

ADSORPSI CONGO RED PADA HUMIN HASIL ISOLASI DARI TANAH HUTAN DAMAR BATURRADEN PURWOKERTO

Roy Andreas dan Tien Setyaningtyas

Prodi Kimia, Fakultas Sains dan Teknik UNSOED
Purwokerto

ABSTRACT

Congo red is one of dyes-stuff in textile industry wastewater. If it is thrown directly without waste management process, the dyes could pollute environment, especially soil. Humin has OH phenolic and carboxylic functional group which can interacted with congo red. The aim of this study is recognize humin characteristic from the soil of Baturraden resin forest, determine the adsorption capacity and isotherm adsorption pattern of congo red by humin from the soil of Baturraden resin forest. Humin in this study is isolated from the soil of Baturraden resin forest. soil cleared of gravel and dirt, then it extracted by using NaOH of nitrogen atmosphere and purified to applies mixture HCl:HF. Humin that is obtained is used to be interacted with dyes with various contact time, various of pH and concentration of congo red so that the adsorption capacities and isotherm adsorption pattern can be obtained. Result of the study showed that the humin has water content 34.92 %, dust content 8.64 %, total acidity 475 cmol/Kg, carboxylic rate 272.5 cmol/Kg, and OH Phenolic rate 202.5 cmol/Kg. The optimum contact time of congo red adsorption by humin is 40 minutes, with optimum pH is 7, adsorption capacities 57.14 mg/g and isotherm adsorption pattern of congo red by humin is follow the pattern of Langmuir isotherm adsorption.

Key word: congo red, humin, adsorption

PENDAHULUAN

Masalah lingkungan yang berhubungan dengan kegiatan industri tekstil sebagian besar diakibatkan penggunaan zat warna yang bersifat organik. Sebagian senyawa-senyawa organik tersebut sulit untuk diuraikan, serta bersifat karsinogen (Suwarsa, 1998). Perubahan warna oleh air limbah masih menjadi masalah yang besar bagi lingkungan karena zat warna tersebut sulit untuk diuraikan secara alami oleh badan air penerima. Salah satu zat warna yang banyak

digunakan dalam industri tekstil adalah *congo red*.

Congo red dalam industri tekstil biasanya digunakan sebagai pewarna merah terutama pada kain jenis katun. Senyawa ini termasuk dalam golongan pewarna *diazo*. Pewarna ini dapat larut dalam air menghasilkan larutan berwarna merah. Zat warna tersebut apabila dibuang langsung tanpa melalui proses pengolahan limbah dapat mengakibatkan pencemaran lingkungan, terutama tanah karena

dalam tanah terdapat senyawa-senyawa organik yang mengandung gugus fungsi yang dapat berikatan dengan zat warna *congo red*.

Humin merupakan komponen terbesar yang terdapat di dalam bahan humat. Humin sebagai penyusun bahan humat jumlahnya sekitar 60% dari bahan humat. Humin memiliki gugus aktif berupa $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ yang memiliki kemampuan mengadsorpsi zat warna *congo red*. Berdasarkan pernyataan tersebut, maka perlu dilakukan penelitian mengenai karakterisasi humin dari tanah hutan damar Baturaden dan mengetahui daya adsorpsi terhadap zat warna *congo red*.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah tanah hutan damar Desa Ketenger Kecamatan Baturaden, NaOH , HCl , gas N_2 , campuran HF dengan HCl , $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, zat warna *congo red*, akuades.

Alat

Alat-alat yang digunakan adalah spektrofotometer UV-Vis, alat-alat gelas, *shaker*, *furnace*, alat titrasi, pH meter, ayakan 200 *mesh*, oven, desikator vakum, kertas saring dan IR Shimadzu FTIR-8201PC.

Prosedur

Karakterisasi humin (Tan, 1993)

Prosedur penetapan kadar air dan kadar abu humin.

Lima puluh miligram humin tanpa pemurnian dan dengan pemurnian masing masing dimasukan ke dalam cawan porselin dan

dipanaskan dalam oven pada suhu 110°C selama 24 jam. Kemudian berat sebelum dipanaskan dan setelah dipanaskan dicatat. Humin bebas air dipanaskan dengan tungku *furnace* pada temperatur 450°C selama 8 jam, berat sampel sebelum dan sesudah dipanaskan dicatat. Masing masing dilakukan dengan 2 kali perlakuan (duplo).

Penetapan keasaman total.

