



Laporan Penelitian Tahun II

**Hibah Penelitian Kerjasama Antar Perguruan Tinggi
(HIBAH PEKERTI)**

**Imobilisasi Asam Humat Tanah Gambut
pada Kitin Cangkang Kepiting untuk Pengambilan
Perak, Nikel, dan Krom dalam Limbah Cair**

Oleh:

**Drs. WH Rahmanto, M.Si
Drs. Abdul Haris, M.Si.**

Didanai oleh:

**Proyek Peningkatan Penelitian Pendidikan Tinggi (P4T), Direktorat Jenderal Pendidikan
Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional, sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan
Penelitian Kerjasama Antar Perguruan Tinggi Nomor 311/P4T/DPPM/PHP/IV/2003
tanggal 25 April 2003.**

**Universitas Diponegoro
Semarang**

2004

**Halaman Pengesahan Laporan Penelitian Tahun II
Hibah Penelitian Kerjasama Antar Perguruan Tinggi**

-
1. Judul Penelitian : Imobilisasi Asam Humat Tanah Gambut pada Kitin Cangkang Kepiting untuk Pengambilan Perak, Nikel, dan Krom dalam Limbah Cair.
2. Ketua TPP
Nama : Drs. WH Rahmanto, M.Si./NIP. 131672954
Jabatan/Golongan : Lektor/III-c
Laboratorium/Jurusan: Laboratorium Kimia Fisik/Jurusan Kimia
Fakultas/Universitas : FMIPA/Universitas Diponegoro – Semarang
Anggota TPP : Drs. Abdul Haris, M.Si.
3. Ketua TPM
Nama : Dr. Dwi Siswanta, M.Eng./NIP. 131789400
Laboratorium/Jurusan: Laboratorium Kimia Analitik/Jurusan Kimia
Fakultas/Universitas : FMIPA/Universitas Gadjah Mada – Yogyakarta
Anggota TPM
Nama : Dr. Sri Juari Santosa, M.Eng./NIP. 131864263
Laboratorium/Jurusan: Laboratorium Kimia Anorganik/Jurusan Kimia
Fakultas/Universitas : FMIPA/Universitas Gadjah Mada – Yogyakarta
4. Biaya Tahun I : Rp 70.000.000,00
Biaya dari DIKTI : Rp 70.000.000,00
5. Lama Penelitian : 9 (sembilan) bulan
6. Tempat Penelitian : 1. Laboratorium Kimia Anorganik (TPM)
2. Laboratorium Kimia Fisik (TPP)
-

Semarang, 08 Nopember 2004

Mengetahui

Dekan Fakultas MIPA-UNDIP


Menyetujui

Ketua TPM


Ketua TPP


H. Wahyu Setia Budi, M.S.

NIP. 931 459 438


Dr. Dwi Siswanta, M.Eng.

NIP. 131789400


Drs. WH Rahmanto, M.Si.

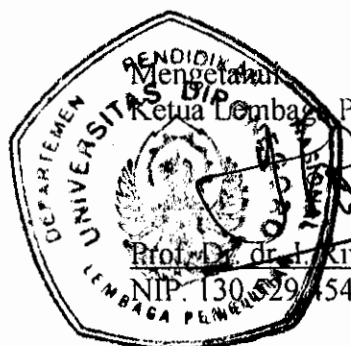
NIP. 131 672 954

Mengetahui

Ketua Lembaga Penelitian UNDIP


Prof. Dr. dr. I. Siswanto, Sp.Bd.

NIP. 130 629 454



RINGKASAN

Imobilisasi Asam Humat Tanah Gambut pada Kitin Cangkang Kepiting untuk Pengambilan Perak, Nikel, dan Krom dalam Limbah Cair

WH Rahmanto¹, Abdul Haris¹, Sri Juari Santosa², Dwi Siswanta²

¹Department of Chemistry – Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Diponegoro University, Semarang

²Department of Chemistry – Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Yogyakarta.

Imobilisasi asam humat pada kitin dan kitosan telah dilakukan. Tujuannya adalah mendapatkan adsorbent baru humat–kitin dan humat–kitosan berkualitas tinggi dibandingkan asam humat maupun kitin dan kitosan sendiri. Kitin didapatkan dari cangkang kepiting (*Portunus pelagicus* Linn) melalui isolasi, sedangkan kitosan didapatkan melalui transformasi kitin. Asam humat diperoleh dengan cara isolasi alkalis dari tanah gambut Rawapening.

