

PENERAPAN *FREUNDLICH MODEL* PADA ADSORPSI-REDUKTIF ISOTHERM $AuCl_4^-$ DENGAN ASAM HUMAT**Nurul Ismillayli^{1*}, Sri Juari Santosa², Dwi Siswanta²**¹Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Mataram²Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada

*Email: nurulismillayli12@gmail.com

Abstrak: Telah dilakukan adsorpsi reduktif isotherm $AuCl_4^-$ dengan menggunakan asam humat hasil isolasi tanah gambut Rawa Pening, Ambarawa. Isolasi dilakukan melalui perendaman alam 0,1 M NaOH dan dilanjutkan dengan pemurnian menggunakan 0,1 M HCl/0,3 M HF. Asam humat hasil isolasi dikarakterisasi menggunakan spektroskopi inframerah, ditentukan kadar abunya dan diaplikasikan untuk adsorpsi reduksi isotherm larutan $AuCl_4^-$. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa asam humat hasil isolasi memiliki gugus -COOH, -OH fenolik, hidrokarbon alifatik dan aromatis dengan kadar abu sebesar 1,13%. Data adsorpsi $AuCl_4^-$ dengan menggunakan asam humat lebih menunjukkan kecocokan dengan persamaan Freundlich di banding Langmuir, dengan harga $R=0,92$, $n=1,7184$ dan $\log K_F= 4,1707$. Reduksi Au(III) menjadi Au(0) oleh asam humat dikonfirmasi dengan munculnya puncak tajam baru dengan nilai $2\theta = 38, 44, 64$ dan 77° yang merupakan puncak karakteristik dari partikel emas.

Kata kunci: adsorpsi reduktif isotherm, $AuCl_4^-$, asam humat, Freundlich.

Abstract: Isotherm adsorption reductive of $AuCl_4^-$ by using isolated humic acid of Rawa Pening peat soil, Ambarawa had been conducted. Isolation was done by soaking peat soil in 0.1 M NaOH and following by purification in 0.1M HCl/0.3 HF. The isolated humic acid was characterized using infrared spectroscopy, determined its ash content and applied for isotherm adsorption reductive of $AuCl_4^-$. FTIR spectra indicated that isolated humic acid consist of COOH group, phenolic -OH, aliphatic hydrocarbon and aromatic ring, its ash content was 1.13%. Adsorption data of $AuCl_4^-$ showed more suitable for Freundlich model than Langmuir model, with $R=0,92$, $n=1,7184$ and $\log K_F= 4,1707$. Reduction of Au(III) to Au(0) was confirmed by appearance of sharp peak at $2\theta = 38, 44, 64$ dan 77° as characteristic peak of gold particles.

Keywords: Isotherm adsorption reductive, $AuCl_4^-$, humic acid, Freundlich.

1. PENDAHULUAN

Emas telah dikenal dan bernilai tinggi sejak dahulu. Porsi dominan emas digunakan dalam pembuatan uang logam dan perhiasan. Saat ini penggunaan emas diperluas pada peralatan elektronik dan listrik. Seiring dengan kemajuan teknologi, proses penggantian peralatan elektronik dan listrik berlangsung cepat. Setiap tahun 20-50 juta ton limbah peralatan elektronik dan listrik dihasilkan di dunia. Diperkirakan limbah jenis ini menyumbang 4% dari keseluruhan limbah dan meningkat sedikitnya 3-5% pertahun. Oleh karenanya perlu dilakukan usaha untuk mendapatkan kembali emas (*recovery*) dari limbah tersebut [1,2,3]. Untuk tujuan ini sejumlah reagen ekstraksi pelarut, penukar ion dan adsorben telah disintesis. Akan tetapi saat ini kecenderungan penelitian *recovery* emas telah bergeser dari bahan sintetik ke bahan alam seperti *bio-degradable* polimer yaitu kitosan [4], persimmon tannin [5], dan turunan lignin [6].

Telah dilaporkan oleh Nakajima, dkk [5] bahwa gel persimmon tannin (PT) dapat mengadsorpsi sejumlah besar emas dari larutan yang berisi hidrogen tetrakloroaurat(III) dan mereduksinya menjadi Au(0). Bahkan telah dikembangkan oleh Parajuli [7] suatu gel biosorbent yang dibuat dari kulit persimmon langsung (tanpa mengekstrak komponen tanin) untuk adsorpsi-reduktif Au(III). Secara struktur asam humat (AH) juga mengandung gugus fenol seperti pada tannin sehingga

dimungkinkan dapat digunakan untuk mereduksi Au(III).

