

Sintesis Asam Humat-Fe₃O₄ dari Gambut Kalimantan Tengah sebagai Adsorben Magnetik Limbah Zat Warna Congo Red

Humic Acid-Fe₃O₄ Synthesis from Central Kalimantan Peat as Magnetic Adsorbent of Congo Red Dye Waste

Abdullah Muzaki Al Mukhtar¹, I Nyoman Sudyana¹, Lilis Rosmainar^{1*}

¹Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Palangka Raya, 73111, Indonesia

Kata kunci

gambut, asam humat, adsorpsi magnetit, congo red

Abstrak

Gambut merupakan daerah dengan akumulasi bahan organik yang sama atau kurang dari 35%. Salah satu bahan organik tersebut adalah asam humat yang digunakan dalam sintesis adsorben bersama magnetit untuk mengadsorpsi congo red. Isolasi asam humat berhasil dilakukan dengan metode IHSS. Karakterisasi menggunakan FTIR, XRD dan UV-Vis digunakan untuk mengetahui keberhasilan dari sintesis AH-Fe₃O₄. Hasil spektra FTIR dari asam humat menunjukkan serapan pada gugus -OH atau -NH amina dan amida (3300 cm⁻¹), C-H alifatik (2920 cm⁻¹), -C=O dari gugus COOH (1705 cm⁻¹), serta C=C aromatik (1607 cm⁻¹). Hasil difraktogram dari asam humat menunjukkan puncak 2θ dari rentang 10-30° berbentuk tonjolan lebar yang mengindikasikan bentuk amorf dengan puncak pada rentang 32° dan 45° yang menunjukkan adanya pengotor yaitu SiO₂. Sintesis AH-Fe₃O₄ berhasil dilakukan dengan metode kopresipitasi dan dikarakterisasi dengan XRD yang menunjukkan difraktogram sesuai dengan JCPDS 19-0629 dan mengindikasikan bahwa asam humat tidak memengaruhi struktur kristal dari Fe₃O₄. AH-Fe₃O₄ diaplikasikan pada congo red dengan hasil optimum pada variasi 1,8 : 1 : 1,2 (AH : Fe²⁺ : Fe³⁺) dengan basa pengendap sebesar 15%. Uji isoterm adsorpsi dilakukan untuk mengetahui model isoterm dari AH-Fe₃O₄. Hasil yang didapat menunjukkan bahwa AH-Fe₃O₄ mengikuti model isoterm Langmuir sehingga adsorpsi terjadi secara kemisorpsi monolayer.

Keywords

peat, humic acid, adsorption, magnetite, congo red

Abstract

Peat is an area where organic matter accumulates to a degree of 35% or less. One of the organic materials found in peat is humic acid, which can be used in the synthesis of adsorbents with magnetite to adsorb congo red. The isolation of humic acid was successfully carried out using the IHSS method. The success of the AH-Fe₃O₄ synthesis was determined through characterization using FTIR, XRD, and UV-Vis. The FTIR spectra of humic acid indicate the absorption of -OH or -NH amine and amide groups (at 3300 cm⁻¹), aliphatic C-H (at 2920

cm^{-1}), $-C=O$ from $COOH$ groups (at 1705 cm^{-1}), and aromatic $C=C$ (at 1607 cm^{-1}). The diffractogram of humic acid shows peaks 2θ in the range of $10-30^\circ$, indicating an amorphous form, with additional peaks at 32° and 45° suggesting the presence of impurities, specifically SiO_2 . The synthesis of $AH-Fe_3O_4$ was successfully carried out using the coprecipitation method. XRD characterization showed a diffractogram consistent with JCPDS 19-0629, indicating that humic acid did not affect the crystal structure of Fe_3O_4 . $AH-Fe_3O_4$ was applied to congo red, with optimal results achieved at a ratio of 1,8 : 1 : 1,2 ($AH : Fe^{2+} : Fe^{3+}$) and 15% precipitating base. An adsorption isotherm test was conducted to determine the isotherm model of $AH-Fe_3O_4$. The obtained results indicate that $AH-Fe_3O_4$ adheres to the Langmuir isotherm model, suggesting that adsorption takes place through monolayer chemisorption.

Sejarah Artikel

Diterima : (14-02-2024)

Disetujui : (24-02-2024)

Dipublikasi : (29-02-2024)

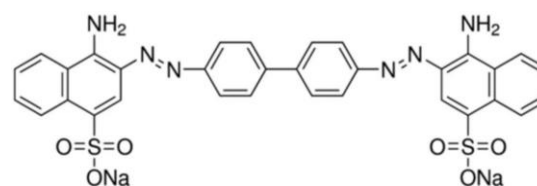
Email korespondensi: (lilisrosmainar@mipa.upr.ac.id)

© 2024 Bohr: Jurnal Cendekia Kimia. This work is licensed under a [CC BY-NC 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

PENDAHULUAN

Pertumbuhan industri tekstil di Indonesia semakin meningkat dengan ditandai banyaknya industri batik yang bermunculan. Di Indonesia, industri tekstil tersebar di wilayah besar seperti Jawa dan Jambi [1]. Di Kalimantan Tengah, industri tekstil yang berkembang berupa kesenian kain batik yang disebut benang bintik. Dalam kesenian batik Kalimantan Tengah, terdapat ciri khas yaitu adanya motif batang garing yang mempunyai makna sebagai pohon kehidupan oleh suku Dayak Ngaju [2]. Dalam produksinya, industri tekstil cenderung menghasilkan limbah cair yang berasal dari proses pewarnaan, pencucian, dan pembilasan. Pada proses pewarnaan kain batik, zat pewarna yang banyak digunakan adalah zat warna sintetis dibanding zat warna alami, hal ini dikarenakan zat warna sintetis memiliki banyak variasi warna dan praktis dalam pemakaiannya. Senyawa pada proses pewarnaan ini hanya dapat digunakan sekitar 5% sedangkan sisanya 95% akan dibuang sebagai limbah cair, limbah cair yang dihasilkan dapat mengandung senyawa toksik yang dapat berdampak buruk terhadap lingkungan jika tidak ditangani dengan baik [3].

