

SINTESIS HIBRIDA ANORGANIK-ORGANIK V_2O_5 -ASAM HUMAT DENGAN METODE SOL-GEL

Synthesis of Hybrid Inorganic-organic V_2O_5 -Humic acid by Sol-gel Method

Risfidian Mohadi, Nurlisa Hidayati, Komala Syari
 FMIPA Kimia, Universitas Sriwijaya
 Jl. Palembang-Prabumulih Km. 32 Indralaya, Ol. Sumatera Selatan, 30662.
 Email:risf5@yahoo.com

Abstrak

Sintesis senyawa hibrida anorganik-organik V_2O_5 -Asam humat menggunakan metode sol-gel. Perbandingan bahan yang digunakan adalah V_2O_5 :asam humat: $FeCl_3$:air (1:1:1:40:17) dilarutkan dan didinginkan sampai suhu $30^\circ C$, disaring dan didapatkan hibrida senyawa anorganik-organik tersebut. Senyawa ini kemudian dikarakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR dan XRD. Hasil identifikasi dengan FT-IR diketahui bahwa gugus fungsi yang terdapat pada asam humat tidak muncul pada spektra hibrida sol-gel ini seperti C=C aromatik, C-H alifatik, C-H aromatik ini mengindikasikan bahwa asam humat telah berada dalam rongga V_2O_5 . Hasil analisa dengan XRD, hibrida metode sol-gel ini memiliki indeks miller (111), (110), (100) dengan ukuran simetri (a) adalah 0,267nm.

Kata kunci: sol-gel, microstruktur, asam humat, V_2O_5 , hibrida

Abstract

Synthesis of hybrid inorganic-organic microstructure V_2O_5 -Humic acid with co-synthesis method had been done, The ratio of the raw material V_2O_5 :Humic acid: $FeCl_3$: H_2O were (1:1:1:40:17) then cooled around $0^\circ C$ and filtered to get the hybrid inorganic-organic microstructure material and characterized by FT-IR and XRD spectrometer. The FT-IR spectrometer given information that functional group of humic acid such as C=C aromatic, C-H aliphatic and C-H aromatic was not found in hybrid inorganic-organic spectra indicated humic acid has existed in V_2O_5 cluster. The XRD pattern show that the material have Miller's index (110), (111), and (200) with symmetry size (a) was 0,267 nm.

Keywords: co-synthesis microstructure, humic acid, V_2O_5 , hybrid

PENDAHULUAN

Sintesis hibrida senyawa anorganik-organik menarik untuk dikembangkan karena struktur bahan yang bisa mencapai ukuran mikro bahkan nanostruktur serta sifat kimia dan strukturnya yang dapat dimodifikasi, sehingga dimungkinkan untuk mendesain sifat-sifat spesifik dari karakteristik anorganik-organik, untuk menghasilkan bahan baru yang sangat berharga dan menjanjikan baik secara ekonomi maupun secara aplikasinya. Kombinasi dari polimer dengan oksida logam transisi dapat digunakan untuk mensintesis bahan nanokomposit melalui pendekatan metode sol-gel (Armon, 2002). Teknik sol-gel memungkinkan bahan hibrida anorganik dan organik disintesis pada temperatur rendah tanpa mendegradasi gugus fungsional dari bahan organik atau polimer penyusunnya. Larutan alamiah dari proses sol-gel mempunyai derajat pencampuran yang sempurna dan menghasilkan bahan hibrida nanostruktur (Brien *et al*, 2004).