Sebanyak 20 mg humin dimasukan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan 10 mL larutan $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,2 N dalam kondisi atmosfer nitrogen. Dalam waktu yang sama juga dilakukan terhadap larutan blangko yaitu larutan jenuh $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,2 N sebanyak 10 mL. Suspensi yang terbentuk disaring kemudian residu dibilas dengan aquades bebas CO_2 , filtrat dan air bilasan digabung lalu dititrasi secara potensiometri dengan larutan standar HCl 0,2 N hingga pH 8,4.

Penetapan kandungan gugus karboksilat.

Sebanyak 20 mg humin dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan 10 mL larutan $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,2 M dan 40 mL aquades bebas CO_2 . Dalam waktu yang sama juga dilakukan terhadap larutan blangko yaitu 10 mL larutan $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,2 M dan 40 mL destilat bebas CO_2 kemudian larutan *dishaker* selama 24 jam pada suhu kamar. Suspensi yang terbentuk disaring kemudian residu dibilas dengan air destilat bebas CO_2 . Filtrat dan air bilasan digabung, kemudian dititrasi dengan menggunakan larutan

standar 0,01M NaOH hingga pH 9,8 kandungan gugus karboksilat dapat dihitung dengan persamaan:

$$\text{Gugus } -\text{COOH (cmol/Kg)} = \frac{(V_s - V_b) \times N \times 10^5}{\text{berat sampel (mg)}}$$

Dimana:

V_b = volume NaOH yang digunakan untuk mentitrasi blangko

V_s = volume NaOH yang digunakan untuk mentitrasi sampel

N = normalitas larutan standar basa

Penetapan kandungan gugus OH fenolat.

Kandungan gugus fungsional humin yang ditentukan adalah gugus karboksilat (-COOH) dan -OH fenolat. Gugus -OH fenolat dapat ditentukan dengan menghitung selisih antara keasaman total dengan kandungan gugus -COOH.

$$\text{OH fenol} = \text{keasaman total} - \text{kandungan COOH}$$

Identifikasi gugus fungsional humin.

Humin kotor dan humin yang telah dimurnikan dikarakterisasi menggunakan metode spektroskopi infra merah untuk mengetahui gugus fungsinya

Adsorpsi *Congo Red* pada Humin

Penentuan waktu kontak optimum

Sebanyak 0,02 gram humin dalam 25 mL larutan *congo red* 20 mg/L, diatur pada pH 7 dengan penambahan buffer fosfat, kemudian dikocok dengan variasi waktu kontak 2, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, dan 180 menit. larutan kemudian disaring, filtrat yang dihasilkan diukur

absorbansinya pada panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer UV-Vis. Banyaknya *congo red* yang terserap merupakan selisih konsentrasi awal dan akhir *congo red*.

Penentuan pH optimum

Sebanyak 0,02 gram humin dikocok pada 25 mL larutan *congo red* 20 mg/L, pada waktu kontak setimbang, diujikan pada variasi pH 5, 6, 7, 8 dan 9. Kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer UV-Vis. Dibuat kurva hubungan antara absorbansi dengan pH.

Penentuan pola isoterm adsorpsi

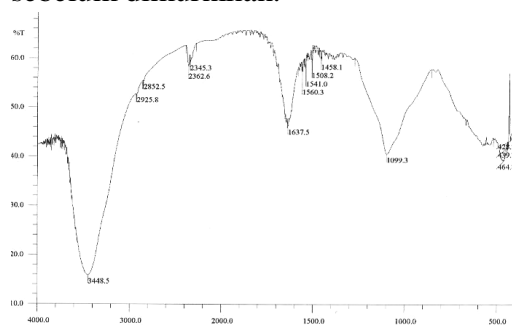
Sebanyak 0,02 gram humin ditambah pada 25 mL larutan *congo red* dengan variasi konsentrasi *congo red* 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280 dan 300 mg/L, dikocok pada waktu kontak setimbang dan pH optimum. Larutan kemudian disaring, filtrat yang dihasilkan diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer UV-Vis, kemudian ditentukan kapasitas penyerapannya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

