

Ekstraksi Adsorben Ramah Lingkungan dari Matriks Biologi: Asam Humat Tinja Kuda (AH-TK)

Rahmat Basuki^{*1}, Bambang Rusdiarso², Sri Juara Santosa³

¹Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Jambi
Jl. Jambi-Muara Bulian KM 15, Mendalo Darat 36361

^{2,3}Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada
Sekip Utara, PO BOX BLS 21, Yogyakarta 55281

e-mail: *1rhmtbsq@gmail.com

ABSTRAK

Telah berhasil dilakukan ekstraksi asam humat dari serbuk tinja kuda kering dan serbuk tinja kuda yang direndam terlebih dahulu dengan disinfektan. Metode ekstraksi dilakukan berdasarkan prosedur Stevenson (1994) di bawah atmosfer udara. Pemurnian dilakukan dengan larutan 0,1 M HCl/0,3 M HF (1:1). Hasil ekstraksi adalah 4 jenis asam humat dari tinja kuda yaitu, asam humat tinja kuda kotor (AHTK), asam humat tinja kuda murni (AHTK-Mur), asam humat tinja kuda disinfektan kotor (AHTK-Dis), dan asam humat tinja kuda disinfektan murni (AHTK-Dis-Mur). Karakterisasi keempat asam humat dari tinja kuda menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan FT-IR menunjukkan pola serapan dan puncak-puncak serapan yang mirip dengan asam humat pembanding dari tanah gambut, yaitu asam humat tanah gambut (AHTG) dan asam humat tanah gambut murni (AHTG-Mur) yang merupakan pola/serapan karakteristik asam humat berdasarkan Stevenson (1994). Kadar abu AHTG, AHTG-Mur, AHTK, AHTK-Mur, AHTK-Dis, AHTK-Dis-Mur masing-masing sebesar 7,31; 1,20; 15,66; 0,99; 18,02; dan 1,82 % (b/b). Keasaman total AHTK, AHTK-Mur, AHTK-Dis, AHTK-Dis-Mur berturut-turut adalah 400,6; 415,3; 282,5; dan 333,1 cmol/kg. Hasil tersebut menunjukkan AHTK-Mur memiliki keasaman dan kadar abu paling baik.

Kata kunci : Ekstraksi, Adsorben ramah lingkungan, Matriks biologi, AH-TK

PENDAHULUAN

Aktivitas manusia yang semakin meningkat menyebabkan jumlah limbah yang dihasilkan juga meningkat. Jumlah limbah yang meningkat tidak menjadi masalah apabila dikelola dengan baik. Namun, pengelolaan limbah masih sering diabaikan karena biaya IPAL yang tinggi. Limbah yang tidak dikelola dengan baik dapat menimbulkan pencemaran lingkungan hingga gangguan kesehatan manusia. Pencemaran lingkungan dapat mengganggu ketersediaan air bersih hingga menimbulkan kelangkaan air bersih. Indonesia diprediksi akan mengalami kelangkaan air pada tahun 2025 dalam *World Water Forum II* di Den Haag, Belanda pada Maret 2000, yang disebabkan oleh kelemahan dalam pengelolaan air (Sosiawan dan Subagyo, 2007, dalam Wikantika dan Yayusman, 2013). Limbah yang tidak dikelola dengan baik masih mengandung zat-zat kimia yang berbahaya di atas ambang batas. Zat-zat kimia yang berbahaya tersebut dapat berupa logam berat, zat warna, maupun pelarut asam/basa.

Beberapa metode telah banyak dikembangkan untuk mengurangi senyawa-senyawa kimia dalam limbah, seperti adsorpsi, elektrokoagulasi, elektrodialisis, kompleksasi, pertukaran ion, dan ekstraksi pelarut. Adsorpsi masih menjadi metode yang banyak dipakai untuk mengurangi logam berat di lingkungan perairan karena memberikan hasil

yang efektif (Kulkarni *et al.*, 2013). Metode adsorpsi umumnya didasarkan pada interaksi logam dengan gugus fungsi yang ada pada permukaan adsorben. Adsorpsi biasanya terjadi pada padatan yang kaya akan gugus fungsional seperti -OH, -NH, -SH, dan -COOH (Stumm dan Morgan, 1996).

Beberapa metode telah banyak dikembangkan untuk mengurangi logam berat dalam limbah, seperti adsorpsi, membran, elektrokoagulasi, elektrodialisis, kompleksasi, pertukaran ion, dan ekstraksi pelarut. Adsorpsi masih menjadi metode yang banyak dipakai untuk mengurangi logam berat di lingkungan perairan karena mudah, murah, dan memberikan hasil yang efektif (Kulkarni *et al.*, 2013; Atkinson, *et al.*, 1998). Metode adsorpsi umumnya didasarkan pada interaksi logam dengan gugus fungsi yang ada pada permukaan adsorben. Adsorpsi biasanya terjadi pada padatan yang kaya akan gugus fungsional seperti -OH, -NH, -SH, dan -COOH (Stumm dan Morgan, 1996).

Beberapa adsorben yang sering dipakai untuk mengurangi ion logam dalam perairan adalah karbon aktif (Aljeboree, *et al.*, 2017; Zhu dan Zeng, 2016; Juribi, *et al.*, 2017), oksida logam (Fatoki dan Fowokan, 2002; Thirunavukkarasu, *et al.*, 2003), bentonit (Mellah dan Chegrouche, 1997; Chegrouche, *et al.*, 1997), kitin (Ngah dan Musa, 1998), kitosan (Ngah dan Musa, 1998; Schmuhl, *et al.*, 2001), resin penukar (Jaafari, *et al.*, 2001; Gao, *et al.*, 2001), tanah diatome (Mahdian, 1997), dan tanah gambut (Chiou, *et al.*, 2000). Beberapa material diatas, seperti resin penukar memiliki efektifitas yang tinggi namun mahal, sedangkan material lain, seperti tanah diatome, alumina, dan bentonit harganya murah, namun kurang efektif. Karbon aktif dan senyawa humat menjadi pilihan yang menjanjikan karena selain murah dan efektif, senyawa humat juga mudah didapat terutama untuk daerah dengan lahan gambut yang luas.