Dalam penelitian ini dilakukan isolasi senyawa humat dari gambut Indralaya Kabupaten Ogan Ilir, Provinsi Sumatera Selatan yang belum termanfaatkan dengan menggunakan suatu metode yang direkomendasikan oleh *International Humic Substances Society (IHSS)*. Senyawa humat hasil

isolasi selanjutnya dijadikan sebagai situs aktif dari material hibrida. Pengikatan logam dapat terjadi melalui: jembatan air, interaksi elektrostatik, pembentukan ikatan koordinasi dan pembentukan struktur cincin khelat melibatkan gugus-gugus fungsional pada asam humat yang memiliki kemampuan berbeda dalam fungsinya sebagai ligan dalam pembentukan kompleks dengan kation logam (Cornelius, 2002). Senyawa humat sangat potensial untuk dijadikan bahan baku dalam sintesis suatu hibrida anorganik-organik yang terdiri atas oksida logam transisi vanadium (V_2O_5) dan asam humat (AH) dari tanah gambut. Hibrida anorganik-organik asam humat ini akan meningkatkan kestabilan asam humat pada range pH yang lebih luas mengingat asam humat tidak stabil dan hanya efektif pada pH rendah (3 - 4) saja, dan larut pada keasaman yang lebih rendah (Gaffney *et al*, 1996).

Mekanisme interaksi antara ion logam dengan gugus fungsi suatu bahan ditentukan oleh atom donor elektron, sifat logam, dan struktur dari gugus fungsi serta kestabilannya. Berdasarkan konsep asam basa keras lunak, Unsur N- memiliki afinitas yang tinggi terhadap logam mulia seperti emas (Au) dan perak (Ag) sehingga hibrida yang mengandung

material anorganik sebagai penyangga serta molekul organik yang mengandung gugus N- sebagai sisi aktif.

Sintesis hibrida anorganik-organik dengan metode mikrokomposit antara V_2O_5 -asam humat yang terdiri dari oksida vanadium dan asam humat belum pernah diteliti sebelumnya. Bahan hibrida ini mengandung gugus fungsi COO^- , OH^- , S, N dari asam humat untuk dimanfaatkan sebagai alternatif pengganti merkuri sebagai logam berat yang sangat toksik dan berbahaya yang hingga sekarang masih digunakan pada proses amalgam emas.

METODOLOGI

Penelitian ini menggunakan alat-alat seperti: peralatan gelas laboratorium, sentrifuse, indikator pH, neraca analitik, *shaker*, oven, *magnetic stirrer*, spektrofotometer FTIR Shimadzu model 8201 PC, spektrofotometer difraksi sinar-X (XRD). Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: tanah gambut yang diambil di Kabupaten Ogan ilir Inderalaya, NaOH, HCl, HF, $AgNO_3$, HNO_3 , kertas saring biasa, kertas saring Whatman no. 42, V_2O_5 (vanadium pentaoksida)

Prosedur Penelitian

Isolasi Senyawa Humat dari tanah Inderalaya (Mohadi, dkk., 2008).

Isolasi asam humat didasarkan atas perbedaan kelarutan ketiga fraksi dalam suasana asam-basa. Asam humat merupakan fraksi yang larut dalam basa, asam fulvat merupakan fraksi yang larut dalam asam maupun basa serta humin merupakan fraksi yang tak larut dalam asam maupun basa. Sebanyak 1500 gram tanah gambut diekstraksi dengan 15000 ml NaOH 0,1 M (perbandingan tanah dengan pelarut 1:10) selama 24 jam sambil terus dishaker. Supernatan didekantir lalu diasamkan dengan HCl 6 M hingga pH 1 dan didiamkan selama 16 jam sehingga terbentuk 2 lapisan. Lapisan atas berupa asam fulvat dan lapisan bawah berupa asam humat terpresipitasi. Pemisahan asam fulvat dengan asam humat terpresipitasi dilakukan dengan sentrifugasi pada kecepatan 1000 rpm selama 15 menit. Padatan yang diperoleh berupa asam humat dan asam fulvat kotor.

