



**Laporan Penelitian Tahun I**

**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.  
Drs. Gunawan, 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  
2003**

## SUMMARY

### Immobilization of Humic Acid from Peat Soil into the Chitin from Crab Cell

WH Rahmanto<sup>1</sup>, Abdul Haris<sup>1</sup>, Gunawan<sup>1</sup>, Sri Juari Santosa<sup>2</sup>, Dwi Siswanta<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemistry – Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Diponegoro University, Semarang*

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

Immobilization of humic acid into the chitin has been performed. Our goal is obtaining powerful humic–chitin adsorbent of higher quality compared than humic acid or chitin alone. Chitin was obtained through isolation from crab (*Portunus pelagicus* Linn) shell in addition of humic acid isolation from Rawapening peat soil.

Chitin has been extracted from crab cell through rinsing and washing by sodium hypochlorite solution, deproteination using NaOH solution, and demineralization using HCl aqueous solution. Humic acid was extracted from peat soil using 0.1 M NaOH aqueous solution under nitrogen atmosphere. Peat soil rinsing was carried out in the NaOH solution during 24 hour. Humic acid crystal was obtained using centrifuge.

Both of chitin and humic acid was characterized by means of FT–IR spectrophotometric methods as well as humic–chitin system.

The FT–IR spectra show that isolate obtained are actually chitin and humic acid. Depend on the crab species, isolation of chitin give 32 – 51 % of yield. The pH adjustment of impregnation strongly affect the success of immobilization. Unsuccessful immobilization has been obtained at pH of about 5 and 10. Bath mode give higher humic acid yield (1.43 %) as compared to flow mode (0.018 – 0.41 %).

*Keywords: Humic acid, chitin, immobilization*

## 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. LANDASAN TEORETIK .....	7
BAB III. METODE PENELITIAN .....	11
BAB IV. HASIL PENELITIAN .....	14
BAB V. PEMBAHASAN HASIL PENELITIAN .....	15
BAB VI. KESIMPULAN DAN SARAN .....	23
DAFTAR PUSTAKA .....	24

--- 00 0 00 ---

## PENGANTAR

Kendatipun harus diselesaikan dalam waktu sangat singkat, jauh lebih singkat dari rencana sebelumnya, namun alhamdulillah penelitian Hibah Pekerti yang didanai dengan dana DP3M Dirjen Dikti tahun anggaran 2003/2004 ini dapat diselesaikan. Penelitian diimplementasikan ke pembenahan sistem riset institusional di Laboratorium Sistem & Energetika Kimia – Jurusan Kimia, FMIPA – UNDIP Semarang, bekerjasama dengan Laboratorium Kimia Anorganik – Jurusan Kimia, FMIPA – UGM Yogyakarta.

Sebanyak 6 mahasiswa telah mengambil bagian di dalam sistem riset ini, yakni Ayu Puspitasari, Retna Mulyani, Vivi Heryanti (Mahasiswa S1 Kimia – MIPA UNDIP), serta Agusta Kurniawan, Mohamad Sehol, dan Risfidian Mahadi (Mahasiswa S2 Kimia – MIPA UGM). Sebanyak 2 dosen Kimia – FMIPA UNDIP juga telah menyusul untuk turut serta di dalam sistem riset, hingga jumlah dosen menjadi 4 orang. Di samping bersama-sama mempersiapkan dan melaksanakan riset menurut model pencangkakan, sebagai team kompak, ke-4 dosen muda tersebut juga bertugas membimbing mahasiswa peserta program kuliah berbasis riset untuk merancang dan melaksanakan riset di laboratorium. Daftar dosen maupun mahasiswa peserta kuliah dicantumkan dalam Lampiran. Ke-4 dosen tersebut adalah Abdul Haris dan Gunawan (Anggota TPP) maupun Linda Suyati dan Rahmad Nuryanto (Non-Anggota TPP). Pada sisi lain, banyak sekali manfaat dan pengalaman berharga yang didapatkan melalui riset kolaboratif dengan TPM di Kimia – FMIPA UGM.