Efektifitas senyawa humat sebagai adsorben logam disebabkan karena keasaman senyawa humat yang tinggi. Keasaman senyawa humat dalam tanah disebabkan oleh adanya proton pada gugus karboksilat, gugus hidroksil fenolat, dan gugus hidroksil alkoholat yang terikat pada cincin aromatik dan alifatik. Walaupun memiliki efektifitas yang tinggi, asam humat selama ini umumnya diekstrak dari tanah gambut kering. Penggunaan tanah gambut sebagai sumber asam humat perlu dikurangi karena tanah gambut tidak dapat terbentuk dalam waktu yang singkat. Selain itu, pengeringan tanah gambut berpotensi melepaskan simpanan karbon dalam tanah, sehingga dapat meningkatkan efek rumah kaca (Hooijer, 2006). Sumber asam humat selain gambut yang telah dilaporkan adalah tinja sapi. Tinja sapi dapat menjadi sumber asam humat yang lebih *green*, murah, dan tetap memiliki kemampuan yang baik sebagai sumber humat (Suyono, 2002; Rupiasih dan Widiasagar, 2009; Petrus, *et al.*, 2009; Barot dan Balga, 2009).

Berdasarkan laporan diatas, tinja hewan yang lain seperti kuda yang mempunyai tekstur dan sifat mirip dengan tinja sapi sangat dimungkinkan dapat digunakan sebagai

sumber asam humat. Tinja kuda mempunyai tekstur yang lebih padat dan kasar dari tinja sapi, sehingga jarang digunakan untuk biogas dan pupuk organik. Keberadaan tinja kuda yang tercecer karena tidak dimanfaatkan sering berdampak buruk karena menimbulkan bau dan munculnya binatang pengganggu yang berasal dari tinja tersebut (Antaressa, 2011). Apabila tinja kuda dapat dijadikan sumber asam humat, pengolahan tinja kuda sebagai sumber asam humat tidak hanya mengatasi permasalahan lingkungan akibat limbah tinja kuda, tetapi juga menguntungkan dalam penanganan limbah senyawa kimia. Berdasarkan sifat *green* yang dimiliki oleh tinja kuda jika dibandingkan dengan tanah gambut, serta potensinya sebagai sumber asam humat, maka peneliti tertarik untuk melakukan ekstraksi asam humat dari tinja kuda dan menentukan sifat-sifatnya.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: mortar, ayakan 100 mesh, neraca analitik, *centrifuge*, *shaker*, *stirrer*, oven, furnace, pH meter, satu set penyaring buchner, pengaduk magnet. Instrumen analisis terdiri dari FT-IR (*Prestige 21*), Spektrofotometri UV-Vis, dan AAS (*Jena ContraAA 300*). Peralatan penunjang berupa gelas ukur, labu takar, erlenmeyer, gelas kimia, kaca arloji, pipet tetes, pipet volume, pipet ukur, corong, dan botol konikel.

Asam humat yang digunakan dalam penelitian ini diekstraksi dari tinja kuda kering yang berusia ± 3 bulan yang merupakan gabungan dari dua ekor jenis kuda yaitu kuda sandle dan poni/peranakan yang berusia 7 bulan hingga 4 tahun yang berasal dari daerah Potorono, Yogyakarta. Sebagai pembanding, ekstraksi asam humat juga dilakukan dari tanah gambut yang berasal dari daerah Musi Banyuasin, Sumatra Selatan. Bahan-bahan kimia yang digunakan berkualitas analitik produksi *E. Merck*, meliputi: (1) Pereaksi untuk ekstraksi dan pemurnian asam humat, yaitu NaOH, HCl, HF, dan AgNO₃; (2) pereaksi penentuan keasaman asam humat, yaitu Ba(OH)₂ dan Ca(CH₃COO)₂.H₂O; (3) indikator universal, kertas saring Whatman 42 dan aquades.

Ekstraksi asam humat

Tinja kuda dibersihkan dari kotoran, kemudian dihaluskan dan diayak dengan ayakan 100 mesh. Sampel kemudian dibagi menjadi 2 bagian. Bagian pertama untuk metode 1, yaitu tanpa perlakuan dan bagian ke-2 melalui perendaman terlebih dahulu dengan desinfektan. Tanah gambut Sumatera (sebagai bahan pembanding) dibersihkan dari kotoran, kemudian dihaluskan dan diayak hingga diperoleh bubuk tanah gambut berukuran 100 mesh. Ekstraksi asam humat bubuk tinja kuda metode 1, metode 2, dan tanah gambut mengacu pada Stevenson (1994) pada atmosfer udara.

