

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Batubara

Batubara adalah batuan organik yang memiliki sifat-sifat fisika dan kimia yang kompleks yang dapat ditemui dalam berbagai bentuk. Analisis unsur memberikan rumus formula empiris seperti $C_{137}H_{97}O_9NS$ untuk bituminus dan $C_{240}H_{90}O_4NS$ untuk antrasit.

Batubara adalah barang tambang yang berasal dari sedimen bahan organik dari berbagai macam tumbuhan yang telah membusuk dalam waktu yang sangat lama dan di area dengan karakteristik kandungan air cukup tinggi. Pembentukan batu bara dimulai dengan proses pembusukan timbunan tanaman dalam tanah dan membentuk lapisan gambut kadar karbon tinggi. Pembentukan batu bara dari gambut (*coalification*) dipengaruhi oleh faktor; material pembentuk, temperatur, tekanan, waktu proses, dan berbagai kondisi lokal seperti kandungan O_2 , tingkat keasaman dan kehadiran mikroba. Proses *coalification* pada gambut terbagi menjadi 3 tahapan yaitu: pembusukan aerobik, pembusukan anaerobik, dan bituminisasi.

2.1.1 Karakteristik Batubara

Karakteristik batubara sumber (*source coal*) yang digunakan harus memenuhi persyaratan batubara dari suatu tipe tungku boiler yang digunakan. Ada beberapa faktor yang mempengaruhi pemilihan batubara sumber, tetapi kualitas dan biaya batubara merupakan dua pertimbangan yang sangat penting. Sedangkan karakteristik batubara sumber bervariasi dengan adanya perbedaan dalam daerah asal. Unsur pembentuk batubara terdiri dari : unsur utama (C,H, O, N, S, Al, Si), unsur kedua (Fe,Ca, Mg, Fe, K, Na, P, Ti), dan unsur sangat kecil (*trace*) berupa logam-logam berat (*heavy metals*) dengan berat jenis di atas 5 g/cm^3 (melebihi Al) dan masing-masing berkadar sangat rendah dan dinyatakan dalam ppm (bagian per sejuta) serta jumlahnya ada sekitar 40 unsur yang dapat merusak lingkungan dan kesehatan manusia. Dari sejumlah logam

berat tersebut, yang biasa dipertimbangkan hanya 10 unsur logam berat yaitu seperti As, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Se, Zn, Ag.

Komponen pembentuk batubara berdasarkan analisis proksimat terdiri dari: air lembab (*Moisture* = M), abu (*Ash* = A), materi mudah menguap (*Volatile Matter* = VM), karbon tertambat (*Fixed Carbon* = FC). Komponen *volatile* adalah kandungan yang mudah menguap kecuali *moisture*. Penguapan terjadi pada temperatur tinggi tanpa adanya udara (*pyrolysis*), umumnya adalah senyawa- senyawa organik, gas CO₂, dan gas SO₂ yang terdapat pada batubara. Penentuan *volatile content* dilakukan dengan pemanasan pada temperatur 900⁰C – 950⁰C selama 7 menit. Karbon tertambat adalah jumlah karbon yang terdapat di batubara. Penentuan karbon tertambat dengan cara mengurangi jumlah material mudah menguap dan kandungan air serta abu pada kondisi udara kering. Secara umum batubara dapat dikategorikan berdasarkan nilai kalor, kandungan air, dan kandungan karbon seperti pada Tabel 2.1.

	Kategori	H₂O (%)	C (%)	Kalori (kcal/kg)
1.	<i>Lignite</i>	43,4	37,8	4.113
2.	<i>Sub-bituminous</i>	23,4	42,4	5.403
3.	<i>Low Volatile Sub-bituminous</i>	11,6	47	7.159
4.	<i>Medium Volatile Sub-bituminous</i>	5	54,2	7.715
5.	<i>High Volatile Sub-bituminous</i>	3,2	64,6	8.427
6.	<i>Sub-anthracite</i>	6	83,8	8.271
7.	<i>Anthracite</i>	3,2	95,6	8.027

Tabel 2.1 Kategori Batubara dan Nilai Kalori
(Considine, 1974)

2.1.2 Materi pembentuk batubara

Hampir seluruh pembentuk batubara berasal dari tumbuhan. Jenis-jenis tumbuhan pembentuk batubara dan umurnya menurut adalah sebagai berikut:

1. Alga dari Zaman Pre-kambrium hingga Ordovisium dan bersel tunggal. Sangat sedikit endapan batu bara dari periode ini.
2. Silofita dari Zaman Silur hingga Devon Tengah, merupakan turunan dari alga. Sedikit endapan batu bara dari periode ini.
3. Pteridofita umur devon atas hingga karbon atas. Materi utama pembentuk batubara berumur Karbon di Eropa dan Amerika Utara. Tumbuhan tanpa bunga dan biji, berkembang biak dengan spora dan tumbuh di iklim hangat.
4. Gimnospermae kurun waktu mulai dari Zaman Permian hingga Kapur Tengah. Tumbuhan heteroseksual, biji terbungkus dalam buah misal pinus, mengandung kadar getah (resin) tinggi. Jenis Pteridospermae seperti gangamopteris dan glossopteris adalah penyusun utama batu bara Permian seperti di Australia, India dan Afrika.
5. Angiospermae dari Zaman Kapur Atas hingga kini. Jenis tumbuhan modern, buah yang menutupi biji, jantan dan betina dalam satu bunga, kurang bergetah dibanding gimnospermae sehingga, secara umum, kurang dapat terawetkan.

2.1.3 Kelas dan jenis batubara

Berdasarkan tingkat proses pembentukannya yang dikontrol oleh tekanan, panas dan waktu, batubara umumnya dibagi dalam lima kelas: antrasit, bituminus, sub-bituminus, lignit dan gambut.

1. Antrasit adalah kelas batubara tertinggi, dengan warna hitam berkilauan (*luster*) metalik, mengandung antara 86% - 98% unsurkarbon (C) dengan kadar air kurang dari 8%.

2. Bituminus mengandung 68 - 86% unsur karbon (C) dan berkadar air 8-10% dari beratnya. Kelas batu bara yang paling banyak ditambang di Australia.
3. Sub-bituminus mengandung sedikit karbon dan banyak air, dan oleh karenanya menjadi sumber panas yang kurang efisien dibandingkan dengan bituminus.
4. Lignit atau batubara coklat adalah batubara yang sangat lunak yang mengandung air 35-75% dari beratnya.
5. Gambut, berpori dan memiliki kadar air di atas 75% serta nilai kalori yang paling rendah.

2.1.4 Pembentukan batubara

Proses perubahan sisa-sisa tanaman menjadi gambut hingga batubara disebut dengan istilah pematubaraan (*coalification*). Secara ringkas ada 2 tahap proses yang terjadi, yakni:

1. Tahap Diagenetik atau Biokimia, dimulai pada saat material tanaman terdeposisi hingga lignit terbentuk. Agen utama yang berperan dalam proses perubahan ini adalah kadar air, tingkat oksidasi dan gangguan biologis yang dapat menyebabkan proses pembusukan (dekomposisi) dan kompaksi material organik serta membentuk gambut.
2. Tahap Malihan atau Geokimia, meliputi proses perubahan dari lignit menjadi bituminus dan akhirnya antrasit.

2.2 Ekstraksi

Ekstraksi adalah pengambilan zat-zat aktif dari bagian suatu bahan. Adapun tujuan dari ekstraksi yaitu untuk menarik komponen kimia yang terdapat dalam simplisia. Secara umum, terdapat empat situasi dalam menentukan tujuan ekstraksi. Bahan ekstraksi yang telah tercampur dengan pelarut yang telah menembus kapiler-kapiler dalam suatu bahan padat dan melarutkan ekstrak larutan dengan konsentrasi lebih tinggi di bagian dalam bahan ekstraksi dan terjadi difusi yang memacu keseimbangan konsentrasi larutan dengan larutan di

luar bahan (Sudjadi, 1988). Ekstraksi dengan pelarut dapat dilakukan dengan cara dingin dan cara panas. Jenis-jenis ekstraksi tersebut sebagai berikut:

1. Ekstraksi secara dingin

a. Maserasi

Merupakan cara penyarian sederhana yang dilakukan dengan cara merendam serbuk simplisia dalam cairan penyari selama beberapa hari pada temperatur kamar dan terlindung dari cahaya. Metode maserasi digunakan untuk menyari simplisia yang mengandung komponen kimia yang mudah larut dalam cairan penyari, tidak mengandung benzoin, tiraks dan lilin (Sudjadi, 1988). Keuntungan dari metode ini adalah peralatannya sederhana. Sedang kerugiannya antara lain waktu yang diperlukan untuk mengekstraksi sampel cukup lama, cairan penyari yang digunakan lebih banyak, tidak dapat digunakan untuk bahan-bahan yang mempunyai tekstur keras seperti benzoin, tiraks dan lilin. Metode maserasi dapat dilakukan dengan modifikasi sebagai berikut :

- a. Modifikasi maserasi melingkar
- b. Modifikasi maserasi digesti
- c. Modifikasi Maserasi Melingkar Bertingkat
- d. Modifikasi remaserasi
- e. Modifikasi dengan mesin pengaduk (Sudjadi, 1988).

b. Soxhletasi

Merupakan penyarian simplisia secara berkesinambungan, cairan penyari dipanaskan sehingga menguap, uap cairan penyari terkondensasi menjadi molekul-molekul air oleh pendingin balik dan turun menyari simplisia dalam klongsong dan selanjutnya masuk kembali ke dalam labu alas bulat setelah melewati pipa sifon (Sudjadi, 1988). Keuntungan metode ini adalah :

1. Dapat digunakan untuk sampel dengan tekstur yang lunak dan tidak tahan terhadap pemanasan secara langsung.
2. Digunakan pelarut yang lebih sedikit
3. Pemanasannya dapat diatur (Sudjadi, 1988).