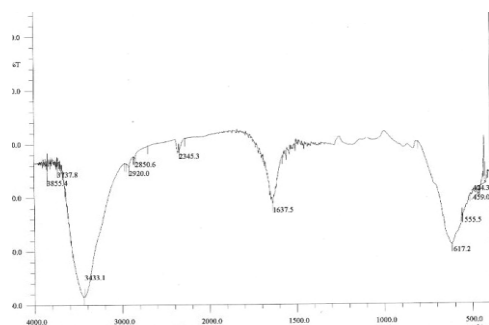
Karakteristik Humin

Hasil analisis FTIR humin sebelum dimurnikan dapat dilihat pada Gambar 1, dan sesudah dimurnikan humin dapat dilihat pada Gambar 2. Terdapat beberapa perbedaan antara humin sebelum dimurnikan dan humin sesudah dimurnikan. Humin sebelum dimurnikan mempunyai serapan pada

bilangan gelombang antara 1300-1500 cm^{-1} dan serapan pada bilangan gelombang 1099,3 cm^{-1} yang tidak terdapat pada humin yang sudah dimurnikan serta munculnya serapan pada bilangan gelombang 617,2 cm^{-1} pada humin yang sudah dimurnikan yang tidak tampak pada humin sebelum dimurnikan.



Gambar 1. Spektrum IR humin sebelum dimurnikan



Gambar 2. Spektrum IR humin sesudah dimurnikan

Berdasarkan Gambar 1 dan Gambar 2 terdapat serapan pada bilangan gelombang antara 1300 - 1550 cm^{-1} pada humin sebelum pemurnian sedangkan pada humin murni tidak terdapat serapan pada bilangan gelombang tersebut. Menurut Tan (1993) adanya mineral logam pada humin akan menyebabkan

munculnya serapan tajam pada bilangan gelombang 1300-1500 cm^{-1} yang teridentifikasi berasal dari vibrasi ulur C-O dalam gugus karboksilat yang terdapat dalam bentuk anion COO^- . Dengan demikian proses pemurnian humin dapat ditafsirkan sebagai pelepasan ion-ion logam yang terikat pada humin yang mengakibatkan terjadinya konversi dari gugus COO^- menjadi gugus COOH . Proses ini akan menyebabkan hilangnya pita serapan disekitar 1500 - 1300 cm^{-1} .

Perbedaan antara humin kotor dan murni adalah adanya serapan pada bilangan gelombang 1099,3 cm^{-1} yang tidak terlihat pada spektrum IR humin murni. Menurut Tan (1982) adanya serapan pada bilangan gelombang antara 950-1170 cm^{-1} disebabkan SiO_2 , sedangkan pada humin murni serapan pada bilangan gelombang 1099,3 cm^{-1} tidak ada, hal ini disebabkan oleh menurunnya kadar SiO_2 .

Munculnya serapan pada bilangan gelombang 617,2 cm^{-1} pada humin setelah pemurnian disebabkan terbentuknya ikatan C-Cl. Ikatan C-Cl diakibatkan kontaminasi Cl yang berasal dari pemurnian menggunakan campuran $\text{HF}:\text{HCl}$.

Gugus OH fenolat ataupun OH alkoholat terlihat pada pita serapan dengan bilangan gelombang 3433,1 cm^{-1} yang berasal dari vibrasi ulur OH , bilangan gelombang 2920,0 cm^{-1} dan 2850,6 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur C-H alifatik dan bilangan gelombang 2345,3 cm^{-1} menunjukkan adanya OH ikatan hidrogen. Bilangan gelombang 1637,5 cm^{-1} diperkirakan merupakan vibrasi ulur $\text{C}=\text{C}$ aromatic

atau H yang terikat pada C = O (keton terkonjugasi), ikatan rangkap terkonjugasi dengan karbonil dan vibrasi COO⁻.

Penentuan kadar air dan kadar abu

Kadar air bahan adalah jumlah air bebas yang terkandung di dalam bahan yang dapat dipisahkan dengan cara fisis seperti penguapan, sedangkan kadar abu suatu bahan adalah kadar residu hasil pembakaran semua komponen-komponen organik di dalam bahan yang biasanya berupa mineral (SNI 13-6793, 2002).

Kadar air dan abu pada humin dari tanah hutan damar Desa Ketenger Kecamatan Baturaden dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kadar air dan kadar abu humin hasil isolasi

No	Humin	Kadar air (%)	Kadar Abu (%)
1	Kotor	40,26	41,80
2	Murni	34,92	8,64

Humin kotor dan humin murni mempunyai nilai kadar air yang tidak berbeda secara signifikan, yaitu 40,26 % untuk humin kotor dan 34,92 % untuk humin murni. Nilai kadar abu humin kotor yaitu 41,80 % sedangkan nilai kadar abu setelah dimurnikan sebesar 8,64 %.