Pewarna sintetis menjadi penyebab utama dari rendahnya kualitas air limbah tekstil yang dihasilkan oleh perusahaan tekstil karena mengandung berbagai jenis senyawa kimia dengan konsentrasi beragam [4]. Zat warna yang sering digunakan dalam industri batik diantaranya *remazol black*, *golden dan yellow*, *methylene blue*, *methylene orange*, *naphtol*, *congo red*, *indigosol* dan lainnya. Salah satu zat warna yang sering digunakan dalam industri batik adalah *congo red*. *Congo red* mempunyai rumus molekul $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ dengan nama IUPAC yaitu natrium benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sulfonat [5]. Zat warna ini sangat larut dalam air dan tidak dapat terdegradasi secara biologi. Keberadaannya di perairan menyebabkan keseimbangan ekosistem perairan tidak stabil karena memiliki toksisitas yang cukup tinggi [6].



Gambar 1. Struktur congo red [5]

Pencemaran lingkungan yang diakibatkan oleh limbah cair tekstil dapat berupa penurunan kapasitas reoksigenasi dan terhalangnya sinar matahari di lingkungan perairan, sehingga mengganggu aktivitas biologi kehidupan akuatik serta proses fotosintesis dari tumbuhan air atau ganggang jika buangan limbah cair tekstil dalam konsentrasi yang tinggi [7]. Dari dampak tersebut diperlukan adanya tindakan untuk mengatasi permasalahan tersebut agar tidak mengancam kelestarian lingkungan.

Beberapa metode telah banyak dikembangkan untuk menangani pencemaran limbah tekstil, diantaranya adsorpsi, elektrokoagulasi, kompleksasi, pertukaran ion, elektrodialisis, dan ekstraksi pelarut. Dari metode-metode tersebut, adsorpsi masih merupakan metode yang paling banyak digunakan dalam mereduksi limbah zat warna congo red di lingkungan perairan. Pada proses adsorpsi umumnya didasarkan pada interaksi antara logam dengan gugus fungsi yang terdapat pada permukaan adsorben. Proses adsorpsi biasanya terjadi pada padatan yang kaya dengan gugus fungsi diantaranya seperti -NH, -SH, -OH, dan -COOH [8].

Adsorpsi merupakan salah satu metode yang paling banyak dikembangkan untuk menghilangkan zat pencemar [6]. Metode adsorpsi dapat digunakan untuk menurunkan kadar logam dalam limbah cair dengan cara menyerap logam-logam tersebut ke dalam permukaan adsorbennya. Adsorpsi biasanya terjadi pada permukaan padatan yang kaya akan gugus fungsional seperti -OH, -NH, -SH dan -COOH [9]. Secara struktur asam humat memiliki gugus fungsional -OH dan -COOH sehingga memungkinkan asam humat dapat digunakan sebagai adsorben. Senyawa humat dapat diperoleh dari gambut. Indonesia memiliki luas tanah gambut yang melimpah yaitu sebesar

14.905.574 ha dan tersebar di pulau Sumatera, Kalimantan, dan Papua. Kalimantan merupakan pulau dengan persebaran tanah gambut disepanjang daratan pantai barat dan selatan dan memiliki luas tanah gambut terbesar di Indonesia kedua setelah pulau Sumatera yaitu 4.778.004 ha atau 32,06% dari tanah gambut yang ada di Indonesia [10].

Senyawa humat atau asam humat adalah salah satu fraksi yang terkandung dalam tanah gambut serta dapat larut dalam pH basa tetapi akan mengendap bila dalam pH asam. Asam humat (AH) merupakan makromolekul dengan struktur yang kompleks dengan gugus fungsional yang melimpah terutama gugus -COOH, -OH fenolat, -OH alkoholat, enolat dan -C=O [8]. Dengan gugus fungsional inilah asam humat akan mengadsorpsi bahan organik maupun bahan anorganik dengan cara interaksi pada kation logamnya. Senyawa humat memiliki efektivitas yang baik sebagai adsorben dikarenakan keasamannya yang tinggi, dimana tingkat keasaman senyawa humat disebabkan oleh adanya proton pada gugus karboksilat, gugus hidroksil fenolat, dan gugus hidroksil alkoholat yang terikat pada cincin aromatik dan alifatik [8].

Kekurangan penggunaan asam humat sebagai adsorben terletak pada proses pemisahan fasa padat adsorben dan larutannya setelah terjadi proses adsorpsi. Dalam mengatasi kekurangan ini, dilakukan pengompositan asam humat dengan bahan magnetik sehingga diperoleh komposit magnetik asam humat yang memiliki sifat kemagnetan [11]. Dengan metode komposit ini diharapkan dapat menghasilkan suatu bahan yang memiliki dua keunggulan yaitu sifat adsorpsi dari asam humat dan sifat magnet dari bahan magnetik terkomposit di dalam struktur jaringan asam humat yang akan dimanfaatkan dalam proses pemisahan

adsorben setelah proses adsorpsi menggunakan medan magnet eksternal.

Adsorben magnetit (Fe_3O_4) merupakan jenis adsorben dengan morfologi permukaan yang teratur serta memiliki sifat kemagnetan yang baik [11]. Kelebihan lain yang dimiliki oleh magnetit yaitu memiliki permukaan luas, kapasitas adsorpsi yang besar untuk menghilangkan logam-logam berat serta mudah dalam proses pemisahan logam berat karena dapat ditarik medan magnet luar. Namun, kelemahan adsorben ini adalah mudah teroksidasi dan mengalami penggumpalan dalam sistem larutan berair [12]. Sintesis magnetit Fe_3O_4 dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai metode, diantaranya yaitu sol gel, solvotermal, sonokimia dan *chemical vapor deposition* (CVD) atau dengan menggunakan metode kopresipitasi [13]. Metode kopresipitasi merupakan metode yang didasarkan pada pengendapan. Keuntungan dari metode kopresipitasi yaitu proses yang dilakukan dalam menggunakan suhu rendah dan mudah untuk mengontrol ukuran partikel sehingga waktu yang dibutuhkan relatif lebih singkat [11]. Asam humat merupakan senyawa makromolekul yang kaya akan gugus -OH, -NH, -SH dan -COOH dilapiskan pada magnetit Fe_3O_4 agar didapatkan adsorben dengan kandungan gugus-gugus aktif tersebut dengan luas permukaan lebih besar serta memiliki sifat magnetik [11]. Modifikasi pada sisi aktif magnetit ini berfungsi untuk meminimalkan oksidasi pada Fe_3O_4 . Pelapisan asam humat pada Fe_3O_4 bersifat menstabilkan sisi aktif permukaan, meningkatkan kapasitas adsorpsi serta tidak mengalami penggumpalan pada rentang pH yang lebar. Kestabilan interaksi asam humat dan Fe_3O_4 disebabkan karena adanya efek elektrostatik dan interaksi sterik [14]. Sehingga, pada penelitian ini dilakukan sintesis asam humat dari gambut Kalimantan Tengah dengan penambahan

Fe_3O_4 untuk digunakan sebagai magnetik adsorben untuk adsorpsi limbah zat warna *congo red*.