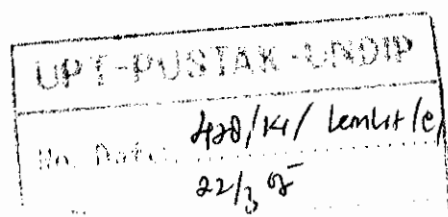
Kitin diekstraksi dari cangkang kepiting melalui deproteinasi menggunakan larutan NaOH 0,1 M dan demineralisasi menggunakan larutan HCl 0,1 M. Refluks selanjutnya, menggunakan larutan NaOH 0,1 M dilakukan untuk menghasilkan kitosan. Asam humat diekstraksi dari tanah gambut di bawah kondisi atmosfer nitrogen. Perendaman tanah gambut dilakukan di dalam larutan NaOH 0,1 M selama kurang lebih 30 jam. Kristal asam humat didapatkan melalui sentrifugasi 15.000 rpm.

Adsorben baru humat–kitin dan humat–kitosan dibuat berdasarkan metode imobilisasi sol–gel. Kitin maupun kitosan dilarutkan secara terpisah ke dalam larutan HCl 0,1 M sedangkan asam humat dilarutkan di dalam larutan NaOH 0,1 M. Pencampuran larutan kitin dan kitosan asidik dengan asam humat alkalis, yang diikuti dengan penapisan dan pengeringan di bawah kondisi aliran nitrogen, menghasilkan adsorben humat–kitin dan humat–kitosan padat.

Kitin, kitosan, asam humat, humat–kitin, dan humat–kitosan dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FT–IR.

Bergantung pada waktu dan tempat eksplorasinya di Rawapening, isolasi asam humat memberikan variasi hasil 0,06 – 1,71 %. Pengaturan pH adjustment preparasi sol–gel berpengaruh kuat terhadap keberhasilan imobilisasi. Spektra FT–IR memperlihatkan bahwa hasil yang didapatkan adalah kitin, kitosan, dan asam humat. Perubahan pola spektral humat–kitin dan humat–kitosan dari spektra kitin, kitosan, dan asam humat menunjukkan adanya interaksi kimiawi antara asam humat dengan kitin maupun kitosan. Hasil eksperimen absorpsi memperlihatkan bahwa sistem humat–kitin dan humat–kitosan tidak larut di dalam fasa air pada rentang kondisi pH yang lebar, bahkan dari 1 hingga 12. Sistem humat–kitosan memperlihatkan kemampuan absorpsi terhadap Ag(I), Ni(II), dan Cr(III) lebih tinggi dibanding sistem humat–kitin.

Kata-kata kunci: Adsorben, humat–kitin, humat–kitosan, imobilisasi, sol–gel.



SUMMARY

Immobilization of Humic Acid from Peat Soil into the Chitin Crab Cell Intended for Silver, Nickel, and Chrome Recovery from Aqueous Waste

WH Rahmanto¹, Abdul Haris¹, Sri Juari Santosa², Dwi Siswanta²

¹*Department of Chemistry – Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Diponegoro University, Semarang*

²*Department of Chemistry – Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Yogyakarta.*

Immobilization of humic acid into the chitin and chitosan has been performed. The research goal is obtaining novel humic–chitin and humic–chitosan adsorbents of higher quality compared to humic acid, chitin, and chitosan alone. Chitin was obtained through isolation from crab (*Portunus pelagicus* Linn) shell, as chitosan in which obtained through chitin transformation. Humic acid has been obtained by means of alkalis isolation from Rawapening peat soil.

Chitin has been extracted from crab cell via deproteination using 0.1 M NaOH solution and demineralization using 0.1 M HCl aqueous solution. Advance refluxing of chitin in 0.1 M NaOH solution provide solid chitosan. Humic acid was extracted from peat soil under nitrogen atmosphere. Peat soil rinsing was carried out in the 0.1 M NaOH solution during almost 30 hour. Humic acid crystal was obtained using 15,000 rpm centrifugation.