Penentuan Gugus Fungsional

Keasaman total atau kapasitas tukar senyawa-senyawa humat tanah dikarenakan oleh kehadiran proton atau ion-ion H⁺ pada gugus-gugus karboksil aromatik dan gugus hidroksil

fenolat (Tan, 1995). Tabel 2 menunjukkan keasaman total, kandungan gugus karboksilat dan hidroksil fenolat humin dari tanah hutan damar Desa Ketenger Kecamatan Baturaden

Tabel 2. Kandungan gugus fungsional humin hasil isolasi

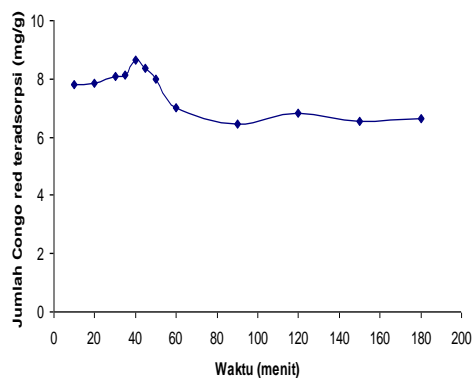
No	Gugus Fungsional	Kandungan (cmol/kg)
1	Keasaman total	475
2	Karboksilat	202,5
3	OH fenolat	272,5

Tabel 2 menunjukkan keasaman total humin adalah sebesar 475 cmol/kg, dengan kandungan karboksilat sebesar 202,5 cmol/kg dan OH fenolat sebesar 272,2 cmol/kg. Rendahnya gugus karboksilat terlihat dengan lemahnya serapan pada daerah 1700 cm⁻¹ pada spektra IR sedangkan kandungan OH fenolat lebih tinggi daripada gugus karboksilat, hal ini diperkuat dengan adanya serapan yang cukup kuat pada daerah 3433,1 cm⁻¹.

Adsorpsi Zat Warna Congo Red oleh Humin

Penentuan waktu kontak optimum

Waktu kontak optimum adalah waktu yang dibutuhkan untuk interaksi antara humin dengan *congo red* sehingga menghasilkan adsorpsi maksimum. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 3.



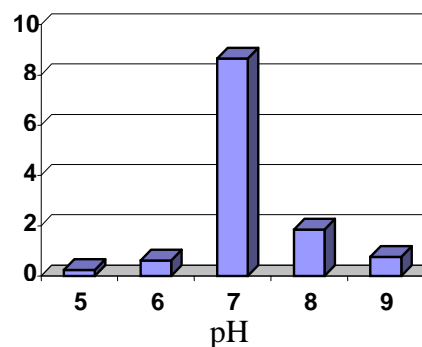
Gambar 3. Penentuan waktu kontak optimum

Gambar 3 menunjukkan bahwa pada menit ke 10 telah terjadi proses adsorpsi dan terus terjadi peningkatan hingga menit ke 40. Pada menit ke 40, proses adsorpsi telah maksimum. Hal tersebut dapat dilihat dari grafik yang mencapai titik optimum. Proses adsorpsi terjadi ketika gugus fungsional humin berinteraksi dengan *congo red*. Kemudian terjadi penurunan jumlah *congo red* yang teradsorpsi pada menit ke 40 hingga pada menit ke 90. Hal ini terjadi karena *congo red* yang terikat oleh gugus fungsional humin terlepas akibat pengocokkan. Setelah menit ke 90 jumlah adsorpsi cenderung konstan dan ini menunjukkan bahwa pada menit ke 90 terjadi kesetimbangan adsorpsi.

Penentuan pH optimum

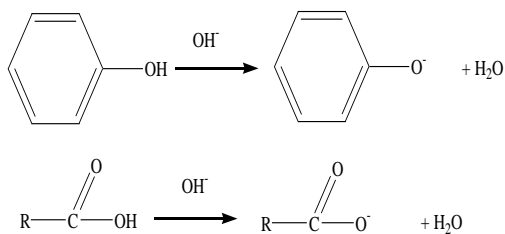
Congo red merupakan indikator asam basa sehingga dapat mengalami perubahan warna mencolok dalam larutan apabila pH larutan berubah. Pengaruh pH dalam

penyerapan larutan *congo red* oleh humin dapat dilihat dalam Gambar 4.