Proses ekstraksi dilakukan dengan melarutkan 1 kg bubuk tinja kering metode 1 dalam 10 L NaOH 0,1M (1:10) di bawah atmosfer udara. Campuran diaduk selama 24 jam pada suhu dan tekanan kamar kemudian dipisahkan *centrifuge* pada 3000 rpm selama 10 menit sehingga diperoleh filtrate dan residu. Filtrat disaring kemudian diasamkan dengan HCl 0,1 M secara perlahan hingga pH 1. Filtrat yang telah diasamkan kemudian ditutup rapat dan didiamkan selama 12-16 jam hingga terbentuk 2 lapisan. Lapisan atas adalah asam fulvat, sedangkan lapisan bawah merupakan asam humat. Asam humat dan asam fulvat dipisahkan dengan *centrifuge* pada 5000 rpm selama 15 menit. Padatan yang diperoleh merupakan asam humat kotor (*crude humic acid*). Sebagian padatan ini dikeringkan pada 60 °C untuk analisis (FTIR dan UV-Vis) dan sebagian lagi untuk dimurnikan. Tahap ini menghasilkan 3 jenis asam humat yaitu, asam humat tinja kuda kotor (AHTK), asam humat tinja kuda-disinfektan kotor (AHTK-Dis), dan asam humat tanah gambut kotor (AHTG).

Pemurnian asam humat

Asam humat kotor (AHTK, AHTK-Dis, AHTG) dimasukkan kedalam wadah plastik yang berisi larutan 0,1M HCl/0,3M HF (1:1). Campuran diaduk selama 24 jam pada suhu dan tekanan kamar. Campuran kemudian dipisahkan dengan *centrifuge* pada 5000 rpm selama 15 menit untuk diambil padatannya. Padatan dicuci dengan akuades untuk menghilangkan sisa Cl⁻ selama proses ekstraksi dan pemurnian. Uji keberadaan Cl⁻ dilakukan dengan meneteskan AgNO₃ ke dalam air bilasan. Proses pencucian dihentikan hingga tidak terbentuk endapan putih pada air bilasan saat diteteskan AgNO₃. Asam humat bebas Cl⁻ dikeringkan pada 60 °C FTIR. Tahap ini menghasilkan 3 jenis asam humat yaitu, asam humat tinja kuda murni (AHTK-Mur), asam humat tinja kuda-disinfektan murni (AHTK-Dis-Mur), dan asam humat tanah gambut murni (AHTG-Mur).

Kadar abu asam humat hasil ekstraksi

Sebanyak 50 mg dari masing-masing asam humat tinja kuda kotor dan murni dimasukkan ke dalam cawan porselin lalu dipanaskan dengan *furnace* pada 750 °C selama 4 jam. Berat sampel sebelum dan sesudah dipanaskan dicatat. Masing-masing sampel dilakukan 3× pengulangan. Kadar abu dihitung dengan persamaan:

$$\text{Kadar Abu (\%)} = \frac{(M_3 - M_4)}{(M_2 - M_1)} \times 100\% \quad (1)$$

Dimana, M₁ adalah massa krus sebelum pemanasan (mg), M₂ adalah massa krus+ sampel sebelum pemanasan (mg), M₃ adalah massa krus+sampel setelah pemanasan (mg), dan M₄ adalah massa krus setelah pemanasan (mg).

Kandungan gugus fungsional (keasaman total dan kandungan karboksilat)

Penentuan keasaman total dilakukan dengan metode *indirect potentiometric* (Stevenson, 1994) yang merupakan metode titrasi potensiometri tidak langsung dengan

reagen Ba(OH)₂. Sebanyak 50 mg sampel dimasukkan ke dalam labu takar 100 mL dan ditambahkan 20 mL larutan 0,1 M Ba(OH)₂ sambil dialiri gas nitrogen. Labu takar kemudian ditutup dan dikocok selama 24 jam pada suhu dan tekanan kamar. Prosedur yang sama dilakukan untuk larutan blanko yang hanya mengandung 20 mL Ba(OH)₂ 0,1 M. Suspensi yang terbentuk disaring dan residunya dibilas dengan air destilat bebas CO₂. Filtrat dan air bilasan kemudian digabung dan selanjutnya dititrasi secara potensiometri dengan larutan standar HCl 0,5 M sampai pH menjadi 8,4. Prosedur diulang 3 kali untuk setiap sampel. Keasaman total dihitung dengan persamaan:

$$\text{Keasaman total} = \frac{(V_b - V_s) \times N \times 10^5}{\text{mg_adsorben}} \text{ cmol/kg} \quad (2)$$

Dimana, V_b merupakan volume blanko (mL) dan V_s merupakan volume sampel (mL).

Penentuan gugus karboksilat menggunakan metode yang sama dengan reagen Ca(CH₃COO)₂, sedangkan kandungan -OH fenolat merupakan kandungan keasaman total dikurangi kandungan gugus karboksilat. Sebanyak 50 mg sampel dimasukkan ke dalam labu takar 100 mL dan ditambahkan 10 mL larutan 0,5 M Ca(CH₃COO)₂ dan 40 mL air destilat bebas CO₂. Prosedur yang sama dilakukan untuk larutan blanko yang hanya berisi 10 mL larutan 0,5 M Ca(CH₃COO)₂ dan 40 mL air destilat bebas CO₂. Labu takar yang berisi blanko dan sampel kemudian ditutup dan dikocok selama 24 jam pada suhu dan tekanan kamar. Suspensi yang terbentuk disaring dan residunya dibilas dengan air destilat bebas CO₂. Filtrat dan air bilasan kemudian digabung dan selanjutnya dititrasi secara potensiometri dengan larutan standar NaOH 0,1 M sampai pH menjadi 9,8. Prosedur diulang 3 kali untuk setiap sampel. Keasaman total dihitung dengan persamaan:

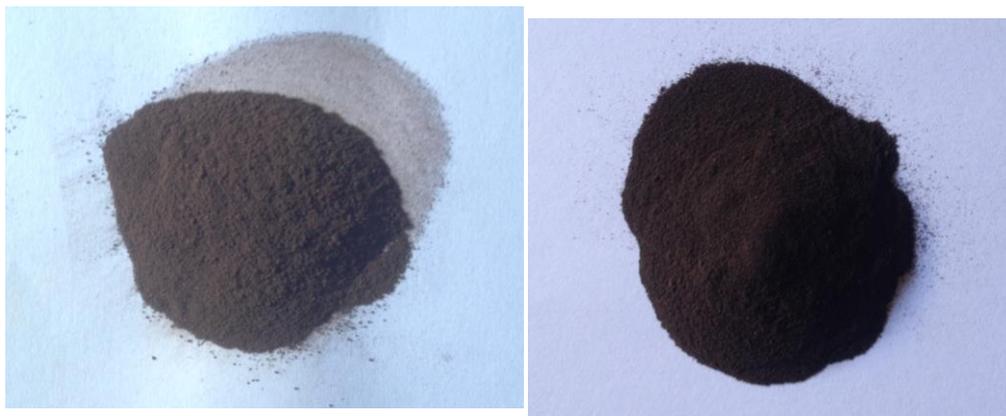
$$\text{Kadar karboksilat} = \frac{(V_s - V_b) \times N \times 10^5}{\text{mg_adsorben}} \text{ cmol/kg} \quad (3)$$

Dimana, V_b merupakan volume blanko (mL) dan V_s merupakan volume sampel (mL).

PEMBAHASAN

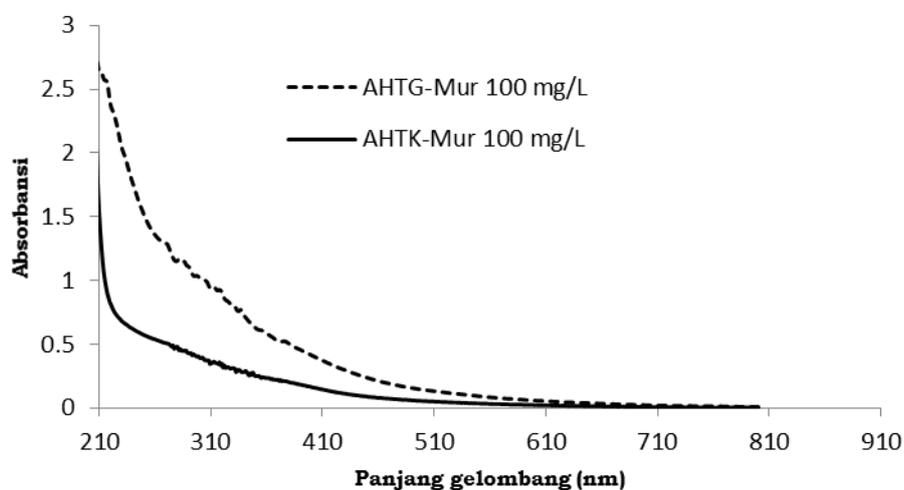
Secara fisik asam humat dari tinja kuda memiliki tampilan fisik dan tekstur yang mirip dengan asam humat dari tanah gambut, yaitu berwarna coklat kehitaman (Gambar 1). Menurut teori polifenol yang dikemukakan oleh Flaig, *et al.*, (1975) dalam Stevenson (1994), langkah awal pembentukan asam humat adalah pemecahan seluruh biopolimer (termasuk lignin) menjadi monomernya. Kemudian rantai samping monomer mengalami demetilasi dan oksidasi menghasilkan polifenol yang kemudian diubah menjadi kuinon oleh enzim polifenoloksidase. Kuinon yang terbentuk ini kemudian bereaksi dengan senyawa yang mengandung nitrogen membentuk polimer yang berwarna coklat kehitaman. Senyawa coklat kehitaman ini dikenal dengan senyawa humat. Teori ini

menguatkan dugaan bahwa zat hasil ekstraksi pada penelitian ini merupakan asam humat.



Gambar 1. Asam humat hasil ekstraksi dan pemurnian dari tanah gambut (kiri) dan tinja kuda (kanan)

Spektra UV-Vis asam humat hasil ekstraksi tidak menunjukkan adanya puncak maksimum atau minimum yang jelas dimana absorbansi tertinggi terjadi pada daerah UV, kemudian menurun dengan naiknya panjang gelombang (Gambar 2). Hasil penelitian ini memiliki kemiripan dengan penelitian yang dilakukan oleh Stevenson (1994) dan Agarwal, *et al.*, (2010) yang merupakan serapan karakteristik asam humat pada analisis UV-Vis. Gambar 2. menunjukkan bahwa serapan AHTG-Mur lebih tinggi pada daerah UV yang menunjukkan derajat humifikasi tanah gambut lebih tinggi dari tinja kuda yang digunakan. Dugaan ini dikuatkan oleh harga $E_{2/6}$ dan $E_{4/6}$ AHTG-Mur yang lebih rendah dari AHTK-Mur (Tabel 1).