Novel humic–chitin and humic–chitosan adsorbents was prepared using sol–gel immobilization methods. Both of chitin and chitosan was dissolved in the 0.1 M HCl separately, as well as humic acid in 0.1 M NaOH. Mixing acidic chitin and chitosan solution with alkalis humic acid solution, followed by filtering and under nitrogen flow drying give solid humic–chitin and humic–chitosan adsorbent results.

Chitin, chitosan, humic acid, humic–chitin, and humic–chitosan adsorbents was characterized using FT–IR spectrophotometer.

Depend on the exploration time and sites of peat soil in Rawapening, isolation of humic acid give 0.06 – 1.71 % of yield. The pH adjustment of sol-gel preparation strongly affect the success of immobilization. The FT–IR spectra show that solid results are actually chitin, chitosan, and humic acid. Change in spectral pattern of humic–chitin and humic–chitosan spectra from chitin, chitosan, and humic acid one indicate chemical interaction of humic acid with chitin and chitosan. Absorption results show insolubility of humic–chitin, and humic–chitosan in the aqueous phase under the wide range of pH condition, even from 1 up to 12. Humic–chitosan system show higher absorption capability to Ag(I), Ni(II), and Cr(III) compared to humic–chitin one.

Keywords: Adsorbent, humic–chitin, humic–chitosan, immobilization, sol–gel.

DAFTAR ISI LAPORAN PENELITIAN

| | Halaman |
|---|---------|
| LEMBAR IDENTITAS | i |
| LEMBAR PENGESAHAN | ii |
| RINGKASAN | iii |
| DAFTAR ISI LAPORAN PENELITIAN..... | v |
| PENGANTAR | vi |
| BAB I. PENDAHULUAN | 1 |
| BAB II. TINJAUAN PUSTAKA | 5 |
| BAB III. METODE PENELITIAN | 28 |
| BAB IV. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN | 38 |
| BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN | 126 |
| DAFTAR PUSTAKA | 127 |

--- oo 0 oo ---

PENGANTAR

Segala Puji bagi Allah SWT. Meskipun cukup berat, alhamdulillah penelitian yang kami laksanakan di bawah naungan program “Hibah Penelitian Kerjasama Antar Perguruan Tinggi (Hibah Pekerti)” akhirnya dapat diselesaikan. Tak ada keberhasilan yang berdiri sendiri. Seberapapun kecilnya, masukan dan kontribusi yang sangat berguna bagi keberhasilan penelitian ini telah kami terima dari berbagai pihak, baik dari perseorangan maupun institusi. Penelitian yang kami laporkan ini benar-benar merupakan karya bersama yang sangat elegan. Penelitian yang menargetkan “Novel Solid Organic Adsorbent” (untuk pemungutan logam-logam ionik berharga dari dalam fasa cair sumber alami maupun limbah) telah melibatkan sejumlah banyak peneliti. Para peneliti telah bergabung dalam satu Team sebagai berikut:

| | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|--------|
| Team Peneliti Pengusul (TPP): | Drs. W. H. Rahmanto, M.Si. | (Ketua) | |
| | Drs. Abdul Haris, M.Si. | (Anggota, Th I & II) | |
| | Drs. Gunawan, M.Si. | (Anggota, Th I) | |
| Team Peneliti Mitra (TPM) : | Dr. Dwi Siswanta, M.Eng. | (Ketua) | |
| | Dr. Sri Juari Santosa, M.Eng. | (Anggota) | |
| Team Peneliti Mahasiswa : | Agusta Kurniawan | (S2 – Kimia UGM, | Lulus) |
| | Mohammad Sehol | (S2 – Kimia UGM, | Lulus) |
| | Risfidian Mohadi | (S2 – Kimia UGM, | Lulus) |
| | Indah N. Kurniasih | (S1 – Kimia UNDIP, | Lulus) |
| | Nur Annisa’ Jamil | (S1 – Kimia UNDIP, | Lulus) |
| | Sofia Hapsari | (S1 – Kimia UNDIP, | Lulus) |
| | Tuneri | (S1 – Kimia UNDIP, | Lulus) |
| | Undiana Lestari | (S1 – Kimia UNDIP, | Lulus) |
| | Yulia Syafana | (S1 – Kimia UNDIP, | Lulus) |
| | Ayu Puspitasari | (S1 – Kimia UNDIP, | Belum) |
| | Retna Mulyani | (S1 – Kimia UNDIP, | Belum) |
| | Vivi Heryanti | (S1 – Kimia UNDIP, | Belum) |
| | Agung R. Vandrizal | (S1 – Kimia UNDIP, | Belum) |
| | Anita Gunawan | (S1 – Kimia UNDIP, | Belum) |
| | Christina Deveny | (S1 – Kimia UNDIP, | Belum) |
| | Jatung Sumartana | (S1 – Kimia UNDIP, | Belum) |