Pemurnian asam humat

Supernatan asam humat dipisahkan dari pengotor berupa padatan selanjutnya supernatan dipresipitasi dengan HCl 6M hingga pH 1 dan didiamkan selama 16 jam hingga

terbentuk 2 lapisan. Lapisan atas berupa asam fulvat sedangkan lapisan bawah berupa asam humat terpresipitasi. Pemisahan asam humat dengan sentrifugasi dengan kecepatan 15.000 rpm selama 10 menit. Padatan asam humat yang diperoleh dimasukkan ke dalam wadah plastik yang berisi larutan 0,1M HCl/0,3M HF dan digojlok selama 20 menit kemudian didiamkan selama 24 jam pada temperatur kamar. Campuran ini kemudian disentrifugasi pada kecepatan 5000 rpm selama 10 menit dan asam humat yang diperoleh adalah asam humat hasil pemurnian I. Proses pemurnian tersebut dilakukan sebanyak 2 kali. Dalam proses pemurnian tersebut banyak melibatkan HCl sehingga asam humat mungkin terkontaminasi Cl⁻ sehingga perlu dihilangkan dengan cara pembilasan dengan akuades. Uji Cl⁻ dilakukan dengan penambahan AgNO₃ ke dalam air bilasan asam humat. Pembilasan dihentikan bila dalam air bilasan asam humat tidak lagi terjadi endapan apabila ditambah AgNO₃. Setelah proses pemurnian dilakukan, asam humat dikeringkan dalam oven. Untuk selanjutnya dikarakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR.

Pembuatan hibrida anorganik-organik V₂O₅-HA dengan metode sol-gel (Harreld *et al*, 1999).

Sebanyak 1 gram vanadium pentaoksida (V₂O₅) dan 1 gram senyawa asam humat dilarutkan dalam etanol dan didinginkan pada pendingin es sampai suhu 30°C, kemudian sebanyak 1 mL FeCl₃ 0,05M dalam pelarut air disiapkan dalam elenmeyer lain didinginkan pada pendingin es. Larutan FeCl₃ 0,05M ditambahkan ke larutan V₂O₅ dan AH dan diagitasi secepat mungkin sampai terbentuk campuran seperti gel. Perbandingan senyawa-senyawa yang digunakan pada metode sol-gel adalah 1:1:1:40 (Vanadium: AH: FeCl₃: air). Hasilnya dikarakterisasi dengan spektrofotometer FTIR dan XRD.

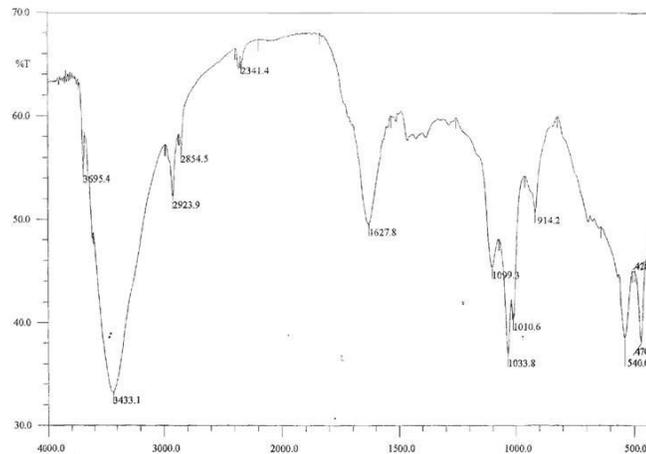
HASIL DAN PEMBAHASAN

Identifikasi gugus fungsional dengan spektrofotometri FT-IR

Tanah gambut Inderalaya sebelum diekstraksi dan diisolasi kandungan kimia yang ada didalamnya, terlebih dahulu dilakukan karakterisasi menggunakan spektrometri FT-IR. Tujuannya untuk mengetahui gugus fungsi apa saja yang ada di dalam tanah tersebut dan nantinya digunakan sebagai pembanding untuk