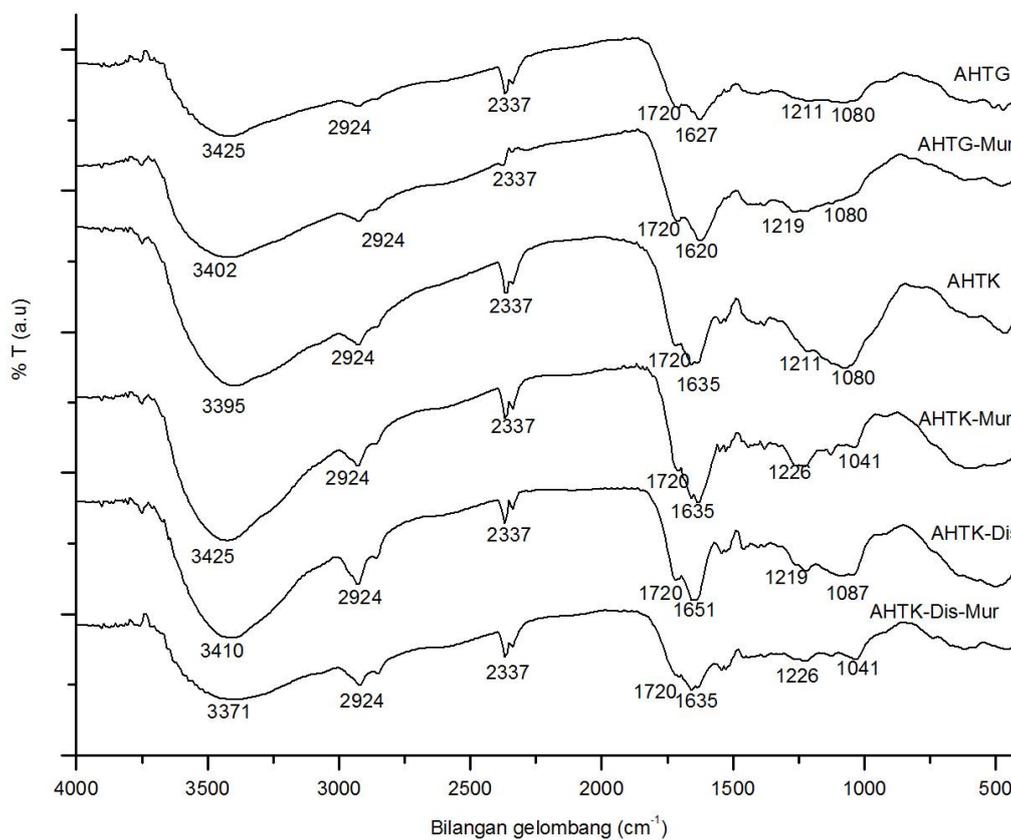


Gambar 2. Spektra UV-Vis AHTG-Mur dan AHTK-Mur hasil ekstraksi pada pH 11

Tabel 1. Rasio absorbansi asam humat hasil ekstraksi

Jenis asam humat	A ₂₈₀	A ₄₇₂	A ₆₆₄	E _{2/6}	E _{4/6}	E _{2/4}
AHTG-Mur	1,161	0,186	0,033	34,986	5,601	6,246
AHTK-Mur	0,478	0,072	0,011	41,939	6,275	6,684

AHTG-Mur pada penelitian ini memiliki rasio E_{4/6} mendekati 5 yang menunjukkan karakteristik material organik terhumifikasi, sedangkan AHTK-Mur memiliki rasio E_{4/6} pada daerah asam fulvat yaitu 6,275. Menurut Stevenson (1994), rasio E_{4/6} untuk asam humat adalah <5, sedangkan untuk asam fulvat adalah antara 6-8,5. Hal ini menunjukkan bahwa AHTK belum terhumifikasi secara sempurna. Tingginya nilai E_{2/6} pada AHTK-Mur menguatkan dugaan belum sempurnanya proses humifikasi pada tinja kuda yang digunakan pada penelitian ini. Hasil ini sesuai dengan fakta bahwa tinja kuda yang digunakan hanya berumur sekitar 3 bulan pada kedalaman kurang dari 50 cm pada kondisi alam terbuka.

**Gambar 5.** Spektra FTIR asam humat hasil ekstraksi sebelum dan setelah pemurnian

Karakterisasi gugus fungsional asam humat tinja kuda dilakukan dengan membandingkan spektra serapan IR asam humat tinja kuda dengan spektra serapan IR asam humat tanah gambut. Hasil spektra FTIR menunjukkan bahwa terdapat kemiripan serapan asam humat tinja sapi dengan asam humat tanah gambut (Gambar 3). Senyawa

humat biasanya menunjukkan serapan lebar pada daerah 3300-3400 cm⁻¹ yang menunjukkan ikatan hidrogen gugus O-H. Pada keadaan tak terganggu gugus OH akan menyerap di dekat 3600 cm⁻¹, tetapi jika terganggu misalnya oleh ikatan hidrogen maka frekuensi menjadi berkurang dan puncak menjadi lebar. Serapan pada daerah 2940-2900 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur C-H alifatik. Serapan pada daerah 1725-1720 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur C=O dari COOH. Pada kasus tertentu, ditemukan puncak baru pada 1550 dan 1400 cm⁻¹ yang merupakan serapan ion karboksilat (COO⁻). Hal ini menunjukkan bahwa gugus C=O pada AHTK dan AHTG tersebut masih berinteraksi dengan sesuatu seperti logam-lempung karena belum dimurnikan. Serapan kecil pada 1720 cm⁻¹ merupakan sisa rantai terbuka keton atau aldehid, seperti yang terjadi pada penelitian ini. Serapan tajam juga sering ditemukan pada daerah 2330 yang merupakan vibrasi ulur C=O dari CO₂ yang terjebak dalam matriks KBr hasil dekarboksilasi gugus COOH. Serapan pada daerah 1625-1620 cm⁻¹ mengidentifikasi adanya -C=C- aromatik dan cincin aromatik yang dibentuk oleh ikatan hidrogen gugus OH dan C=O gugus kuinon. Serapan pada daerah 1280-1200 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi tekuk OH dan vibrasi ulur C-O dari COOH. Kelima daerah serapan ini (3400, 2900, 1720, 1600, dan 1200 cm⁻¹) merupakan serapan khas asam humat (Stevenson, 1994).