METODOLOGI PENELITIAN

Peralatan

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah alat gelas, ayakan berukuran 100 mesh, oven, mortar, alu, neraca analitik, spatula, pipet tetes, botol vial, indikator pH, sentrifugasi, shaker, kertas saring whattman-42, *magnetic stirrer*, FTIR, XRD, dan UV-Vis.

Bahan

Bahan yang digunakan adalah gambut yang diambil di kota Palangka Raya dengan kedalaman 30 cm, *aquadest*, natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl), besi (III) klorida (FeCl_3), besi (II) klorida tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), amonium hidroksida (NH_4OH), dan *congo red*.

Langkah Kerja

Isolasi gambut dilakukan berdasarkan pada rekomendasi *International Humic Substance Society* (IHSS). Cara ini dilakukan dengan mengeringkan tanah gambut pada suhu kamar, lalu dibersihkan dari ranting, akar ataupun dedaunan dan dihaluskan hingga berukuran 60 mesh. Serbuk tanah gambut sebanyak 25 g ditambahkan larutan NaOH 0,1 M 500 mL kemudian diaduk lalu didiamkan dalam waktu selama 24 jam. Kemudian memisahkan padatan dan filtrat menggunakan sentrifugasi dengan kecepatan 2000 rpm selama 20 menit. Filtrat kemudian diendapkan dengan HCl 6 M hingga pH 2 kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 2000 rpm selama 15 menit. Endapan kembali dicuci dengan menambahkan HCl 0,01 M sebanyak 125 mL, lalu disentrifugasi dengan kecepatan 2000 rpm selama 15 menit. Endapan yang didapatkan kemudian dicuci lagi menggunakan *aquadest* dan dikeringkan pada suhu 50 °C selama 40 jam lalu dikarakterisasi menggunakan FTIR dan XRD. Sintesis AH- Fe_3O_4 dilakukan dengan metode kopresipitasi yaitu mencampurkan asam humat, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

dan FeCl_3 dengan variasi perbandingan molar 1 : 1,2 dengan variasi asam humat sebesar 1,2 gram (Sampel A), 1,8 gram (Sampel B), 2,2 gram (Sampel C) kemudian dipanaskan sampai temperatur mencapai $90\text{ }^\circ\text{C}$. Kemudian menambahkan larutan NH_4OH 3,8% tetes demi tetes ke dalam campuran tersebut hingga pH mencapai 8, lalu didiamkan selama 1 jam pada suhu kamar. Setelah itu, campuran disaring dan dicuci dengan *aquadest*. Endapan hasil pencucian tersebut kemudian dikeringkan menggunakan oven dengan suhu $40\text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam. Padatan hasil pengeringan dihaluskan lalu sebanyak 10 mg dimasukkan ke dalam 10 mL larutan *congo red* 50 ppm dengan pH 4, 6 dan 8 untuk dilakukan pengujian daya adsorpsi selama 24 jam yang akan dikarakterisasi menggunakan UV-Vis [1]. Padatan hasil sintesis dengan daya adsorpsi terbaik selanjutnya akan dikarakterisasi menggunakan XRD. Variasi basa pengendap dilakukan pada sintesis AH- Fe_3O_4 dengan menggunakan metode kopresipitasi yaitu mencampurkan asam humat, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dan FeCl_3 dengan perbandingan molar terbaik pada tahap sebelumnya kemudian dipanaskan hingga suhu mencapai $90\text{ }^\circ\text{C}$. Campuran kemudian ditambahkan larutan ammonium hidroksida (NH_4OH) dengan variasi konsentrasi 3,8%, 15%, dan 25% tetes demi tetes hingga pH mencapai 8, lalu kemudian didiamkan selama 1 jam pada suhu kamar.

Campuran yang didapatkan kemudian disaring dan dicuci menggunakan *aquadest*. Endapan hasil pencucian dikeringkan menggunakan oven dengan suhu $40\text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam. AH- Fe_3O_4 yang diperoleh kemudian dihaluskan. Sebanyak 10 mg AH- Fe_3O_4 dimasukkan ke dalam 10 mL larutan *congo red* 50 ppm pada pH terbaik di tahap sebelumnya untuk dilakukan pengujian daya adsorpsi selama 24 jam yang kemudian akan dianalisis menggunakan UV-Vis [2]. Uji adsorpsi untuk menentukan pH optimum dilakukan dengan memasukkan 10 mg AH- Fe_3O_4 ke dalam

masing-masing 10 mL larutan *congo red* 100 ppm yang telah diatur pH-nya menjadi 3, 4, 5, 6, 7, 8 dan 9. Kemudian interaksikan selama 24 jam pada temperatur kamar dan saring menggunakan kertas whattman-42. Filtrat kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Ulangi sebanyak 3 kali atau lebih hingga diperoleh keterulangan yang tinggi. Uji penentuan isoterm dilakukan dengan memasukkan sebanyak 10 mg AH- Fe_3O_4 ke dalam 10 mL larutan *congo red* dengan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 40 dan 50 ppm pada pH optimum. Kemudian interaksikan selama 24 jam pada temperatur kamar lalu disaring menggunakan kertas saring whattman-42. Filtrat kemudian dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Ulangi sebanyak 3 kali atau lebih hingga diperoleh keterulangan yang tinggi.