Team Peneliti Mitra (TPM) telah menyediakan fasilitas sepenuhnya bagi penelitian, baik fasilitas fisik, waktu, tenaga, maupun pemikiran-pemikiran dan keahlian beliau. Mahasiswa S2 ambil bagian langsung dalam penelitian. Mereka ikut bersama-sama melakukan isolasi asam humat maupun kitin, berikut dengan pembuatan adsorben humat–kitin dan penerapannya untuk adsorpsi. Mahasiswa S1 telah berperan secara tidak langsung. Mereka tidak menggarap preparasi adsorben dan penerapannya untuk adsorpsi. Sebagian melakukan penelitian ion-ion logam dalam limbah model (sebelum dipungut memakai adsorben hasil penelitian Hibah Pekerti) untuk menggali informasi pendukung. Sebagian mahasiswa diarahkan untuk menggunakan logam hasil pemungutan bagi kepentingan lain, Sebagian lainnya dipersiapkan untuk menerapkan hasil penelitian Hibah Pekerti untuk menangani ion-ion logam selain perak, nikel, dan krom, yakni tembaga, besi, dan seng.

Pada akhirnya, laporan penelitian Hibah Pekerti selama 2 tahun pun dapat disusun. Kami, Team Peneliti Pengusul (TPP), sangat banyak berhutang budi pada para mahasiswa yang telah menyumbangkan peran aktif masing-masing. Mahasiswa S2 Kimia – UGM, Sdr. Agusta Kurniawan, Sdr. Risfidian Mohadi, maupun Sdr. Muhammad Sehol telah menyumbangkan kolaborasi luar biasa, baik semenjak awal penelitian maupun setelah penyusunan laporan. Demikian pula Sdr. Indah Nurita Kurniasih, Nur Annisa' Jamil, Sofia Hapsari, Tuneri, Undiana Lestari, dan Yulian Syafana, lebih-lebih Sdr. Vivi Heryanti telah ikut ambil bagian dalam penelitian dan memberikan kontribusi yang tak ternilai harganya. Kepada mereka semua, kami mengucapkan banyak terima kasih. Terima kasih khusus disampaikan pula kepada Ketua LEMLIT UNDP, Bp. Prof. Dr. dr. I. Riwanto, Sp.Bd. maupun mantan Dekan FMIPA – UNDIP, Bp. Prof. Drs. Mustafid, M.Eng., Ph.D. yang tiada henti-hentinya memberikan dorongan semangat dan moral penelitian. Kepada Dekan FMIPA – UNDIP, Bp. Dr. Wahyu Setia Budi, M.S. yang telah memberikan fasilitasi penuh terhadap penelitian ini, disampaikan banyak terima kasih pula. Tidak dapat kami

lupakan pula dukungan dan fasilitasi penuh dari Laboratorium Kimia Anorganik --- FMIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta. Kepada Kepala Laboratorium Kimia Anorganik – FMIPA Universitas Gadjah Mada beserta seluruh staf maupun karyawan, kami menyampaikan tak berhingga terima kasih. Kepada semua yang telah menyumbangkan perannya, kami benar-benar berhutang budi dan tak pernah dapat membalasnya dengan cara apapun. Kami hanya dapat berharap, semoga penelitian ini dapat menyumbangkan manfaat yang besar pada masyarakat luas.

Akhir kata, penelitian ini dipersembahkan kepada siapa saja yang masih tetap memiliki semangat untuk menyumbangkan peran intelektualnya bagi perkembangan Ilmu Pengetahuan Kimia di persada Nusantara tercinta.