senyawa hasil isolasi dari tanah ini. Hasil dari karakterisasi tanah gambut ini

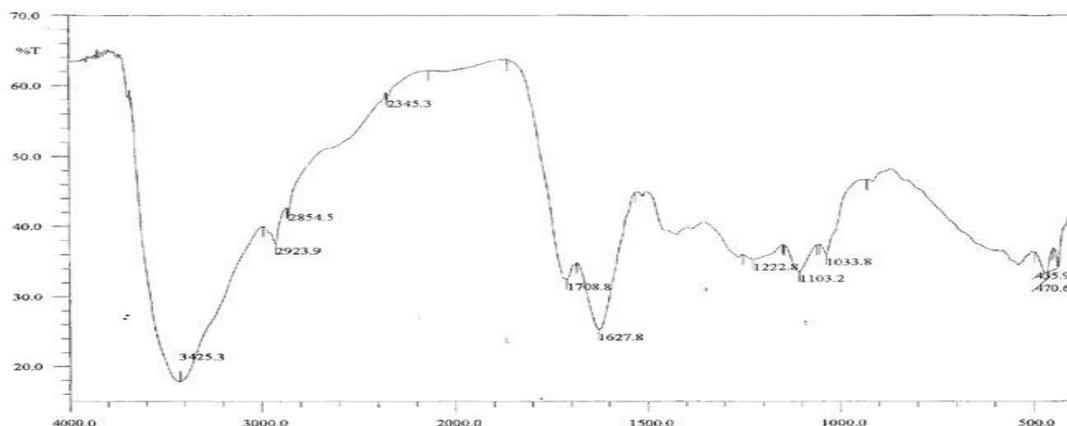
diperlihatkan oleh gambar 1.



Gambar 1. Spektra FT-IR tanah gambut

Spektra FT-IR pada gambar 1 memperlihatkan adanya regang -OH di bilangan gelombang $3433,1 \text{ cm}^{-1}$, regang C-H alifatik pada bilangan gelombang $2854,5 \text{ cm}^{-1}$ dan $2923,9 \text{ cm}^{-1}$, adanya regang C=C aromatik pada bilangan gelombang $1627,8 \text{ cm}^{-1}$, adanya serapan lemah pada bilangan gelombang disekitar 1700 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur C=O dari -COOH , ada sinyal yang lemah pada daerah sekitar dibawah 3000 cm^{-1} ini untuk regang C-H aromatik. Dari identifikasi ini

diketahui bahwa pada tanah gambut terdapat gugus karboksilat (-COOH) yang di dapat dari adanya vibrasi C=O, ulur C-O dan vibrasi ulur -OH , dan cincin aromatik yang ditandai dengan adanya ulur C=C aromatik dan ulur C-H aromatik. Terlihat juga pada bilangan gelombang 914 cm^{-1} merupakan tekuk Si-O, dalam hal ini Si-O adalah sebagai pengotor yang berasal dari senyawa anorganik yang terdapat dalam tanah gambut itu sendiri.



Gambar 2. Spektra FT-IR asam humat

Hasil dari ekstraksi dan isolasi tanah gambut adalah asam humat dan asam fulvat, dalam penelitian ini hanya digunakan asam humat sehingga perlu dilakukan pemurnian untuk mendapatkan asam humat. Asam humat yang telah murni diidentifikasi gugus fungsionalnya dengan menggunakan spektrometri FT-IR (gambar 2) diperoleh serapan pada bilangan gelombang $2923,9 \text{ cm}^{-1}$ dan $2854,5 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan ulur C-H alifatik. Pada bilangan gelombang $1708,8 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur C=O dari $-\text{COOH}$. Serapan ulur $-\text{OH}$ diidentifikasi pada bilangan $3425,3 \text{ cm}^{-1}$, adanya ulur C-O yang berasal dari COOH pada bilangan gelombang $1222,8 \text{ cm}^{-1}$, regang C-H aromatik muncul dengan

puncak yang lemah pada bilangan gelombang 3000 cm^{-1} , C=C aromatik muncul pada bilangan gelombang $1627,8 \text{ cm}^{-1}$. Pita serapan pada bilangan gelombang $1103,2 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan masih adanya pengotor organik dari polisakarida (Mohadi, 2008).