Pada penelitian ini asam humat hasil isolasi diaplikasikan pada adsorpsi reduktif isotherm. Penggunaan asam humat sebagai adsorben yang dapat mereduksi ion logam mulia seperti Au(III) diharapkan menjadi salah satu bahan alternatif untuk *recovery* emas yang ramah lingkungan.

2. METODE PENELITIAN

Asam humat yang digunakan dalam penelitian ini diisolasi dari tanah gambut Rawa Pening, Ambarawa, Jawa Tengah. Bahan berkualitas analitik (*analytical grade*) produksi E. Merck meliputi : NaOH (natrium hidroksida), HCl (hidrogen klorida), HF (hidrogen florida), $AgNO_3$ (perak nitrat), larutan standar $AuCl_4^-$ (*general purpose reagent*), kertas saring Whatman 42, kertas pH, larutan buffer 4,00 dan 7,00, aquabides dan aquades.

Peralatan yang digunakan adalah Centrifuge merek Fisher Scientific Centrifuge Model 228, shaker merek Murius Instrumenten, satu set penyaring Buchner dan saringan 100 mesh Test Sieve ASTM E11, pengaduk magnetik Thermolyne Cimarec 2, spektroskopi FT-IR Shimadzu 8201 PC, spektrofotometer uv-vis Shimadzu U-2800. Difraktometer Sinar X merek Rigaku.

Isolasi dan karakterisasi asam humat

Asam humat diisolasi dengan metode yang direkomendasikan oleh *International Humic*

Substances Society (IHSS) [8]. asam humat hasil isolasi ditentukan kadar abunya dan dikarakterisasi IR.

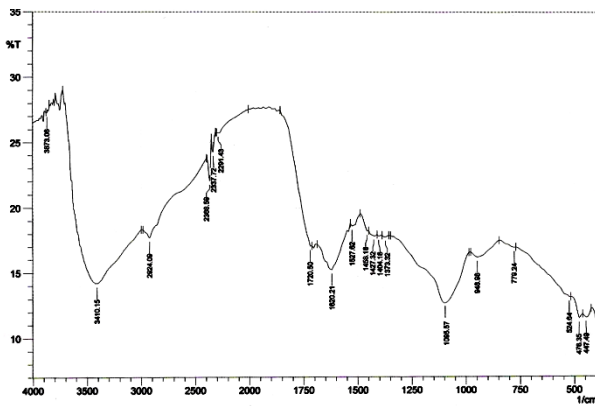
Adsorpsi isotherm Au(III)

Adsorpsi isotherm dilakukan dengan menginteraksikan 10 mg asam humat dengan 10 mL larutan Au(III) dengan konsentrasi bervariasi dalam kondisi pH larutan 2. Campuran di-shaker selama 25 jam kemudian disaring dan konsentrasi logam Au(III) dalam larutan diukur dengan spektrofotometer uv-vis. Asam humat setelah interaksi dengan Au(III) dikarakterisasi menggunakan spektroskopi FT-IR dan XRD.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi dan karakterisasi asam humat

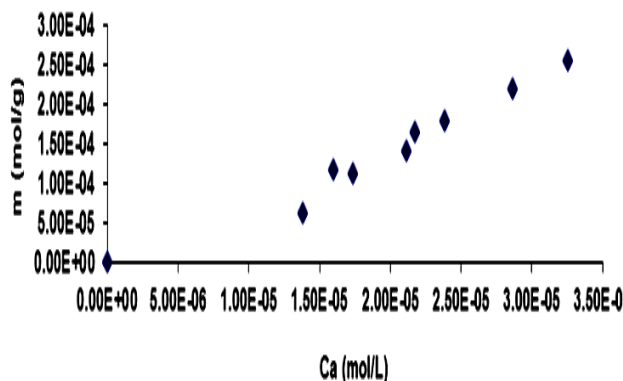
Spektra asam humat hasil isolasi disajikan pada Gambar 1 sedangkan interpretasinya terdapat pada Tabel 2. Berdasarkan spektra FT-IR asam humat hasil isolasi mengandung gugus -COOH, -OH fenolik, hidrokarbon alifatik dan aromatis [9]. Kadar abu asam humat hasil isolasi adalah 1,13%.



Gambar 1 Spektra FTIR asam humat hasil isolasi

Adsorpsi isotherm Au(III)

Data hasil adsorpsi pada konsentrasi Au(III) ditunjukkan pada Gambar 2, terlihat secara umum adsorpsi bertambah dengan penambahan konsentrasi emas hingga mencapai nilai konstan (=1E-04 mol/kg asam humat) kemudian meningkat lagi pada daerah konsentrasi lebih tinggi. Ini merupakan ciri adsorpsi isotherm multilayer. Hal ini didukung oleh perbandingan parameter isotherm adsorpsi AuCl₄⁻ dengan asam humat berdasarkan model Langmuir dan Freundlich dapat dilihat pada Tabel 1.