Team Peneliti & Penulis

BAB I

PENDAHULUAN

Penelitian diusulkan dengan tujuan umum menghasilkan adsorben unggul yang merupakan hasil imobilisasi asam humat pada kitin cangkang kepiting. Tujuan khususnya mendapatkan gambaran spesifik tentang karakter adsorpsi-desorpsi dan jenis interaksi sistem humat–kitin. Penelitian dilatarbelakangi oleh kebutuhan TPP akan adsorben yang efektif bagi pengambilan logam perak, nikel, dan krom ionik dalam limbah. Asam humat dijadikan pilihan karena mempunyai kapasitas adsorpsi yang tinggi; juga tersedia dalam tanah berhumus/gambut yang melimpah-ruah di alam Indonesia. Lagi pula, TPM telah cukup berpengalaman memanfaatkan asam humat untuk adsorpsi nikel dan krom. Akan tetapi, asam humat hanya dapat bekerja pada $\text{pH} \leq 2$. Pada $\text{pH} \geq 4$, asam humat mudah terlarut dalam air sehingga tidak lagi berfungsi sebagai adsorben. Kelemahan mendasar tersebut menjadi masalah pokok yang hendak diatasi melalui penelitian yang telah dilakukan.

Kelemahan diatasi dengan cara mengimobilkan asam humat berdasarkan metode sol-gel. Asam humat diimpregnasikan ke dalam pori-pori kitin cangkang kepiting, menghasilkan sistem adsorben humat–kitin. Kitin dipilih karena selain sumbernya banyak terdapat di alam, juga merupakan padatan berkapasitas adsorpsi tinggi. Selama penelitian berlangsung, dilakukan kegiatan isolasi asam humat dari tanah gambut dan kitin dari cangkang kepiting, dilanjutkan impregnasi asam humat menggunakan teknik perendaman. Asam humat berfungsi sebagai adsorben utama, kitin sebagai fasa pendukungnya. Uji kapasitas adsorpsi–desorpsi adsorben hasil impregnasi dilakukan terhadap ion-ion logam krom, nikel, dan perak. Jenis interaksi humat–kitin, humat–logam, dan kitin–logam diuji dengan metode spektroskopi infra merah.

Manfaat ilmiah yang telah didapatkan berupa pengetahuan baru mengenai model interaksi humat–kitin dan model adsorpsi-desorpsi dengan ion-ion logam. Lebih lanjut, teknologi eksplorasi ion-ion logam dari limbah cair berdasarkan metode adsorpsi-desorpsi yang efektif dan efisien dikembangkan dari model adsorpsi-desorpsi tersebut. Selain makalah ilmiah yang telah dipresentasikan pada Seminar Nasional Kimia XIV di UGM Yogyakarta September 2004 maupun International Seminar on Environmental Chemistry & Toxicology (INSECT) April 2004, penelitian sudah mengarah untuk mendapatkan paten metode pembuatan adsorben unggul, berikut pemanfaatannya untuk pengolahan limbah sekaligus pemungutan ion-ion logam buangan. Kegiatan penelitian kolaboratif TPP–TPM, hingga laporan ini dibuat, masih tetap berlangsung dan diharapkan dapat menghasilkan model kerjasama penelitian jangka panjang lagi. Hasil lain yang juga telah didapatkan adalah penerapan efektif Sistem Support & Percepatan Tugas Akhir, baik untuk mahasiswa S2 (Lab Anorganik UGM, 3 orang, terlibat langsung secara penuh) maupun mahasiswa S1 (Lab Kimia Fisik – UNDIP, 11 orang, penerapan hasil penelitian Hibah Pekerti untuk penelitian lain).

Penelitian telah berhasil mempelajari metode preparasi dan karakteristik adsorben baru hasil perpaduan antara asam humat dan kitin. Adsorben baru tersebut dimanfaatkan untuk keperluan pemungutan kembali logam-logam perak, nikel, dan krom buangan dalam limbah cair yang tidak jarang terdapat dengan kadar cukup tinggi. Logam-logam tersebut sangat mencemari lingkungan, padahal masih sangat berguna dan pada kadar cukup tinggi sangat potensial untuk ditambang kembali. Logam-logam ionik dalam limbah cair dapat dipungut kembali berdasarkan metode adsorpsi-desorpsi. Berarti, adsorben yang baik sangat dibutuhkan untuk kepentingan tersebut. Adsorben unggul yang diusulkan adalah adsorben hasil perpaduan asam humat dengan kitin. Kedua bahan dipilih karena selain kapasitas adsorpsinya tinggi, ketersediaannya di alam pun cukup melimpah dan selalu

terbarukan secara alami. Asam humat dapat diisolasi dari tanah berhumus atau gambut dengan cara yang mudah. Kitin banyak terkandung di dalam cangkang kepiting. Pengambilan kitin dari cangkang kepiting juga tidak terlalu sukar untuk dilakukan.