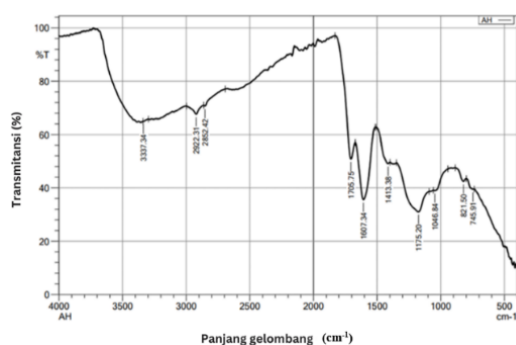
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Asam Humat Kalimantan Tengah

Isolasi asam humat dilakukan menggunakan metode ekstraksi alkali yang direkomendasikan oleh *International Humic Substances Society* (IHSS). Metode ini kerap digunakan untuk semua jenis tanah dengan pereaksi yang tidak merusak bahan isolasi dan penanganannya relatif mudah serta sederhana. Ekstraksi tanah gambut dilakukan dengan menggunakan NaOH 0,1 M dengan perbandingan berat tanah dan NaOH 1:20. Prinsip dari metode ini yaitu penggunaan basa untuk mengambil fraksi asam humat dan asam fulvat dengan menggunakan prinsip perbedaan kelarutan. Pada kondisi basa, asam humat dan asam fulvat akan larut sedangkan senyawa humin akan mengendap. Selanjutnya, filtrat diendapkan dengan HCl untuk mengendapkan asam humat sementara asam fulvat akan tetap larut [3].

Penggunaan larutan natrium hidroksida (NaOH) pada sintesis asam humat dapat menghasilkan produk dengan kuantitas yang lebih besar dibandingkan

menggunakan larutan yang lain. Pada larutan ini, asam humat dan asam fulvat akan larutan, sedangkan humin serta senyawa non-humat lainnya tidak akan larut. Untuk memperoleh asam humat dari larutan natrium hidroksida (NaOH) maka larutan perlu diasamkan hingga mencapai pH 2 menggunakan asam klorida. Asam humat pada pH 2 akan mengendap sedangkan asam fulvat akan tertinggal dalam larutan bersama molekul lain seperti gula sederhana dan asam amino [4].

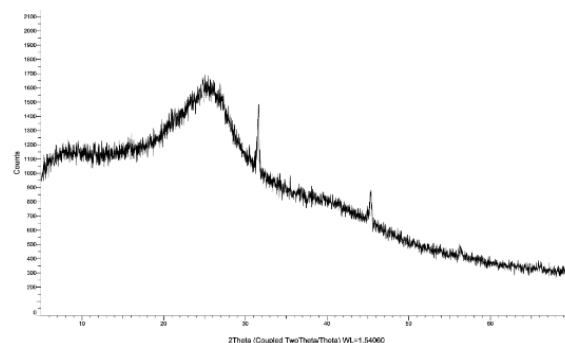


Gambar 2. Spektra FTIR asam humat Palangka Raya, Kalimantan Tengah

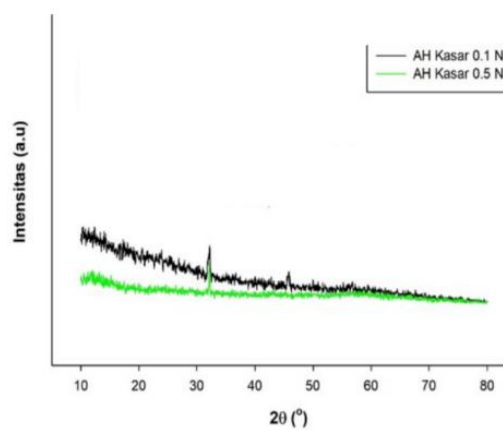
Gambar 2. menunjukkan spektra FTIR dari asam humat yang memberikan beberapa serapan puncak karakteristik diantaranya serapan melebar di sekitar daerah 3300 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur gugus -OH atau -NH amina dan amida, serapan pada daerah sekitar 2920 cm^{-1} mengidentifikasi adanya vibrasi ulur C-H alifatik. Serapan pada bilangan gelombang 1705 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur dari -C=O dari gugus COOH. Serapan pada panjang 1607 cm^{-1} diidentifikasi sebagai vibrasi ulur dari C=C aromatik.

Karakterisasi menggunakan XRD terhadap asam humat juga dilakukan untuk mengetahui kristalinitas dan kemurnian dari asam humat Kalimantan Tengah yang dapat dilihat pada Gambar 3.

(a)



(b)

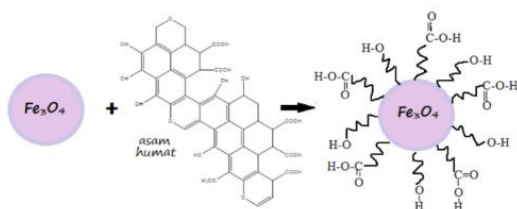


Gambar 3. Diffraktogram dari asam humat Kalimantan Tengah (a), asam humat Kalimantan Selatan [5] (b)

Pada Gambar 3. menunjukkan diffraktogram dari asam humat Kalimantan Tengah (a) dengan puncak yang timbul pada 2θ dari rentang $10\text{-}30^\circ$ berbentuk tonjolan lebar yang mengindikasikan bahwa asam humat berbentuk amorf sedangkan pada asam humat kasar Kalimantan Selatan juga menunjukkan sifat amorf [5]. Asam humat Kalimantan Tengah (a) dan asam humat Kalimantan Selatan (b) memiliki persamaan yaitu terdapat puncak pada rentang 32° dan 45° yang menunjukkan adanya pengotor anorganik yaitu SiO_2 . Hal ini terjadi karena pada proses isolasi asam humat tidak dilakukan tahap pemurnian menggunakan HCl dan HF. Adanya zat pengotor dalam asam humat dapat menyebabkan luas permukaan mengecil, hal ini diakibatkan karena terjadi penyumbatan di permukaannya.