Metode ini terbatas pada ekstraksi dengan pelarut murni atau campuran azeotropik dan tidak dapat digunakan untuk ekstraksi dengan campuran pelarut, misalnya heksan : diklormetan = 1 : 1, atau pelarut yang diasamkan atau dibasakan, karena uapnya akan mempunyai komposisi yang berbeda dalam pelarut cair di dalam wadah (Sudjadi, 1988).

c. Perkolasi

Adalah cara penyarian dengan mengalirkan penyari melalui serbuk simplisia yang telah dibasahi. Keuntungan metode ini adalah tidak memerlukan langkah tambahan yaitu sampel padat (marc) telah terpisah dari ekstrak. Kerugiannya adalah kontak antara sampel padat tidak merata atau terbatas dibandingkan dengan metode refluks, dan pelarut menjadi dingin selama proses perkolasi sehingga tidak melarutkan komponen secara efisien.

2. Ekstraksi secara panas

a. Metode refluks

Keuntungan dari metode ini adalah digunakan untuk mengekstraksi sampel-sampel yang mempunyai tekstur kasar dan tahan pemanasan langsung. Kerugiannya adalah membutuhkan volume total pelarut yang besar dan sejumlah manipulasi dari operator.

b. Metode destilasi uap

Destilasi uap adalah metode yang populer untuk ekstraksi minyak-minyak menguap (esensial) dari sampel tanaman. Metode destilasi uap air diperuntukkan untuk menyari simplisia yang mengandung minyak menguap atau mengandung komponen kimia yang mempunyai titik didih tinggi pada tekanan udara normal.

3. Metode Ekstraksi Lainnya

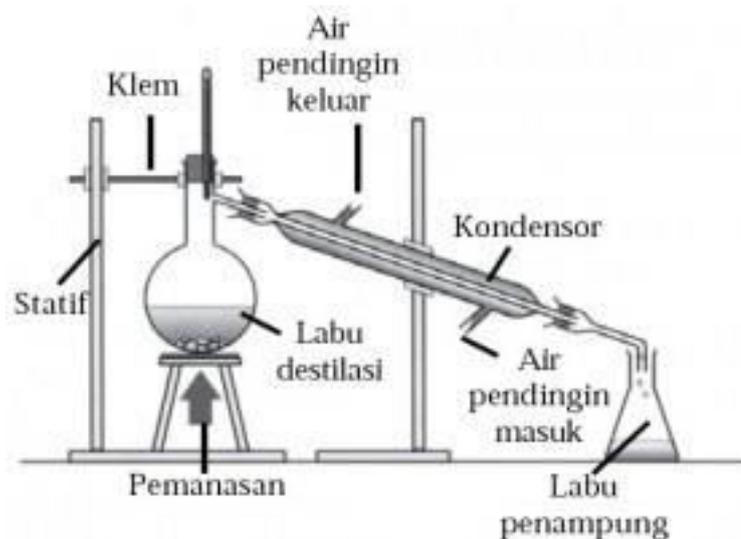
A. Digesti

Digesti adalah maserasi kinetik (maserasi dengan pengadukan kontinyu dan konstan) yang dilakukan pada suhu temperatur yang lebih tinggi, umumnya 40-50 Celcius.

B. Infus dan Dekok

Infus adalah ekstraksi dengan merebus sample (khususnya simplisia) menggunakan air yang mendidih pada suhu 96-98 C, dalam waktu tertentu sekitar 15-20 menit, sedangkan dekok adalah proses infus yang terjadi selama skitar 30 menit lebih, untuk dekok sekarang sudah sangat jarang digunakan.

C. Destilasi Uap



Sumber: basic concept of chemistry, 2002

Gambar 2.1 Distilasi uap

Destilasi uap adalah ekstraksi dengan cara mengalirkan uap air pada simplisia (umumnya cara ini dilakukan pada kandungan kimia simplisia yang mudah menguap seperti minyak atsiri), sehingga uap air menarik kandungan zat didalam simplisia, yang kemudian terkondensasi bersama-sama menghasilkan ekstrak cair (campuran).