Penelitian diarahkan untuk menghasilkan ilmu pengetahuan baru dalam bidang material dan paket teknologi remediasi lingkungan sekaligus eksplorasi logam-logam berguna dalam limbah.

Tujuan umum penelitian adalah mendapatkan adsorben unggul, yang dapat dibuat secara besar-besaran dari bahan-bahan yang melimpah dan mudah diperoleh di alam Indonesia, tanpa harus merusak kelestariannya. Bahan-bahan yang dipilih adalah tanah gambut yang kaya dengan kandungan asam humat. Asam humat memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi. Cangkang kepiting juga merupakan sumber adsorben kitin. Selain itu juga untuk meningkatkan kemampuan penelitian di instansi TPP serta menciptakan sistem riset kolaboratif berkelanjutan antara TPP dan TPM. Setelah berhasil mendapatkan adsorben unggul, penelitian dilanjutkan dengan penerapannya untuk eksplorasi logam-logam yang terkandung dalam limbah cair, baik yang berasal dari laboratorium-laboratorium kimia, fotografi, radiologi rumah sakit, maupun industri penyamakan dan pelapisan logam. Instansi TPP sangat dekat dengan kawasan industri yang berpotensi membuang logam-logam ionik ke perairan, tetapi belum memiliki tenaga peneliti handal untuk menanganinya. Instansi TPM memiliki tenaga-tenaga ahli yang berpengalaman dalam penelitian untuk adsorpsi ion-ion logam dari fasa cair memakai asam humat maupun kitosan.

Tujuan khusus penelitian adalah mendapatkan gambaran spesifik karakter adsorpsi-desorpsi sistem adsorben humat-kitin yang diperoleh melalui impregnasi asam humat ke dalam pori-pori padatan kitin. Gambaran spesifik diungkapkan ke dalam parameter-parameter seperti tetapan laju, kesetimbangan dan persen adsorpsi terhadap ion-ion Ag(I),

Ni(II), maupun Cr(III), serta kestabilan sistem humat–kitin pada rentang pH yang lebar, dari pH di bawah 1 sampai di atas 12. Tujuan khusus kedua adalah mendapatkan pengetahuan mengenai tipe interaksi humat–kitin, humat–logam, dan kitin–logam di dalam adsorben hasil impregnasi. Asam humat difungsikan sebagai adsorben utama dan kitin sebagai padatan pendukung. Informasi yang diperlukan untuk menggambarkan tipe interaksi adalah jenis ikatan antara asam humat dengan kitin, asam humat dengan logam, dan kitin dengan logam. Hal yang sama juga dilakukan terhadap kitosan sebagai alternatif kitin.

Penelitian kolaboratif TPP–TPM selama dua tahun berlangsung, yang masih diteruskan dengan penelitian kolaboratif dengan format lain, menyumbangkan manfaat ke perkembangan ilmu pengetahuan, teknologi, dan masyarakat berupa:

1. Pengetahuan baru mengenai model interaksi asam humat–kitin, berikut karakter adsorpsi-desorpsinya terhadap ion-ion logam. Model interaksi dan adsorpsi-desorpsi dapat dijadikan landasan untuk mendesain adsorben humat–fasa lainnya.
2. Paket teknologi eksplorasi ion-ion logam dari limbah cair sekaligus remediasi lingkungan yang efektif dan efisien dapat dikembangkan dari sistem adsorpsi-desorpsi oleh adsorben unggul humat–kitin dan humat–kitosan melalui penelitian lanjut.
3. Publikasi pada jurnal-jurnal ilmiah maupun hak patent pembuatan dan pemanfaatan adsorben humat–kitin.
4. Menguatnya kemampuan penelitian kolaboratif TPP–TPM, melalui 2 – 3 tahun kerjasama lanjut setelah HIBAH PEKERTI selesai, hingga dapat memertinggi percepatan riset nasional. Percepatan riset adsorben-adsorben unggul didesain mampu memacu pertumbuhan industri rakyat yang merupakan alternatif tepat untuk mengurangi kebergantungan pada impor adsorben dari negara lain.