Sintesis Asam Humat- Fe_3O_4

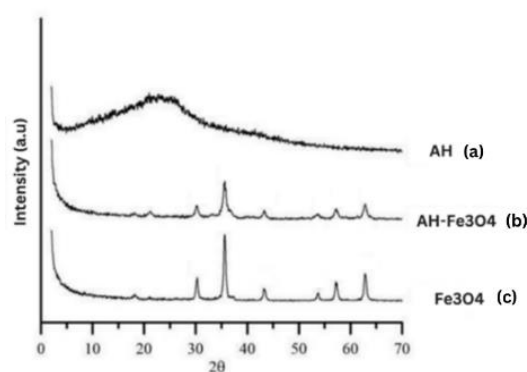
Asam Humat (AH)-Fe₃O₄ dalam penelitian ini dipreparasi secara kopresipitasi [6]; [7]. Kopresipitasi merupakan metode yang paling sederhana, ekonomis serta efisien untuk mendapatkan partikel magnetit. Larutan basa yang digunakan sebagai agen pengendap dapat berupa NaOH, NH₄OH dan KOH. Pelapisan permukaan magnetit dengan matriks asam humat (Gambar 4.) menstabilkan magnetit dan mencegah penggumpalan magnetit dalam larutan berair. Fe₃O₄ murni tidak stabil di dalam air dan rentan terhadap agregasi serta pengendapan karena gaya tarik elektromagnetik yang tinggi antara partikel yang sama. Namun, asam humat sangat meningkatkan stabilitas magnetit dalam air. Hal ini dapat dikaitkan dengan rantai molekul asam humat yang larut dalam air yang mengelilingi partikel dan membentuk kulit hidrasi untuk mencegah agregasi dan pengendapan [6].



Gambar 4. Ilustrasi pengikatan asam humat dengan Fe₃O₄ dalam AH-Fe₃O₄ [8]

Dalam proses kopresipitasi, terdapat beberapa faktor yang memengaruhi ukuran dan sifat material yang disintesis. Kopresipitasi AH-Fe₃O₄ dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu rasio molar, pH, laju pengadukan dan suhu reaksi. NH₄OH dianggap sebagai basa pengendap yang baik untuk digunakan dalam metode kopresipitasi. Hal ini dikarenakan dapat menghasilkan Fe₃O₄ tanpa adanya senyawa nonmagnetik seperti FeOOH jika dibandingkan dengan menggunakan basa pengendap seperti NaOH dan KOH [9].

Peningkatan pH tidak berpengaruh terhadap ukuran partikel yang dihasilkan namun berpengaruh terhadap sifat magnet yang dihasilkan dari metode kopresipitasi. Dalam hal ini, semakin meningkat pH maka dapat menurunkan sifat magnetik dari material yang dihasilkan [6]. Berkaitan dengan hal tersebut, sangat direkomendasikan untuk menggunakan suhu rendah [8]. Berdasarkan pertimbangan tersebut, maka suhu 90 °C dan pH 8 dianggap sebagai kondisi optimum untuk sintesis AH-Fe₃O₄ dengan metode kopresipitasi.



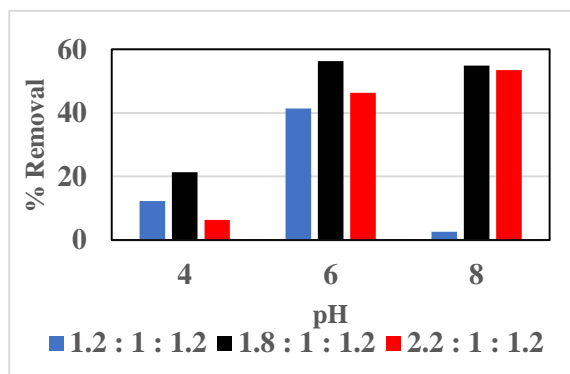
Gambar 5. Diffraktogram XRD dari asam humat (a), AH-Fe₃O₄ (b) dan Fe₃O₄ (JCPDS 19-0629) (c)

Pada Gambar 5. menunjukkan puncak difraksi yang sama pada dua material AH-Fe₃O₄ (b) dan Fe₃O₄ (c) yaitu pada 2θ = 30,1°, 35,4°, 43,1°, 57,0°, 63,68°. Puncak difraksi memiliki karakteristik yang sama dengan puncak dari struktur spinel terbalik berdasarkan *Joint Committee Powder Diffraction Standard* (JCPDS) 19-0629. Hasil diffraktogram dari AH-Fe₃O₄ menunjukkan adanya indikasi bahwa struktur kristal dari Fe₃O₄ tidak berubah setelah dimodifikasi dengan asam humat sehingga tidak memengaruhi sifat magnetik dari Fe₃O₄. Proses kopresipitasi dari FeCl₃ dan FeCl₂•4H₂O sebagai Fe³⁺ dan Fe²⁺ akan mengalami kopresipitasi membentuk Fe(OH)₃ dan Fe(OH)₂ ketika dilakukan penambahan larutan basa pengendap NH₄OH secara bertahap. Fe(OH)₃ dan Fe(OH)₂ ketika dilakukan pemanasan akan

teroksidasi menjadi magnetik Fe_3O_4 . Interaksi antara asam humat dan magnetik Fe_3O_4 diduga terjadi melalui pembentukan kelat $-\text{COO}-\text{Fe}$ dikarenakan modifikasi asam humat dan magnetik Fe_3O_4 dilakukan pada kondisi basa (pH 8-10) [10]. Pada kondisi tersebut, permukaan Fe_3O_4 cenderung bermuatan negatif dikarenakan melewati pH_{pzc} dari Fe_3O_4 , sedangkan gugus karboksilat dan fenolat pada asam humat akan mengalami deprotonasi sehingga interaksi antara permukaan magnetik Fe_3O_4 dan $-\text{COO}-$ dan $-\text{O}-$ tidak mungkin terjadi secara elektrostatis.

Penentuan Perbandingan Rasio Molar Sintesis Asam Humat- Fe_3O_4

Perbandingan dari variasi rasio molar dari asam humat (AH) : Fe^{2+} : Fe^{3+} dapat memengaruhi daya adsorpsi *congo red*. Pada Gambar 7. menunjukkan grafik yang menyajikan data perbandingan rasio molar terhadap daya adsorpsi *congo red* pada rentang pH 4, 6 dan 8.