Lebih jauh lagi, agaknya tidak pernah ada keberhasilan yang berdiri sendiri. Hasil penelitian ini merupakan karya bersama. Kami menyampaikan banyak terima kasih kepada kepada semua pihak yang telah memberikan bantuan maupun dukungan bagi terlaksananya penelitian. Demikian pula halnya kepada pimpinan DP3M Dirjen Dikti, Lembaga Penelitian UNDIP, Fakultas MIPA, maupun Jurusan Kimia yang telah memfasilitasi terlaksananya penelitian Hibah Pekerti.

Ketua Team Peneliti

# BAB I

## PENDAHULUAN

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  $pH \leq 2$ . Pada  $pH \geq 4$ , asam humat mudah terlarut dalam air sehingga tidak lagi berfungsi sebagai adsorben. Kelemahan mendasar tersebut menjadi masalah pokok yang hendak diatasi melalui penelitian yang diusulkan.

Kelemahan diatasi dengan cara mengimobilkan asam humat berdasarkan metode impregnasi. 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 yang dihasilkan 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 publikasi ilmiah, penelitian diarahkan untuk mendapatkan paten metode pembuatan adsorben unggul, berikut pemanfaatannya untuk pengolahan limbah sekaligus pemungutan ion-ion logam buangan. Pembuatan adsorben unggul humat-kitin dapat dijadikan industri rakyat, sehingga merupakan alternatif tepat untuk mengurangi kebergantungan pada impor adsorben dari negara lain. Kegiatan penelitian kolaboratif TPP-TPM diharapkan dapat menghasilkan peningkatan kemampuan penelitian, khususnya di Laboratorium TPP. Hasil akhir yang juga diharapkan ialah meningkatnya percepatan riset nasional yang tinggi untuk memacu kegiatan industri rakyat kecil.

## Konteks Penelitian

Penelitian diusulkan untuk mempelajari metode preparasi dan karakteristik adsorben baru hasil perpaduan antara asam humat dan kitin. Adsorben baru tersebut akan 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. Adsorben unggul 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.

Gambaran spesifik karakter adsorpsi-desorpsi sistem adsorben humat–kitin yang diperoleh melalui impregnasi asam humat ke dalam pori-pori padatan kitin sangat diperlukan untuk dapat menentukan apakah adsorben benar-benar unggul atau tidak. Gambaran spesifik diungkapkan ke dalam parameter-parameter seperti tetapan laju, kesetimbangan dan persen adsorpsi terhadap ion-ion Cr(III), Ni(II) maupun Ag(I), serta kestabilan sistem humat–kitin pada rentang pH yang

lebar, dari pH di bawah 1 sampai di atas 12. Selain adsorbennya sendiri, pengetahuan mengenai tipe interaksi humat–kitin, humat–logam, dan kitin–logam di dalam adsorben hasil impregnasi juga sangat diperlukan. 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.

Penelitian dilatarbelakangi penelitian TPP sebelumnya mengenai pengambilan elektrolitik perak(I) (Rahmanto dkk, 2002) maupun krom(III) dan krom(VI) (Gunawan dkk, 1996; Rahmanto & Gunawan, 1999) yang hasilnya kurang memuaskan, sehingga memerlukan alternatif penyempurnaan. Melalui elektrolisis, perak dalam larutan amoniakal diendapkan pada katode sebagai logam murni. Dalam limbah fotografi, perak(I) terdapat bersama-sama dengan matriks tiosulfat maupun gelatin. Sebelum elektrolisis, perak dibebaskan dari gangguan matriks terlebih dahulu melalui pengendapan. Perak(I) diendapkan sebagai perak klorida, yang kemudian dilarutkan kembali memakai larutan amonia. Akan tetapi, elektrolisis dengan efisiensi 84,58 % baru dapat menghasilkan endapan perak dengan kemurnian 91,27 %. Kesulitan utamanya, selain pengaturan pH larutan dan konsentrasi pengompleks, adalah cukup sukarnya melakukan pengendapan yang benar-benar bebas dari matriks. Hal yang sama juga terjumpai ketika melakukan pengolahan krom(III) dan krom(VI).

