian lengkap sudah pembuktian persamaan (8) diatas, bahwa KD ekstraksi sebagai fungsi konsentrasi fasa organik dan pH.

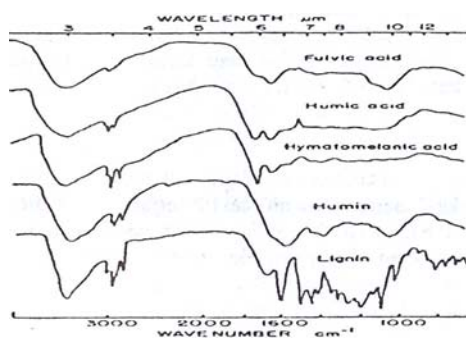
Hasil akhir ekstraksi asam humat setelah melalui proses pendinginan kering, kemudian struktur gugus fungsional molekulnya dianalisis dengan alat FTIR dan hasilnya dapat ditampilkan pada Gambar 4.

Berdasarkan hasil analisis dengan spektra FTIR sebagaimana diberikan pada gambar 4, diketahui bahwa bahan hasil ekstraksi dari tanah gambut menggunakan MIBK menunjukkan pola yang sama dengan struktur asam humat standar (gambar 5). Dari spektra tersebut muncul pita-pita utama yang merupakan karakteristik dari spektra asam humat. Pita-pita tersebut muncul pada daerah $3442,7\text{ cm}^{-1}$ dengan absorpsi kuat menunjukkan bahwa pada daerah ini terjadi serapan rentang (-OH). Namun tidak menutup kemungkinan bahwa pada daerah ini juga terdapat rentang (-N-H) dan ikatan hidrogen. Terjadinya serapan rentang (-OH) tersebut merupakan karakteristik senyawa humat karena adanya gugus fungsional fenolik (-OH) dan alkoholik (-OH).

Pita karakteristik lain yang menunjukkan bahwa cuplikan hasil ekstraksi tersebut adalah asam humat yaitu pita serapan pada 2922.0 dan 2852.5 cm^{-1} , pita ini terlihat sangat signifikan pada asam humat. Pita ini dapat berupa rentang vibrasi yang asimetri maupun simetri khususnya pada rentang alifatik (C-H) dalam gugus metil dan atau metilen aktif yang biasanya dalam bentuk keton terkonjugasi dengan struktur sebagai (CO-CH₂-CO-).



Gambar 4. Karakterisasi spektra asam humat hasil ekstraksi dengan FTIR



Gambar 5. Spektra FTIR asam humat dan derivatnya menurut TAN.KH.⁽³⁾

Scrapan pita $1716,5\text{ cm}^{-1}$ menandakan adanya rentang vibrasi (C=O) yang juga merupakan salah satu karakteristik spektra infra merah senyawa humat dan vibrasi (C=O) ini dapat berasal dari gugus keton, karboksilat maupun kuinon.

Pita di daerah 1624.0 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus aromatis (C=C) ikatan rangkap terkonjugasi dengan (C=O) dan atau (COO). Untuk pita-pita $1458,1$, $1541,0$ dan $1508,2\text{ cm}^{-1}$ ini menandakan adanya garam dari COOH, dimana pita ini muncul karena adanya pengotor dari clay yang ditunjukkan oleh pita-pita pada daerah $1267,2\text{ cm}^{-1}$ memperkuat adanya ikatan vibrasi alifatik gugus (C-H). Asam humat hasil ekstraksi ini masih mengandung pengotor SiO₂ yang ditandai dengan munculnya pita pada daerah $1126,4\text{ cm}^{-1}$. Perbedaan yang jelas dari gambar 4 dengan 5 adalah masih adanya pengotor dari asam humat yang diperoleh dari ekstraksi cair-cair menggunakan MIBK.

KESIMPULAN

Asam humat dapat di ekstraksi dari Na-humat, dengan cara ekstraksi cair-cair menggunakan MIBK. Kondisi optimum ekstraksi dilakukan pada waktu kontak 15 menit, konsentrasi fasa organik MIBK 80% dan pH 3. Dengan munculnya spektra IR pada daerah $3442,7\text{ cm}^{-1}$, 2922.0 dan 2852.5 cm^{-1} , $1716,5\text{ cm}^{-1}$ serta 1624.0 cm^{-1} , berarti karakteristik asam humat hasil ekstraksi

tidak berbeda jauh dengan asam humat standar. Tetapi dengan munculnya pita 1120.7 cm^{-1} dan banyaknya pita diatas 3500 cm^{-1} asam hasil ekstraksi belum bebas dari SiO_2 dan pengotor logam

DAFTAR PUSTAKA

1. Kononova.M.M., Soil organic matter, It's nature, It's role in soil formation and in soil fertility., London, second edition, Pergamon Press., 1966.
2. Aiken.,G.R et al., An Introduction to humic substance in soil, sedimen, and water : Geochemistry, isolation and characterisation, Wiley-Interscience, New York., 1985.
3. TAN.K.H., *Soi Sampling, Preparation, and Analysis* , Marcel Dekker,Inc, New York, (1996).
4. Rice.,J., and Maccarthy.P, Isolation of humin by liquid-liquid partitioning., The science of the total environment., 81/82., p.61-63.
5. Elsevier Science publishers., Amsterdam., (1989).
6. Hayes,M.H.B., Extraction of humic substances from soil, Humic substance in soil, sediment and water geochemistry, Isolation and characterization, Wiley-Interscience, New York, (1995).
7. Stevenson, F.J., "Humus Chemistry", Genesisi, Composition, Reaction , 2^{Ed}., John Wiley and Soon., Inc.New york., (1982).
8. Hirano, T.S et all., The Physic-chemical behavior of radioactive cerium in seawater., Radioactive contamination of the marine environment., Proceeding of a symposium Seattle, IAEA, Vienna, (1972).
9. Muzakky, AgusTanazani, Sumining, Optimasi reaksi tanah gambut dengan basa sodium pada sistim catu., Prosiding PPI-PDIPTN P3TMBATAN Yogyakarta, (2002).