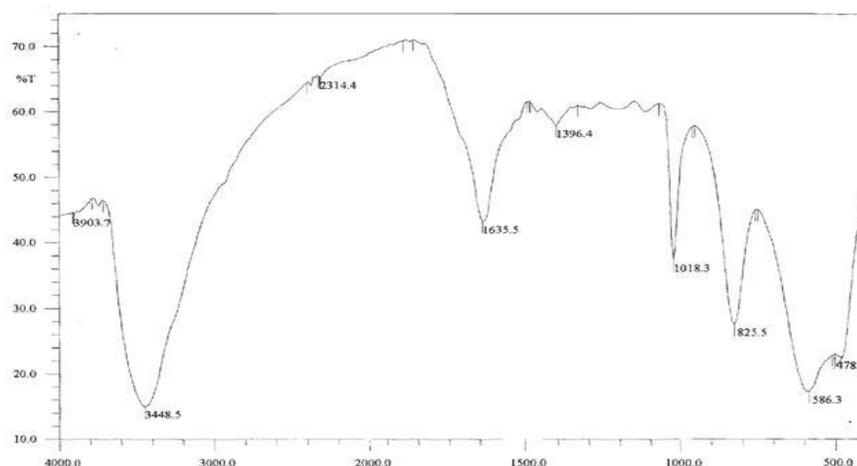
Asam humat mengandung gugus karboksilat ($-\text{COOH}$), gugus hidroksil (OH), adanya cincin aromatik. Perbandingan antara spektra FT-IR tanah gambut dan asam humat diatas menunjukkan ada gugus fungsi yang tidak muncul pada asam humat sedangkan pada tanah gambut muncul yaitu tekuk Si-O dalam hal ini adalah sebagai pengotor yang berasal dari senyawa anorganik, ini berarti pemurnian dengan

menggunakan campuran HCl dan HF diyakini dapat membebaskan asam humat dari pengotor bahan-bahan anorganik (Stevenson, 1994).

Sintesis hibrida anorganik-organik dengan metode sol-gel ini dilakukan dengan menghomogenkan antara V_2O_5 dan asam humat, hasil dari sintesis ini diukur dengan spektrometer FT-IR seperti terlihat pada gambar 3.

Spektra FT-IR pada gambar 3 mengidentifikasi adanya ulur $-OH$

pada bilangan gelombang $3448,5\text{ cm}^{-1}$, vibrasi ulur $C=C$ aromatik muncul pada bilangan gelombang $1635,5\text{ cm}^{-1}$, gugus fungsi ini berasal dari asam humat. Vibrasi ulur $V=O$ dari polivanadat muncul pada bilangan gelombang $825,5\text{ cm}^{-1}$, dan pada bilangan gelombang $1018,3\text{ cm}^{-1}$ merupakan ulur $V=O$ dari monovanadat. Adanya tekuk $-OH$ ke dalam bidang dari $-COOH$ teridentifikasi pada bilangan gelombang $1396,4\text{ cm}^{-1}$.