Muncullah gagasan, bahwa adsorpsi perak(I) oleh adsorben pilihan nampaknya merupakan alternatif pengganti metode pengendapan. Demikian pula terhadap krom(III), krom(VI), dan nikel(II). Adsorben yang dipilih adalah asam humat kristalin yang kemampuannya telah dibuktikan melalui beberapa penelitian di bawah bimbingan Santosa (TPM). Penelitian tersebut telah dilakukan antara lain oleh Alimin (2000), Alimin dkk (2000), dan Fadiawati (2000) yang mempelajari adsorpsi Mg(II), Ca(II), Zn(II), dan Cd(II) oleh asam humat, serta Permanasari (2000) yang mempelajari adsorpsi Cr(III), Co(II), Ni(II), dan Cu(II), yang diperkuat lagi oleh Santosa dkk (2000) yang menggarap Cu(II), Santosa (2001) mengenai adsorpsi Cd(II) dan Cr(III), Sudiono (2001) untuk Cr(III), Cu(II), Co(II), dan Ni(II), Sudiono dkk (2001) untuk Cu(II) dan Ni(II). Dapat disimpulkan dari penelitian tersebut, bahwa asam humat mempunyai kapasitas adsorpsi terhadap logam-logam lebih tinggi dibanding adsorben-adsorben karbon aktif, bentonit, zeolit, dan silika gel yang telah lazim dipakai.

Akan tetapi, juga terbukti dari penelitian Sudiono (2001), bahwa asam humat hanya dapat bekerja efektif pada  $pH < 2$ . Asam humat kristalin mulai terlarut pada  $pH \sim 2$ . Kelarutan bahkan meningkat drastis pada  $pH \geq 4$ , padahal asam humat harus berada pada keadaan padat sewaktu digunakan untuk adsorpsi. Praktis asam humat tidak dapat digunakan pada kondisi  $pH \geq 2$ .

Selain asam humat, ternyata kitin juga memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi terhadap ion-ion logam. Penelitian yang telah dilakukan Lesbani dkk (2001) untuk adsorpsi Zn(II) dan Sugiyo dkk (2001) untuk Co(II) dan Ni(II), di bawah bimbingan Santosa (TPM) membuktikan kemampuan tersebut. Kitin pun menjadi perhatian, lebih-lebih karena kitin stabil sebagai padatan pada rentang pH < 1 sampai pH > 12. Akan tetapi, kapasitas adsorpsinya tak setinggi asam humat. Dengan demikian, keunggulan asam humat maupun kitin nampaknya dapat dipadukan dalam sistem humat-kitin untuk mengatasi kelemahan keduanya.

Kemampuan sistem glukon-kitosan membentuk kelat dengan ion-ion logam (Muzarelli et. al., 1980) maupun karakter adsorpsi humat-lempung (Stevenson, 1994) dan humat-silika gel (Sujandi, 2002) yang bagus, mengilhami gagasan baru bahwa dengan mengikat asam humat pada kitin melalui impregnasi untuk mengimobilkan asam humat, seperti halnya glukon pada kitosan, asam humat pada lempung, dan asam humat pada silika gel, mungkin dapat mengatasi kelemahan asam humat dan kitin sekaligus. Silika gel tidak dipilih karena terlarut pada kondisi pH  $\geq 9$  hingga tidak dapat berfungsi sebagai adsorben di atas harga pH tersebut. Dihipotesiskan bahwa bila asam humat dapat diimobilkan di dalam sistem adsorben humat-kitin, maka asam humat tidak lagi terlarut di dalam medium adsorpsi dengan rentang pH lebar, dari harga di bawah 1 sampai di atas 12, namun masih tetap memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi.