Gambar 6. Grafik perbandingan rasio asam humat : Fe^{2+} : Fe^{3+} terhadap daya adsorpsi *congo red* pada rentang pH 4, 6 dan 8

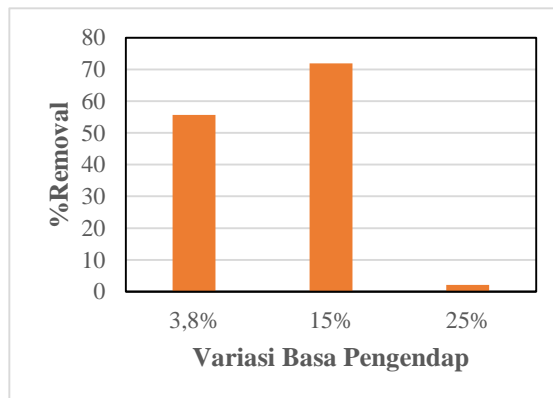
Grafik pada Gambar 6. menyajikan hasil %penghilangan *congo red* dengan rentang pH 4, 6 dan 8 dari AH- Fe_3O_4 yang divariasikan dalam beberapa komposisi rasio molar. Pengaruh dari perbandingan jumlah asam humat terhadap sintesis AH- Fe_3O_4 yaitu dapat memengaruhi morfologi dan ukuran partikel yang terbentuk. Dalam beberapa kasus, penambahan asam humat dapat mempengaruhi pembentukan struktur dan distribusi ukuran partikel

Fe_3O_4 [11]. Gambar 7. menunjukkan bahwa AH- Fe_3O_4 dengan variasi molar 1,8 : 1 : 1,2 paling banyak mengadsorpsi *congo red* pada pH 6.

Perubahan pH larutan dapat memengaruhi muatan permukaan partikel Fe_3O_4 yang terikat dengan asam humat. Muatan permukaan Fe_3O_4 akan memengaruhi daya tarik elektrostatis antara Fe_3O_4 dan ion-ion dari molekul *congo red*. Pada pH yang berbeda, muatan permukaan Fe_3O_4 dapat berubah, memengaruhi kapasitas adsorpsi dan kinetika adsorpsi [12].

Penentuan Konsentrasi Basa Pengendap Amonium Hidroksida (NH_4OH)

Dalam sintesis material AH- Fe_3O_4 , dilakukan perlakuan berupa variasi konsentrasi basa pengendap dengan tujuan untuk mengetahui pengaruh dari konsentrasi basa pengendap terhadap daya adsorpsi dari material yang disintesis.



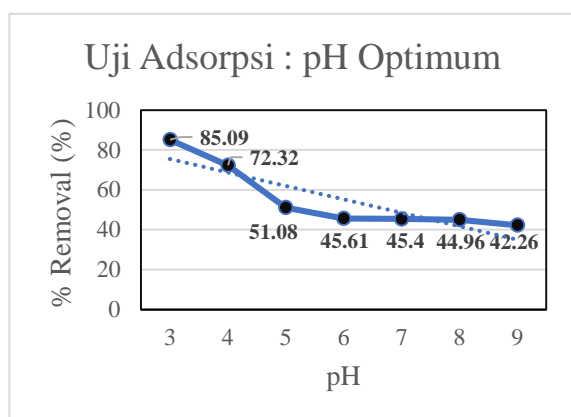
Gambar 7. Pengaruh variasi basa pengendap dari AH- Fe_3O_4 terhadap daya adsorpsi *congo red*

Pada grafik yang disajikan pada Gambar 7. menunjukkan bahwa konsentrasi basa pengendap yaitu NH_4OH memengaruhi daya adsorpsi dari material AH- Fe_3O_4 yang dihasilkan. NH_4OH berperan dalam pengendalian dan struktur produk akhir, termasuk ukuran partikel, distribusi ukuran partikel dan sifat permukaan Fe_3O_4 yang terbentuk [13]. Variasi basa pengendap sebesar 15% dalam sintesis AH- Fe_3O_4 memiliki daya adsorpsi yang

besar. Hal ini menunjukkan bahwa variasi 15% lebih baik dalam sintesis AH-Fe₃O₄ untuk digunakan sebagai material adsorpsi *congo red*.

Penentuan pH Optimum

Penentuan pH optimum dilakukan untuk mengetahui kondisi pH optimum dari *congo red* untuk dapat teradsorpsi secara maksimum oleh adsorben AH-Fe₃O₄. Grafik perbandingan pH terhadap persen penghilangan warna *congo red* dapat dilihat pada grafik di Gambar 8.



Gambar 8. pH optimum adsorpsi *congo red* oleh adsorben AH-Fe₃O₄

Nilai pH pewarna memengaruhi hubungan antara molekul pewarna dan bahan adsorben. Dalam hal ini, pH memiliki pengaruh terhadap keseluruhan proses adsorpsi serta kapasitas adsorpsi dari Asam Humat-Fe₃O₄ terhadap *congo red*. AH-Fe₃O₄ memiliki pH_{pzc} yaitu 6,4 [14], sehingga permukaan adsorben akan bermuatan positif ketika berada di bawah pH_{pzc}, dan akan bermuatan negatif ketika lebih dari itu. *Congo red* merupakan pewarna anionik sehingga adsorpsi terjadi secara maksimum ketika dilakukan di bawah pH_{pzc}. Ketika pH_{pzc} berada di atas maka yang terjadi adalah penurunan adsorpsi akibat tolakan antara molekul pewarna anionik dan permukaan adsorben bermuatan negatif [15].