Gambar 4. Penentuan pH optimum adsorpsi *congo red* oleh humin

Gambar 4 menunjukkan bahwa pH optimum untuk penyerapan *congo red* oleh humin tercapai pada pH 7, ditandai dengan jumlah *congo red* yang terserap paling besar dibanding pada pH yang lain. Menurut Allen and Koumanova (2005) pH sangat berpengaruh dalam proses adsorpsi. Gugus $-\text{SO}_3\text{Na}$ pada *congo red* dalam suasana basa akan terpecah menjadi $-\text{SO}_3^-$ dan Na^+ , sedangkan gugus COOH ataupun OH fenolat yang berasal dari gugus aktif humin cenderung melepas proton pada suasana basa membentuk COO^- dan RO^- . Hal ini menyebabkan gugus $-\text{SO}_3^-$ pada *congo red* akan sukar berinteraksi dengan COO^- dan RO^- .

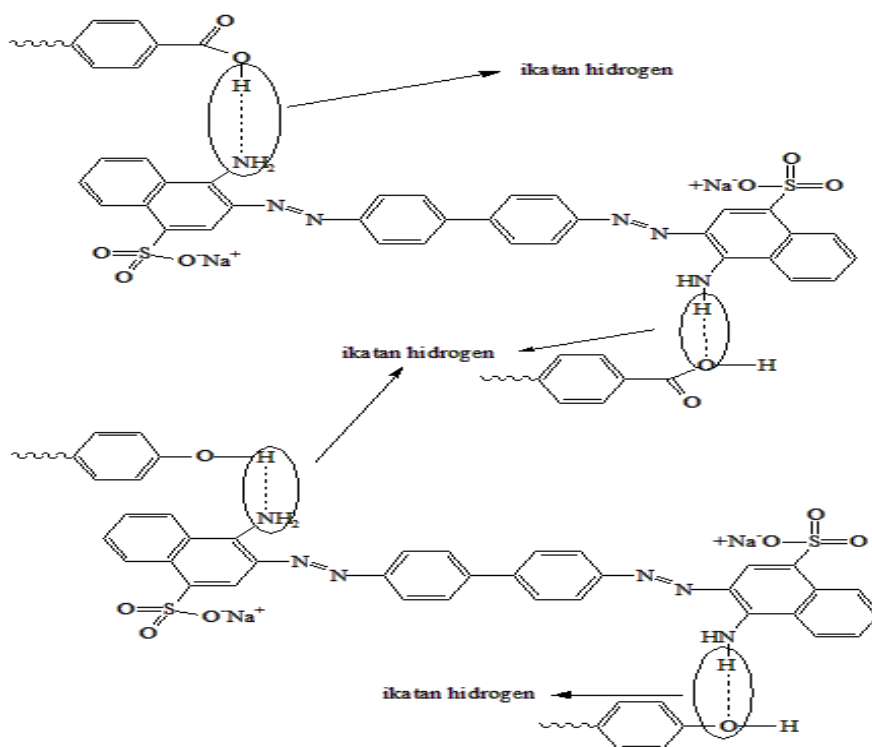


Gambar 5. Gugus aktif humin pada suasana basa.

Interaksi *congo red* pada suasana asam terjadi protonasi gugus -NH₂ pada *congo red* menghasilkan NH₃⁺ yang akan distabilkan oleh gugus aromatik melalui proses delokalisasi elektron.

Humin pada suasana asam akan sukar melepaskan H⁺ pada gugus COOH ataupun OH fenolat sehingga sukar untuk membentuk COO⁻ dan RO⁻. Hal ini menyebabkan gugus COOH ataupun OH fenolat sulit berinteraksi dengan *congo red* yang terprotonasi.

Interaksi humin dengan *congo red* pada pH 7 akan terjadi penyerapan maksimum. Interaksi humin pada pH 7 disebabkan oleh terjadinya ikatan hidrogen antara gugus karboksilat dan fenolat pada humin dengan gugus amina pada *congo red* (Vinod *et. al.*, 2003). Mekanisme terjadinya ikatan hidrogen dapat terlihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Ikatan hidrogen antara gugus aktif humin dan *congo red* (Vinod *et. al.*, 2003)

Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi menggambarkan hubungan antara jumlah zat yang diadsorpsi oleh adsorben atau konsentrasi pada keadaan kesetimbangan dengan tekanan dan temperatur yang tetap (Hidayatulloh *et. al*, 2002). Ada dua jenis isoterm adsorpsi yang biasanya digunakan untuk mengkarakterisasi adsorpsi dalam sistem lingkungan, yaitu isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Penentuan jenis isoterm adsorpsi digunakan untuk mengetahui apakah adsorpsinya sesuai dengan aturan Langmuir atau sesuai dengan aturan Freundlich.