Gambar 3. Spektra FT-IR Hibrida Sol-gel

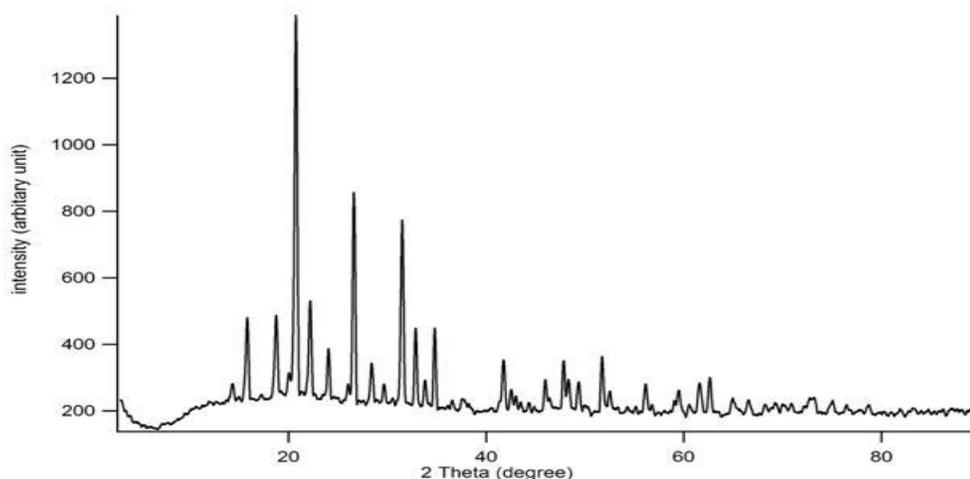
Gambar 3 menunjukkan tidak adanya beberapa gugus fungsional khas asam humat diantaranya seperti C-H alifatik, C-O dari $-COOH$, C=O dari $-COOH$, dan C-H aromatik. Gugus-gugus dari asam

humat tersebut telah berikatan dengan V_2O_5 sehingga dapat dimungkinkan asam humat telah berada dalam rongga V_2O_5 .

Analisa data XRD hibrida sol-gel V_2O_5 -HA

Analisa dengan XRD dilakukan untuk melihat apakah asam humat telah berhasil masuk ke dalam rongga V_2O_5 .

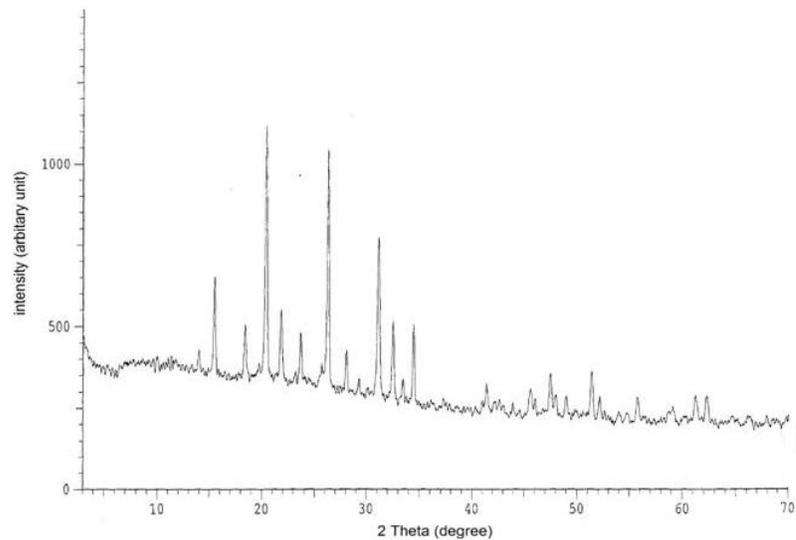
Pola difraksi untuk V_2O_5 dan hibrida metode sol-gel disajikan pada gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Pola difraksi XRD dari V_2O_5

Pola difraksi diatas menunjukkan bahwa V_2O_5 memiliki simetri kristal, sistem simetrinya menurut mariadi (2007) adalah kubus. Bentuk simetri ini yang akan dimanfaatkan dalam pembuatan hibrida dengan metode sol-gel, asam humat diharapkan masuk ke dalam rongga simetri tersebut (Thomas *et al*, 1999). Pola XRD dari hibrida metode sol-gel yang ditunjukkan pada gambar 5 dan pola XRD untuk V_2O_5 mempunyai puncak

sudut 2θ yang sama, ini berarti bahwa V_2O_5 dan hibrida metode sol-gel memiliki bentuk yang isostruktur (Ulrich and Nicola, 2002). Hal ini menunjukkan antara V_2O_5 -AH tidak mengalami pergeseran 2θ menandakan bahwa kristal tidak mengalami perubahan struktur setelah dimasuki asam humat (Wight and Davis, 2002).