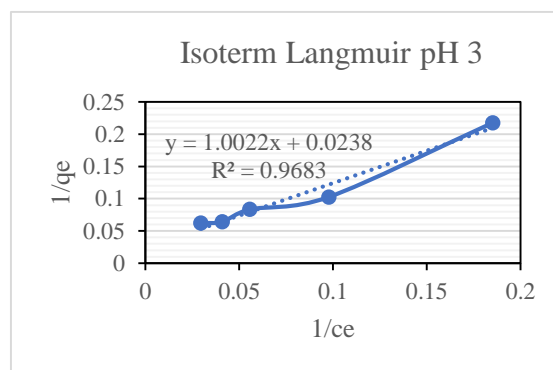
Penentuan Isoterm Adsorpsi

Penentuan isoterm adsorpsi bertujuan untuk mengetahui hubungan

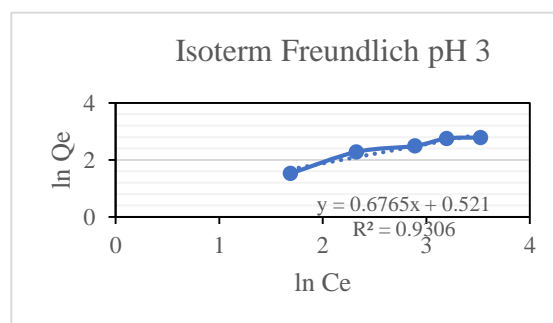
antara konsentrasi yang teradsorpsi dengan variasi konsentrasi. Isoterm adsorpsi menginformasikan mengenai mekanisme suatu adsorben dalam menyerap suatu zat (adsorbat). Jenis isoterm yang paling banyak digunakan adalah Freundlich dan Langmuir. Isoterm Langmuir menandakan jika adsorpsi terjadi secara kemisorpsi monolayer sedangkan isoterm Freundlich menandakan jika adsorpsi terjadi secara fisorpsi multilayer.

Pengujian model isoterm dilakukan untuk menentukan model kesetimbangan adsorpsi yang sesuai dari proses adsorpsi. Persamaan dari isoterm Langmuir dan Freundlich akan diubah menjadi kurva kesetimbangan linear. Untuk menentukan model kesetimbangan, maka dapat dilihat dari nilai koefisien determinan (R²) yang mendekati nilai 1 [16].

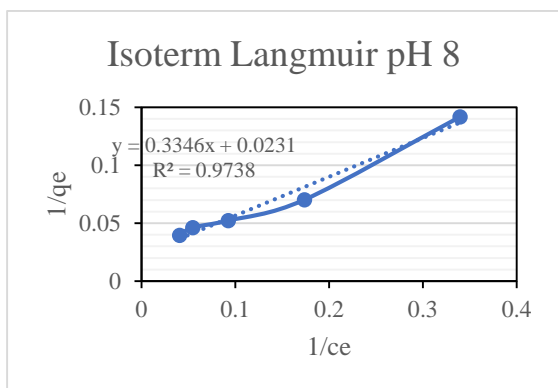
Kurva isoterm Langmuir dan Freundlich yang diperoleh untuk pH 3 dan 8 dari *congo red*, yaitu :



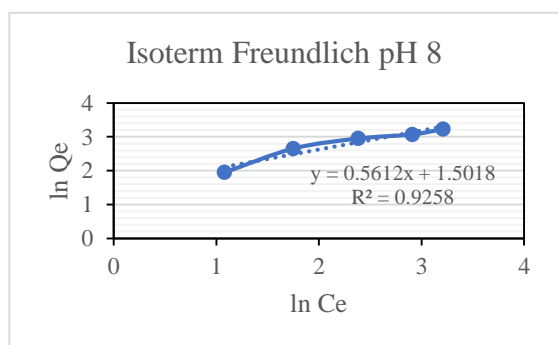
(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar 9. Isoterm Langmuir (pH) 3 (a); Isoterm Freundlich (pH 3) (b); Isoterm Langmuir (pH 8) (c) dan Isoterm Freundlich (pH 8) (d)

Persamaan linear yang diperoleh dari kurva isoterm Langmuir untuk AH-Fe₃O₄ pada pH 3 yaitu $y = 1.0022x + 0.0238$ dengan $R^2 = 0.9683$ dan dari kurva Freundlich yaitu $y = 0.6765x + 0.521$ dengan $R^2 = 0.9306$ sedangkan pada pH 8 untuk isoterm Langmuir yaitu $y = 0.3346x + 0.0231$ dengan $R^2 = 0.9738$ dan dari kurva Freundlich yaitu $y = 0.5612x + 1.5018$ dengan $R^2 = 0.9258$. Dari data tersebut dapat dihitung kapasitas adsorpsi dari AH-Fe₃O₄ terhadap *congo red* pada kondisi pH 3 dan 8 yang dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Penentuan parameter isoterm adsorpsi *congo red* oleh AH-Fe₃O₄

| | Isoterm Langmuir | Isoterm Freundlich |
|--|------------------|--------------------|
|--|------------------|--------------------|

| Adsorben | Q _e max (mg/g) | K _L (L/mg) | R ² | 1/n | K _f (mg/g) | R ² |
|--|---------------------------|-----------------------|----------------|------|-----------------------|----------------|
| AH-Fe ₃ O ₄ (pH 3) | 0.99 | 41.92 | 0.9683 | 1.02 | 3.32 | 0.9306 |
| AH-Fe ₃ O ₄ (pH 8) | 2.99 | 14.48 | 0.9738 | 0.56 | 31.75 | 0.9258 |

Berdasarkan Tabel 1. dapat dilihat bahwa adsorpsi zat warna *congo red* pada pH 3 dan 8 lebih cenderung mengikuti isoterm Langmuir dengan nilai regresi (R^2) lebih mendekati 1 yaitu 0.9683 pada pH 3 dan 0,9738 pada pH 8. Nilai konstanta Freundlich (K_f) adalah 3,32 pada pH 3 dan 31,75 pada pH 8 dan nilai n yaitu 1,022 pada pH 3 dan 0,5612 pada pH 8 yang menyatakan kesetimbangan antara adsorben dan adsorbat, dimana jika bernilai positif mengindikasikan adanya kesetimbangan yang terjadi.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa :

1. Karakterisasi dari asam humat hasil isolasi dengan metode *International Humic Substance Society* (IHSS) dilakukan menggunakan XRD dan FTIR. Karakterisasi XRD untuk asam humat hasil isolasi menunjukkan puncak 2θ dari rentang 10-30° berbentuk tonjolan lebar yang mengindikasikan bahwa asam humat berbentuk amorf serta terdapat puncak pada rentang 32° dan 45° yang menunjukkan adanya pengotor yaitu SiO₂. Sedangkan pada karakterisasi FTIR menunjukkan beberapa serapan diantaranya gugus -OH atau -NH amina dan amida (3300 cm⁻¹), C-H alifatik (2920 cm⁻¹), -C=O dari gugus COOH (1705 cm⁻¹), serta C=C aromatik (1607 cm⁻¹).
2. Sintesis AH-Fe₃O₄ dilakukan dengan metode kopresipitasi, di mana

interaksi antara asam humat dan magnetik Fe_3O_4 terjadi melalui pembentukan kelat $-\text{COO}-\text{Fe}$. Hasil karakterisasi XRD yang didapatkan menunjukkan puncak difraksi yang sama pada dua material Fe_3O_4 dan Asam Humat- Fe_3O_4 yaitu pada $2\theta = 30,1^\circ, 35,4^\circ, 43,1^\circ, 57,0^\circ,$ dan $62,68^\circ$. Puncak difraksi memiliki karakteristik yang sama dengan puncak dari struktur spinel terbalik berdasarkan JCPDS 19-0629. Hasil ini menunjukkan bahwa struktur kristal dari Fe_3O_4 tidak berubah setelah dimodifikasi dengan asam humat.