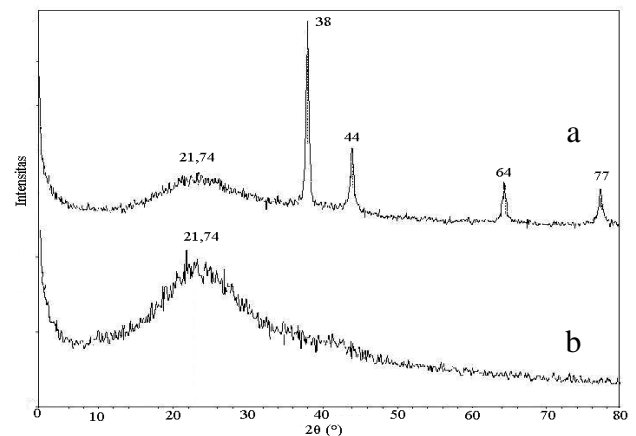
Gambar 2 Adsorpsi isotherm Au(III) pada asam humat, berat asam humat 10 mg, waktu shaker 25 jam pH 2.

Tabel 1 Perbandingan parameter isotherm adsorpsi AuCl₄⁻

Freundlich			Langmuir		
r	log K	1/n	r	K (L/mol)	B (mol/g)
0,97	3,0231	1,4676	0,68	14711,01	-3,12 E-4

Data adsorpsi Au(III) dengan menggunakan asam humat lebih menunjukkan kecocokan dengan persamaan Freundlich di banding Langmuir yang menunjukkan bahwa adsorpsi tersebut bersifat non linear. AuCl₄⁻ akan menempel pada situs aktif asam humat yang bermuatan positif kemudian tereduksi menjadi Au(0). Logam emas tersebut akan lepas dari situs aktif asam humat yang bermuatan positif dan terpisah dari larutan sehingga situs aktif tersebut mengalami kekosongan dan dapat berinteraksi kembali dengan AuCl₄⁻ yang masih berada dalam larutan. AuCl₄⁻ dapat tereduksi menjadi Au(0) yang berbentuk partikel padatan berwarna ungu. Warna ungu ini serupa dengan "Ungu Cassius" yang dihasilkan dari proses reduksi Au(III) menjadi Au(0) [5].

Pembentukan Au(0) selama proses adsorpsi AuCl₄⁻ dengan asam humat berlangsung dapat diketahui melalui analisis difraksi sinar-X terhadap asam humat sebelum dan setelah diinteraksikan dengan AuCl₄⁻. Hasil analisis ditunjukkan pada Gambar 3



Gambar 3 Pola XRD asam humat (a) setelah diinteraksikan dengan AuCl₄⁻ (b) sebelum diinteraksikan dengan AuCl₄⁻

Dari Gambar 3 terlihat puncak yang lebar sebagai ciri dari asam humat yang bersifat amorf. Setelah diinteraksikan dengan AuCl₄⁻ (pada Gambar 3a), puncak tersebut berkurang dan muncul puncak tajam baru dengan nilai 2θ sekitar 38, 44, 64 dan 77° yang merupakan puncak karakteristik dari Au(0) [5] [6] [7]. Ini menunjukkan bahwa adsorpsi AuCl₄⁻ dengan asam humat diikuti dengan pembentukan Au(0).

Interaksi Au(III) dengan asam humat dapat diketahui dengan membandingkan interpretasi spektra

asam humat sebelum dan setelah interaksi dengan AuCl_4^- seperti tampak pada Tabel 2.

Tabel 2 Interpretasi asam sebelum dan setelah interaksi dengan AuCl_4^-

Serapan asam humat sebelum interaksi dengan AuCl_4^- (cm^{-1})	Serapan asam humat setelah interaksi dengan AuCl_4^- (cm^{-1})	Jenis vibrasi
3410,15	3425,58	Uluran -OH (fenolat dan -COOH)
2924,09	2924,09	Uluran -CH alifatik
1720,50	1720,50	Uluran C=O (-COOH dan keton)
1620,21	1627,92	Uluran C=C aromatik, uluran asimetrik - C=O dalam gugus COO^-
1527,62	1527,62	Uluran C=C aromatik
1458,18; 1427,32;	1458,18; 1427,32;	Tekukan C-H alifatik dan OH dari -COOH
1404,18	1404,18	-COOH
1373,32	1381,03	Uluran COO^- dari -COOH
1095,57	1095,57	Uluran C-O alkoholik
948,98	933,55	Uluran SiO alifatik
524,64-447,49	470,63-432,05	Interaksi logam-asam humat