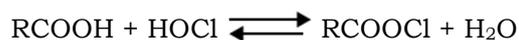
Spektra FT-IR AHTK juga memberikan puncak serapan pada 1080 cm⁻¹ yang mengindikasikan proses humifikasi yang sempurna karena masih banyak mengandung polisakarida dan pengotor silikat. Munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 1080 cm⁻¹ diduga merupakan vibrasi ulur C-O dari senyawa polisakarida (Stevenson, 1994) atau merupakan pengotor Si-O silikat yang biasa muncul pada bilangan gelombang 830-1100 cm⁻¹ (Silverstein et al., 1981). Menurut Inbar et al., (1989), asam humat yang diekstraksi dari tanah memiliki ciri khas munculnya spektra pada bilangan gelombang sekitar 950-1150 cm⁻¹. Asam humat yang diekstraksi dari sumber lain seperti danau dan sungai hampir tidak memberikan pita serapan pada bilangan gelombang ini. Pita serapan pada panjang gelombang ini akan semakin hilang dengan meningkatnya derajat humifikasi tanah.

Perendaman sebelum ekstraksi dengan disinfektan diharapkan dapat membunuh mikroorganisme penyebab bau yang terdapat dalam tinja kuda. Hasil penelitian menunjukkan bahwa bau khas tinja tidak ditemukan pada sampel yang akan diekstraksi, digantikan oleh bau klorin dari disinfektan. Ekstraksi ini ternyata menghasilkan rendemen AHTK-Dis yang lebih kecil dari metode 1 tanpa melalui perendaman, yaitu sebesar 0,6%. Hal ini dimungkinkan karena pengaruh zat aktif yang terkandung dalam disinfektan, yaitu natrium hipoklorit, NaOCl. Natrium hipoklorit sedikit bersifat basa karena hidrolisis ion ClO⁻ sesuai persamaan reaksi:



Ion OH⁻ yang terbentuk menjadikan medium perendaman bersifat sedikit basa, sehingga melarutkan sebagian asam humat. Larutnya asam humat ditandai dengan warna larutan yang menjadi coklat. Sampel untuk ekstraksi asam humat metode 2 adalah endapan yang terbentuk pada saat perendaman dengan disinfektan. Endapan ini telah kehilangan sebagian asam humat karena larut dalam disinfektan, sehingga rendemen asam humat menjadi lebih kecil.

Berdasarkan interpretasi spektra FT-IR AHTK maupun AHTG, dapat dinyatakan bahwa asam humat hasil ekstraksi didominasi oleh gugus-gugus -COOH dan -OH. Dominasi gugus -OH ditandai dengan puncak serapan yang karakteristik yaitu munculnya serapan pada bilangan gelombang disekitar 3400 cm⁻¹ sebagai vibrasi ulur O-H dan puncak yang melebar sebagai tanda adanya ikatan hidrogen. Dominasi gugus -COOH ditandai dengan munculnya serapan pada bilangan gelombang 1280-1200 cm⁻¹ sebagai vibrasi ulur C-O dan vibrasi tekuk O-H dari COOH, serta puncak serapan yang muncul pada bilangan gelombang 1725-1720 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ulur gugus C=O dari COOH. Spektra FTIR AHTK-Dis menunjukkan pergeseran serapan pada bilangan gelombang 1219 cm⁻¹ dari 1211 cm⁻¹ pada AHTK (Gambar 3). Pergeseran ini diduga karena gangguan sisa-sisa ClO⁻ yang dalam keadaan asam berada dalam bentuk HOCl. HOCl inilah yang bereaksi dengan gugus -COOH sesuai persamaan reaksi:



adanya -Cl yang menggantikan -H akan mengganggu vibrasi ulur C-O karena Cl merupakan gugus penarik elektron sehingga ikatan C-O akan lebih pendek. Selain itu adanya -COOCl ini akan menurunkan ikatan hidrogen yang dikonfirmasi pada bilangan gelombang sekitar 3400 cm⁻¹ yang semakin menyempit.

Proses pemurnian bertujuan untuk menghilangkan pengotor anorganik seperti, mineral lempung dan silikat sehingga hanya tersisa fasa organik (Stevenson, 1994). Keberhasilan proses pemurnian ini ditunjukkan oleh kadar abu asam humat hasil pemurnian yang lebih rendah dari sebelum pemurnian (Tabel 2). Spektra asam humat sebelum dan sesudah pemurnian memperlihatkan perbedaan yang cukup signifikan pada gugus fungsional asam humat. Setelah dilakukan pemurnian terdapat peningkatan intensitas serapan utama dari gugus fungsional asam humat yang menjelaskan keberadaan gugus tersebut dalam sampel. Gugus yang mengalami peningkatan intensitas adalah serapan gugus -OH pada bilangan gelombang 3400 cm⁻¹ dan serapan C-O pada bilangan gelombang 1226 cm⁻¹ pada AHTK-Mur. Selain perubahan intensitas serapan gugus fungsional utama dari asam humat, terjadi penghilangan beberapa puncak yang mengindikasikan hilangnya pengotor dari asam humat, yaitu menurunnya serapan pada bilangan gelombang 1080 cm⁻¹ yang merupakan finger print dari silika pada gugus siloksan (Si-O-Si). Hal ini sesuai dengan Silverstein, et al., (1981) yang menyatakan bahwa pada bilangan gelombang 1110-1000 cm⁻¹ merupakan serapan Si-O-R alifatik dan Si-O-Si.

Perubahan pada spektra IR juga menunjukkan bahwa asam humat hasil pemurnian memiliki pengotor yang lebih sedikit dari asam humat sebelum pemurnian.