Penelitian yang diusulkan memiliki keutamaan mencakup pemanfaatan bahan-bahan alami. Bahan-bahan tersebut terdapat melimpah-ruah di alam Indonesia dan selalu terbarukan secara alami pula. Selain pengadaannya tidak mengganggu kelestarian dan keseimbangan ekosistem, adsorben dapat digunakan untuk remediasi lingkungan sekaligus pemungutan dan pemanfaatan kembali logam-logam dalam limbah. Dari penelusuran literatur sejauh yang dapat dilakukan TPP, belum dapat dijumpai adanya gagasan mengimobilkan asam humat pada kitin cangkang kepiting untuk kepentingan pengambilan perak dalam limbah buangan laboratorium-laboratorium kimia dan fotografi/radiologi rumah sakit maupun nikel dan krom dalam limbah pelapisan logam atau penyamakan. Dengan demikian, gagasan-gagasan yang terkandung di dalam usul penelitian dapat dinyatakan orisinal.

## **Pendekatan**

Desain sistem adsorben humat-kitin dibuat berdasarkan pendekatan interaksi antar gugus fungsional, yang terdapat pada asam humat dengan yang terdapat pada kitin. Adsorpsi ion-ion logam oleh asam humat terjadi akibat adanya interaksi antara ion logam dengan gugus karboksilat di permukaan asam humat. Interaksi dapat berupa pembentukan ikatan

hidrogen/jembatan air, interaksi elektrostatis/pertukaran ion, ataupun pembentukan kompleks memakai ikatan koordinasi atau cincin kelat (Stevenson, 1994). Munculnya 6 macam  $K_a$  untuk asam humat (Sudiono (2001), mengisyaratkan bahwa asam humat termasuk asam polikarboksilat yang memiliki cukup banyak gugus  $-COOH$  per molekulnya. Diduga kuat pula, bahwa gugus  $-NHCO.CH_3$  pada permukaan kitin bertanggungjawab atas terjadinya adsorpsi ion-ion logam (Roberts, 1992), terbukti bahwa deasilasi terhadap gugus tersebut dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi. Cacah  $-NHCO.CH_3$  per satuan ulangan kitin jauh lebih sedikit dibanding asam humat. Berdasarkan fakta-fakta tersebut, dihipotesiskan bahwa:

1. Karena  $-NHCO.CH_3$  kitin bersifat basa dan gugus  $-COOH$  asam humat bersifat asam, maka interaksi yang kuat dapat terjadi di antara kedua gugus tersebut.
2. Gugus  $-NHCO.CH_3$  yang merupakan situs aktif kitin kehilangan aktivitasnya, karena mayoritas mengikat asam humat.
3. Interaksi kuat menyebabkan asam humat tak mudah lepas dari sistem humat–kitin, sehingga asam humat menjadi sukar larut pada rentang pH lebar.
4. Sisa gugus  $-COOH$  asam humat yang tak membentuk ikatan dengan gugus  $-NHCO.CH_3$  kitin menyebabkan asam humat dalam sistem humat–kitin masih memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi terhadap logam-logam akibat terbentuknya ikatan logam dengan gugus  $-COOH$ .

## Tujuan dan Manfaat

Penelitian diusulkan dengan

1. Tujuan umum: menghasilkan adsorben unggul yang merupakan hasil imobilisasi asam humat pada kitin cangkang kepiting
2. Tujuan khusus: mendapatkan gambaran spesifik tentang karakter adsorpsi-desorpsi dan jenis interaksi sistem humat–kitin.

Setelah penelitian kolaboratif TPP–TPM selama dua tahun berlangsung, manfaat yang dapat disumbangkan ke perkembangan ilmu pengetahuan, teknologi, dan masyarakat adalah:

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–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 hingga dapat memertinggi percepatan riset nasional. Percepatan riset adsorben-adsorben unggul diharapkan mampu memacu pertumbuhan industri rakyat yang merupakan alternatif tepat untuk mengurangi kebergantungan pada impor adsorben dari negara lain.