Gambar 5. Pola difraksi XRD hibrida V_2O_5 -AH metode sol-gel

Data XRD hasil hibrida metode sol-gel (tabel 1) didapat bahwa sistem kristal yang mendominasi adalah sistem kubik, dan ini dapat diketahui dari indeks yang di

dapat (110), (111) dan (200) merupakan sistem kubik isostruktur.

Tabel 1. Data XRD hibrida metode sol-gel

2θ	$d(\text{\AA})$	l / l_1	$h k l$
20,3762	4,35492	100	110
26,2388	3,39367	100	111
31,1005	2,87336	65	200

V_2O_5 yang memiliki rongga diharapkan asam humat yang digunakan akan berada di dalam ruang atau rongga pada V_2O_5 tersebut, dan dari data yang ada, maka diperoleh nilai a yaitu ukuran simetri dari V_2O_5 yang dihitung menggunakan perhitungan indeks Miller sebesar 0,267 nm.

KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian sintesis hibrida anorganik-organik V_2O_5 -HA adalah:

1. Hasil identifikasi dengan menggunakan spektrometri FT-IR didapat bahwa di dalam asam humat memiliki gugus fungsi -COOH dan hidroksil (-OH).
2. Interaksi antara V_2O_5 dan asam humat terlihat dari spektra FT-IR hibrida dimana gugus fungsi C-H alifatik dan aromatik, C=C aromatik asam humat tidak muncul yang dimungkinkan karena berada di dalam rongga V_2O_5 sedangkan gugus fungsi lainnya dari asam humat masih tetap aktif.
3. Pola difraksi XRD V_2O_5 -AH dari hasil metode sol-gel, menunjukkan tidak adanya pergeseran 2θ dan memiliki ukuran simetri 0,267 nm.

DAFTAR PUSTAKA

Armon. 2002. Immobilizing Humic Acid in Sol-Gel Matrix: A New Tool to Study Humic

Contaminants Sorption Interactions, *Envi. Sci. and Tech.* Vol. 36, 1054-1060.

Brien L Chusing, Vladimir L Kolesnichenko, and Charles J O'Connor. 2004. Recent Advances in the Liquid-Phase Synthesis of Inorganic Nanoparticles, *J. of Chem. Rev.* 104: 3893-3946.

Cornelius, C J., 2002. *Physical and gas permeation properties of series of novel hybrid inorganic-organic composite based on synthesized.* Virginia.

Gaffney, J S., Marley, N A, Clark, S B. 1996. Humic and Fulvic Acid: Isolation, Structure and Environmental Role, *J. of Am. Chemi. Soc.* Washington, DC.

Harreld, J., Dunn, D, Nazar, L.F. 1999. Design and synthesis of Inorganic-organic Hybrid Microstructures. *Inter. J. Inorg. Mat.* 1, 135-146.

Mohadi Risfidian, Hidayati Nurlisa, dan Ivan Widarko, 2008. Adsorption study of Cu(II), Cd(II), and Cr(VI) on humin from peat soil. *Proceeding of The International Seminar on Chemistry.* ISBN 978-979-18962-0-7. (pp. 117).

Stevenson, FJ. 1994. *Humus Chemistry.* Jhon Willey and Sons, New York

Thomas J. Barton, Lucy M. Bull, Walter G. Klemperer, Douglas A. Loy, Brian McEnaney, Makoto Misono, Peter A. Monson, Guido Pez, George W. Scherer, James C. Vartuli, and Omar M. Yaghi. 1999. *Tailored Por. Mat., Chem. Mat. Rev.* 11;2633-2656.

Ulrich Schrubert, Nicola Hüsing. 2002. *Synthesis of Inorganic Material*. Wiley-VCH. Weinheim Germany.

Wight, AP. and Davis, ME., 2002. Design and Preparation of Organic Inorganic Hybrid Catalysts, *Chem. Rev.* 102, 3589-3614.