Tabel 2. Kadar abu asam humat dari tinja kuda dan gambut

Sampel	Kadar Abu (% b/b)
AHTG	7,31
AHTG-Mur	1,2
AHTK	15,66
AHTK-Mur	0,99
AHTK-Dis	18,02
AHTK-Dis-Mur	1,82

Hasil analisis kandungan gugus fungsional asam humat tinja kuda tersaji pada Tabel 3. Kandungan keasaman total asam humat tanah gambut (AHTG) memperlihatkan adanya kesesuaian dengan keasaman total asam humat tanah gambut Schnitzer. Namun, kandungan keasaman total AHTG terlihat lebih rendah dari asam humat tanah gambut yang berasal dari Samarinda, Kalimantan Timur pada penelitian Rahmawati (2004). Hal ini diduga karena usia tanah gambut yang digunakan berbeda. AHTG menggunakan tanah gambut dari daerah Palembang, Sumatra, sedangkan Rahmawati menggunakan tanah gambut dari Samarinda, Kalimantan. Menurut Hardon dan Polak (1941) dalam Polak (1975) tanah gambut Kalimantan mempunyai usia yang lebih tua sehingga derajat humifikasi tanah gambut Kalimantan lebih sempurna dari tanah gambut Sumatera. Selain itu kandungan lignin tanah gambut Kalimantan (73,67 %) juga lebih tinggi dari tanah gambut Sumatra (63,99 %) (Hardon dan Polak, 1941 dalam Polak, 1975).

Tabel 3. Kandungan gugus fungsional berbagai asam humat

Sampel	Keasaman Total (cmol/kg)	Karboksilat (cmol/kg)	-OH fenolat (cmol/kg)
A. Asam humat tinja kuda (hasil ekstraksi)			
AHTK	400,6	163,6	237,0
AHTK-Murni	415,3	166,3	249,0
AHTK-Dis	282,5	146,5	136,0
AHTK-Dis-Murni	333,1	161,8	171,3
B. Asam humat pembandingan			
AHTG (penelitian ini)	565,0	208,2	356,8
AHTG-Murni (penelitian ini)	434,3	178	256,3
AHTS kotor (Burhan, 2014)	96,7	7,3	89,4
AHTS Murni (Burhan, 2014)	86,7	10,7	76,0
AHTG (Rahmawati, 2004)	715,8	326,6	426,2
AHTG (Schnitzer dalam Stevenson, 1994)	560,0 - 890,0	150,0 - 570,0	20,0 - 490,0

Keasaman total AHTK lebih rendah dibanding dengan keasaman total AHTG. Hal ini diduga karena derajat humifikasi tinja kuda yang belum sempurna dan jumlah lignin tinja kuda lebih sedikit dari tanah gambut. Pembentukan gambut diduga terjadi pada periode

holosin antara 10.000-5.000 tahun yang lalu pada kedalaman 800-1000 cm diatas permukaan tanah, sedangkan gambut di Indonesia terjadi antara 6.800-4.200 tahun yang lalu (Agus dan Subiksa, 2008). Hal yang berbeda ditunjukkan oleh tinja kuda yang digunakan oleh peneliti, dimana tinja kuda hanya berusia sekitar 3 bulan dan berada pada kedalaman kurang dari 50 cm, dan dalam kondisi alam terbuka sehingga masih memungkinkan untuk terdekomposisi lebih lanjut. Kondisi tersebut menyebabkan kandungan $-COOH$ dan $-OH$ fenolat dalam tinja kuda lebih sedikit dibandingkan dengan tanah gambut. Kondisi yang sama juga terjadi pada sampel tinja sapi yang digunakan oleh Burhan (2014). Kandungan keasaman total AHTK dalam penelitian ini memang lebih tinggi dari asam humat tinja sapi Burhan (2014), namun karena bervariasinya kondisi lingkungan hasil ini belum cukup membuktikan bahwa kandungan asam humat dalam tinja kuda lebih tinggi dari tinja sapi. Masih perlu dilakukan penelitian lebih lanjut pada kondisi yang sama untuk mengetahui asam humat dalam masing-masing tinja.

Perendaman dengan disinfektan terbukti menurunkan kandungan keasaman total asam humat tinja kuda. Hal ini dapat dilihat dari keasaman total dan $-OH$ fenolat AHTK-Dis dan AHTK-Dis-Mur yang lebih rendah dibandingkan dengan AHTK dan AHTK-Mur yang tanpa melalui perendaman dengan disinfektan. Penurunan keasaman ini diduga karena tergantikannya $-H$ pada $-COOH$ dengan $-Cl$ dari $HOCl$ yang menyebabkan gugus $-COOH$ berubah menjadi $-COOCl$ yang bersifat netral. Walaupun keasaman AHTK-Dis dan AHTK-Dis-mur lebih rendah dari AHTK dan AHTK-Mur, namun kandungan karboksilat keempat asam humat tersebut relatif sama.

KESIMPULAN

Asam humat tinja kuda (AHTK) menunjukkan hasil serapan yang khas pada daerah UV-*Vis* mirip asam humat tanah gambut dan Stevenson (1994), yaitu tidak adanya suatu puncak maksimum atau minimum yang jelas dimana absorbansi tertinggi terjadi pada daerah UV, kemudian menurun dengan naiknya panjang gelombang. Serapan karakteristik asam humat ditunjukkan oleh asam humat dari tinja kuda pada daerah gelombang sekitar 3400, 2900, 1700, 1600, dan 1200 cm^{-1} yang mirip dengan serapan asam humat tanah gambut dan serapan khas asam humat menurut Stevenson (1994). AHTK memiliki keasaman yang mirip dengan AHTG menjadikan tinja kuda juga dapat dijadikan alternatif sebagai sumber asam humat.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kemenristek DIKTI yang telah membiayai penelitian ini melalui beasiswa BPPDN No. kontrak: 1414.59/E4.4/2013.