3. Hasil optimum berdasarkan variasi dan uji adsorpsi menunjukkan bahwa variasi perbandingan 1,8 : 1 : 1,2 (AH : Fe^{2+} : Fe^{3+}) dengan basa pengendap sebesar 15% adalah variasi terbaik. Adsorpsi *congo red* menggunakan AH- Fe_3O_4 pada pH 3 dan 8 mengikuti model isoterm Langmuir sehingga adsorpsi terjadi secara kemisorpsi *monolayer*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Prof. Dr. I Nyoman Sudyana, M.Sc selaku Pembimbing I serta Ibu Lilis Rosmainar, S.Si., M.Si selaku dosen pembimbing II yang telah membimbing dalam penyusunan jurnal ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kustomo, "Uji Karakterisasi dan Mapping Magnetit Nanopartikel Terlapisi Asam Humat dengan *Scanning Electron Microscope - Energy Disperse X-Ray (SEM-EDX)*," *Indones. J. Chem. Sci.*, vol. 9, no. 3, pp. 149–153, 2020.
- [2] R. Prasetyowati, D. Widiawati, E. Swastika, and W. Ariswan, "Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel Magnetit (Fe_3O_4) Berbasis Pasir Besi Pantai Glagah Kulon Progo dengan Metode Kopresipitasi pada Berbagai Variasi Konsentrasi NH_4OH ," *J. Sains Dasar*, vol. 10, no. 2, pp. 57–61, 2021.
- [3] M. Rahmayanti, E. Yunita, and M. N. Prandini, "Isolasi Asam Humat dari Tanah Gambut Sumatera dan Kalimantan dan Analisis Kandungan Gugus Fungsionalnya," *Integr. Lab J.*, vol. 07, no. 02, pp. 132–139, 2019.
- [4] A. Rahmawati, "Isolasi Dan Karakterisasi Dari Tanah Gambut," *Phenomenon*, vol. 2, no. 1, pp. 117–136, 2011.
- [5] Maimunawaro, S. K. Rahman, and C. Irawan, "Pemanfaatan Asam Humat dari Sampah Organik Sebagai Adsorben pada Limbah Cair Sintesis Timbal (Pb)," *J. Tek. Kim. Indones.*, vol. 19, no. 1, pp. 26–32, 2020.
- [6] G. Y. Abate, A. N. Alene, A. T. Habte, and Y. A. Addis, "Adsorptive Removal of Basic Green Dye from Aqueous Solution Using Humic Acid Modified Magnetite Nanoparticles: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies," *J. Polym. Environ.*, vol. 29, no. 3, pp. 967–984, 2021.
- [7] R. K. Gautam and I. Tiwari, "Humic Acid Functionalized Magnetic Nanomaterials for Remediation Of Dye Wastewater Under Ultrasonication: Application in Real Water Samples, Recycling and Reuse of Nanosorbents," *Chemosphere*, vol. 245, p. 125553, 2020.
- [8] T. Sulistyaningsih, W. Astuti, D. S. Ariyani, and U. N. Semarang, "Modifikasi Magnetit Menggunakan Asam Humat Guna Meningkatkan Kemampuan Adsorpsi Terhadap Zat Warna *Malachite Green*," *Inov. Sains dan Kesehat.*, pp. 1–1, 2021.
- [9] F. C. Nalle, R. Wahid, I. O. Wulandari, and A. Sabarudin, "Synthesis And Characterization of Magnetic Fe_3O_4 Nanoparticles

- Using Oleic Acid as Stabilizing Agent,” Rasayan J. Chem.*, vol. 12, no. 1, pp. 14–21, 2019.
- [10] M. Rahmayanti, S. J. Santosa, and S. Sutarno, “*Modified Humic Acid from Peat Soils with Magnetite (Ha-Fe₃O₄) by Using Sonochemical Technology for Gold Recovery,” J. Bahan Alam Terbarukan*, vol. 9, no. 2, pp. 81–87, 2020.
- [11] N. Ahmad, F. Suryani, I. Royani, and A. Lesbani, “*Results in Chemistry Adsorption of Methylene Blue on Magnetite Humic Acid: Kinetic , Isotherm , Thermodynamic , and Regeneration Studies,” Results Chem.*, vol. 4, no. October, p. 100629, 2022.
- [12] A. Wang *et al.*, “*Adsorption Behavior of Congo Red on Carbon Materials Based of Humic Acid,” Res. Sq.*, 2021.
- [13] S. Koesnarpadi, S. J. Santosa, D. Siswanta, and B. Rusdiarso, “*Humic Acid Coated Fe₃O₄ Nanoparticle for Phenol Sorption,”* vol. 17, no. 2, pp. 274–283, 2017.
- [14] T. Sulistyaningsih, S. Ariyani, and W. Astuti, “*Preparation of Magnetite Coated Humic Acid (Fe₃O₄-HA) as Malachite Green Dye Adsorbent,” J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1918, no. 3, 2021.
- [15] B. Acemioğlu, “*Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution onto Calcium-Rich Fly Ash,” J. Colloid Interface Sci.*, vol. 274, no. 2, pp. 371–379, 2004.
- [16] R. Agnestisia, “*Synthesis & Characterization of Magnetit (Fe₃O₄) and Its Applications as Adsorbent Methylene Blue,” J. Sains dan Terap. Kim.*, vol. 11, no. 2, p. 61, 2017.