Isoterm Langmuir

Persamaan isoterm Langmuir adalah

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{b \cdot K} + \frac{C}{b}$$

Dimana m adalah jumlah adsorbat teradsorpsi per gram adsorben pada konsentrasi C , K adalah konstanta kesetimbangan (afinitas adsorpsi), C adalah konsentrasi ion logam saat kesetimbangan dan b adalah adsorbat yang teradsorpsi pada keadaan jenuh (kapasitas adsorpsi maksimum).

Nilai R^2 yang diperoleh dari kurva isoterm Langmuir sebesar 0,9796 dengan persamaan $y = 0,0168 x + 0,5659$. Nilai kapasitas adsorpsi maksimum dapat ditentukan dengan menentukan nilai b dari persamaan diatas dan diperoleh 57,1428 mg/g

Isoterm Freundlich

Persamaan isoterm Freundlich adalah

$$\log m = 1/n \log C + \log K$$

Berdasarkan perbandingan nilai R^2 yang diperoleh dari kedua kurva isoterm adsorpsi, nilai R^2 pada kurva isoterm adsorpsi Langmuir lebih besar dibandingkan dengan nilai R^2 pada kurva isotherm adsorpsi Freundlich, yang berarti bahwa adsorpsi *congo red* oleh humin mengikuti persamaan isoterm adsorpsi Langmuir.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian ini dapat disimpulkan bahwa :

1. Humin dari tanah hutan damar Desa Ketenger Kecamatan Baturaden mempunyai kadar air sebesar 34,92 %; kadar abu sebesar 8,65 %; keasaman total sebesar 475 cmol/kg; kandungan – OH fenolat sebesar 272,5 cmol/kg serta kandungan gugus karboksilat sebesar 202,5 cmol/kg.
2. Adsorpsi *congo red* oleh humin dari tanah hutan damar Desa Ketenger Kecamatan Baturaden mempunyai pH optimum 7 dengan waktu kontak optimum selama 40 menit
3. Isoterm adsorpsi *congo red* oleh humin dari tanah hutan damar Desa Ketenger Kecamatan Baturaden mengikuti persamaan isoterm adsorpsi Langmuir, dengan kapasitas adsorpsi sebesar 57,14 mg/g

DAFTAR PUSTAKA

- Adamsons, W.A. 1976. *Physical Chemistry of Surfaces*. Interscience. New York
- Allen, S.J and B Koumanova. 2005. Decolourisation of Water/Wastewater Using Adsorption. *Journal of The University of Chemical Technology and Metallurgy*. P: 175-192
- Crovetto, C. 1997. *Building New Organic Soil Throuh Permanent No Till in Old Eroded Chilean soil*. Publishing Victor Trucco. Argentina
- Day, R.A. and A.L. Underwood. 1991. *Quantitative Analysis*. Sixth edition. Prentice-Hall International inc. London.
- Khopkar, S.M. 2003. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. UI-Press. Jakarta.
- Oscik, J. 1982. *Adsorption*. John Wiley and Sons. Inc. New York
- Schnoor, Jerald .L. 1996. *Environmental Modeling, Fate and Transport of Pollutants In Water, Air and Soil*. John Wiley and Sons. Inc. New York
- Stevenson, F.J. 1982. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reaction*. J.Whiley. New York
- SNI. 2002. *Metode Pengujian Kadar Air, Kadar Abu dan Bahan Organik Dari Tanah Gambut dan Tanah Organik Lainnya*. SNI 13-6793-2002
- Tan, K. H 1982. *Priciples of Soil Chemistry*. Marcel Dekker. New York.
- Tan, K. H 1993. *Soil Sampling, Preparation and Analysis*. Marcel Dekker. New York.
- Tan, K. H. 1995. *Dasar-dasar Kimia Tanah*. Gajahmada University Press. Yogyakarta.
- Vinod, V. P. and T. S. Anirudhan. 2003. *Adsorption Behaviour of Basic Dyes on the Humic Acid Immobilized Pillared Clay*. Springer Netherlands.