DAFTAR PUSTAKA

- Agarwal S.P., Anwer M.D.K., Khanna R., Ali, A. dan Sultana, Y. 2011. Humic Acid From Shilajit-A Psycho-Chemical and Spectroscopic Characterization. *J. Serb. Chem. Soc.* 75(3): 413-422
- Agus F. dan Subiksa I. G. 2008, Lahan Gambut: Potensi untuk Pertanian dan Aspek Lingkungan, Balai Penelitian Tanah, Badan penelitian dan Pengembangan Pertanian, Bogor
- Aljeboree. A.M., Ashirifi A.M., dan Alkaim A.F. 2017. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arab. J. Chem.*, 10: s3381-s3393
- Antaressa A. 2011. Pengelolaan Feses Kuda (*Equus caballus*) di Nusantara Polo Club (NPC), Karanggan, Bogor. Skripsi. Departemen Ilmu Produksi dan Teknologi Peternakan, Institut Pertanian Bogor, Bogor
- Atkinson B.W., Bux, F. dan Kasan, H. C. 1998. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA*, 24(2): 129.
- Barot N. S. dan Bagla H. K. 2009. Extraction of humic acid from biological matrix – dry cow dung powder. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2(4): 217-221
- Burhan A. H. 2014. Studi Adsorpsi Kompetitif Kadmium(II) dan Seng(II) dengan Green Adsorben-Asam Humat Tinja Sapi. Tesis. FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Chegrouche. S., Mellah A. dan Telmoune S. 1997. Removal of lanthanum from aqueous solutions by natural bentonite. *Water Res.* 31(7): 1733
- Chiou C. T., Kile, D. E., Rutherford D. W., Sheng G., dan Boyd S. A. 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: potential sources of the sorption nonlinearity. *Environ. Sci. Technol.* 34(7): 1254-1258
- Fatoki O. S. dan Fowokan A. O. O. 2002. Pollution assessment in the Keiskamma River and in the impoundment downstream. *Water SA* 29(2): 183-188
- Flaig. W., Beuthelspacer H., dan Rietz E. 1975. Chemical Composition and Physical Properties of Humic Substances in Giesking, J. E., ed Soil Component: vol. I Organic Components, Springer-Verlag. New York. 1-211
- Gao Y., Lee K. H., Oshima M. dan Motomizu S. 2000. Adsorption Behavior of Metal Ions on Cross-linked Chitosan and the Determination of Oxoanions after Pretreatment with a Chitosan Column. *Anal. Sci.* 16: 1303-1308
- Hooijer A., Silvius M., Wösten, H. dan Page S. 2006. Peat-CO₂, Assesment of CO₂ Emission From Drained Peatland in South East Asia. Delft Hydraulics report Q3943 (2006)
- Jaafari K., Elmaleh S., Coma J. dan Benkhouja K. 2001. Equilibrium and kinetics of nitrate removal by protonated cross-linked chitosan. *Water SA* 27(1): 9-14
- Jribi S., Miyazaki T. dan Maalej A. 2017. Equilibrium and kinetics of CO₂ adsorption onto activated carbon. *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 108: 1941-1946.
- Kulkarni S.J dan Kaware J.P. 2013. A Review on Research for Cadmium Removal from Effluent, *IJESIT*, 2(4): 465-469
- Mahdian. 1997. Adsorption-desorption Study of Ni(II), Co(II), and Mn(II) on Diatomeae Earth Adsorbent, Thesis, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia
- Mellah A. dan Chegrouche S. 1997. The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. *Water Res.* 31(3): 621-629
- Ngah W. S. W. dan Musa A. 1998. Adsorption of humic acid onto chitin and chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* 69: 2305-2310
- Petrus. A.C, Ahmed O.S., Muhammad A.M.N., Nasir H.M., Jiwan M., dan Banta M.G. 2009. Chemical Characteristics of Compost and Humic Acid from Sago Waste (Metoxylon sago). *Am. J. Appl. Sci.*, 6(11): 1880-1884
- Polak B. 1975. Character and occurrence of peat deposits in the Malaysian tropics. In G.J. Barstra, and W.A. Casparie (Eds.). *Modern Quaternary Research in Southeast Asia*. Balkema, Rotterdam.

- Rupiasih N.N. dan Widiasagar P.B. 2009. Analytical Humic Acid from Various Source Commonly Used as Fertilizer: Emphasis on Heavy Metal Content. *Int. J. of Design & Nature and Econodynamics*. 4(1): 32-46
- Schmuhl. R., Krieg, H. M. dan Keizer K. 2001. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies. *Water SA* 27(1): 1-8
- Stevenson F. J. 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reaction*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York
- Stum W. dan Morgan J.J. 1996. *Aquatic Chemistry*, Third Edition, John Wiley & Sons. Inc, New York.
- Suyono. 2002. *Karakterisasi Fisikokimia, Kapasitas Ikat, dan Pola Ikat Asam Humat Tinja Sapi terhadap Kation Timbal*, Disertasi, Universitas Airlangga, Surabaya
- Thirunavukkarasu S., Viraraghavan T., dan Subramanian K. S. 2003. Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide. *Water SA* 29(2): 161-170
- Wikantika K. dan Yayusman L.F. 2013. *Bunga Rampai Pengindraan Jauh Indonesia 2012*. Pusat Pengindraan Jauh, Institut Teknologi Bandung, Bandung
- Zhu Z.W. dan Zheng Q.R. 2016. Methane adsorption on the graphene sheets, activated carbon and carbon black. *Appl. Therm. Eng.*, 108: 605-613