Dari hasil interpretasi tampak bahwa tidak ada perbedaan signifikan antara serapan asam humat sebelum dan setelah interaksi dengan AuCl_4^- . Ini berarti bahwa interaksi asam humat dengan AuCl_4^- tidak melalui pembentukan senyawa kompleks logam-ligan seperti halnya asam humat dengan logam transisi. Dimungkinkan interaksi asam humat dengan AuCl_4^- adalah interaksi elektrostatis. AuCl_4^- sebagai spesies yang negatif berinteraksi dengan permukaan aktif asam humat yang bermuatan positif seperti gugus -COOH dan -OH fenolat yang telah terprotonasi pada pH rendah. Gugus -OH fenolat merupakan gugus yang terbukti berperan dalam reduksi AuCl_4^- pada penelitian Parajuli dkk [6] [7]. Gugus -OH fenolat merupakan gugus hidroksil yang terikat pada cincin aromatis. Sebagaimana telah diketahui bahwa cincin aromatis kaya akan elektron maka gugus -OH fenolat ini memiliki kecenderungan yang tinggi untuk teroksidasi dalam medium air. Gugus -OH fenolat akan teroksidasi membentuk quinon. Akan tetapi pada spektra asam humat setelah interaksi dengan AuCl_4^- tidak tampak uluran -C=O quinon yang seharusnya muncul di daerah $1690-1655 \text{ cm}^{-1}$ [11]. Hal ini kemungkinan disebabkan puncak tersebut tertindih oleh puncak uluran C=C aromatik yang melebar pada daerah 1627 cm^{-1} .

4. KESIMPULAN

Asam humat hasil isolasi dari Rawa Pening, Ambarawa mengandung gugus -COOH, -OH fenolik, hidrokarbon alifatik dan aromatis. Data adsorpsi Au(III) dengan menggunakan asam humat lebih menunjukkan kecocokan dengan persamaan Freundlich di banding Langmuir. Hal ini dimungkinkan disebabkan oleh terjadinya reduksi AuCl_4^- oleh asam humat, ditandai dengan terbentuknya partikel padatan berwarna ungu yang menunjukkan keberadaan Au(0), teridentifikasi dengan munculnya puncak tajam baru dengan nilai 2θ sekitar $38, 44, 64$ dan 77° yang merupakan puncak karakteristik dari Au(0).

Daftar Pustaka

- [1] Gramatyka, P., Nowosielski, R., Sakiewich, P. 2007. Recycling of Waste Electrical and Electronic Equipment. Page: 20, 535.
- [2] J. Yla-Mella, E. Pongracz, R. Keiski. 2004. Recovery of WEEE in Finland. Proceedings of The Waste Minimization and Resources Use Optimization Conf. Oulu. Page: 83-92.
- [3] R. Wawrzonek. 2006. The Prognosis of Waste Electrical and electronic Equipment (WEEE) in Poland. Proceeding of The Scientist Conference "Young Scientist Toward to Modern Technology". Warsaw. Page: 61-68.
- [4] Peirano, F., Flores, J.A., Rodriguez, A., Borja, N.A., Ly. M., Maldonado H. 2003. Adsorption of Gold(III) Ions by Chitosan Biopolymer. *Rev. Soc. Quim.*, Vol 4: 211-221.
- [5] A. Nakajima, K. Ohe, Y., Baba, T. Kijima. 2003. Mechanism of Gold Adsorption by Persimmon Tannin Gel. *Anal. Sci.* Vol 19: 1075-1077
- [6] Parajuli, D., Adhikari, C.R., Kuriyama, M., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., Funaoka, M. 2006. Selective Recovery of Gold by Novel Lignin-Based Adsorption Gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol 45 (1): 8.
- [7] Parajuli, D., Kawakita, H., Inoue, K., Ohto, K., Kajiama K. 2007. Persimmon Peel Gel for The Selective Recovery of Gold. *ScienceDirect*. Vol 87: 133-139.
- [8] International Humic Substances Society. 2008. <http://www.ihss.gatech.edu>. diakses Juni 2008.
- [9] Stevenson, F.J. 1994. *Humus Chemistry, Composition, Reaction*. Second Edition. John Wiley & Sons. New York.
- [10] Ran, Y., Fu, J., Rate, A.W., Gilkes, R.J. 2002. Adsorption of Au(I,III) Complexes on Fe, Mn

Oxides and Humic Acid. *Chem. Geol.*, Vol
185:33-49.

- [11] Silverstein, R.M., bassler, G.C. and morrill T.C.
1981. Spectrometric Identification of Organic
Compounds, 4th Ed., John Willey & Sons, Inc.,
New York.