Metode destilasi uap air diperuntukkan untuk menyari simplisia yang mengandung minyak menguap atau mengandung komponen kimia yang mempunyai titik didih tinggi pada tekanan udara normal.

Pelarut yang baik untuk ekstraksi adalah pelarut yang mempunyai daya melarutkanyang tinggi terhadap zat yang diekstraksi. Daya melarutkan yang tinggi ini berhubungan dengan kepolaran pelarut dan kepolaran senyawa yang

diekstraksi. Terdapat kecenderungan kuat bagi senyawa polar larut dalam pelarut polar dan sebaliknya.

D. Ekstraksi ultrasonik

Ekstraksi dengan bantuan getaran ultrasonik (>20.000 Hz) memberikan efek meningkatkan permeabilitas dinding sel, sehingga banyak zat yang bisa ditarik oleh pelarut.

Pelarut yang baik untuk ekstraksi adalah pelarut yang mempunyai daya melarutkan yang tinggi terhadap zat yang diekstraksi. Daya melarutkan yang tinggi ini berhubungan dengan kepolaran pelarut dan kepolaran senyawa yang diekstraksi. Terdapat kecenderungan kuat bagi senyawa polar larut dalam pelarut polar dan sebaliknya. Pemilihan pelarut pada umumnya dipengaruhi oleh:

1. Selektivitas, pelarut hanya boleh melarutkan ekstrak yang diinginkan.
2. Kelarutan, pelarut sedapat mungkin memiliki kemampuan melarutkan ekstrak yang besar.
3. Kemampuan tidak saling bercampur, pada ekstraksi cair, pelarut tidak boleh larut dalam bahan ekstraksi.
4. Kerapatan, sedapat mungkin terdapat perbedaan kerapatan yang besar antara pelarut dengan bahan ekstraksi.
5. Reaktivitas, pelarut tidak boleh menyebabkan perubahan secara kimia pada komponen bahan ekstraksi.
6. Titik didih, titik didih kedua bahan tidak boleh terlalu dekat karena ekstrak dan pelarut dipisahkan dengan cara penguapan, distilasi dan rektifikasi.
7. Kriteria lain, sedapat mungkin murah, tersedia dalam jumlah besar, tidak beracun, tidak mudah terbakar, tidak eksplosif bila bercampur udara, tidak korosif, buaka emulsifier, viskositas rendah dan stabil secara kimia dan fisik.

Berikut merupakan faktor-faktor penting yang mempengaruhi proses ekstraksi:

1. Ukuran partikel

Ukuran partikel mempengaruhi laju ekstraksi dalam beberapa hal. Semakin kecil ukurannya, semakin besar luas permukaan antara padat dan cair;

sehingga laju perpindahannya menjadi semakin besar. Dengan kata lain, jarak untuk berdifusi yang dialami oleh zat terlarut dalam padatan adalah kecil.

2. Zat pelarut

Larutan yang akan dipakai sebagai zat pelarut seharusnya merupakan pelarut pilihan yang terbaik dan viskositasnya harus cukup rendah agar dapat bersirkulasi dengan mudah. Biasanya, zat pelarut murni akan dipakai pada awalnya, tetapi setelah proses ekstraksi berakhir, konsentrasi zat terlarut akan naik dan laju ekstraksinya turun, pertama karena gradien konsentrasi akan berkurang dan kedua zat terlarutnya menjadi lebih kental.

3. Temperatur

Dalam banyak hal, kelarutan zat terlarut (pada partikel yang diekstraksi) di dalam pelarut akan naik bersamaan dengan kenaikan temperatur untuk memberikan laju ekstraksi yang lebih tinggi.

4. Pengadukan fluida

Pengadukan pada zat pelarut adalah penting karena akan menaikkan proses difusi, sehingga menaikkan perpindahan material dari permukaan partikel ke zat pelarut.

E. Ekstraksi Solid-Liquid

Operasi ekstraksi solid-liquid dapat dilakukan dengan cara mengontakkan padatan dan pelarut sehingga diperoleh larutan yang diinginkan yang kemudian dipisahkan dari padatan sisanya. Pada saat pengontakkan terjadi, mekanisme yang berlangsung adalah peristiwa pelarutan dan difusi. Pelarutan merupakan peristiwa penguraian suatu molekul zat menjadi komponennya, baik berupa molekul-molekul, atom-atom maupun ion-ion, karena pengaruh pelarut cair yang melingkupinya. Partikel-partikel yang terlarutka ini berkumpul dipermukaan antara (*interface*) padatan dan terlarut. Bila peristiwa pelarutan masih terus berlangsung, maka terjadi difusi partikel-partikel zat terlarut dari lapisan antara fase menembus lapisan permukaan pelarut dan masuk kedalam badan pelarut dimana zat terdistribusikan merata. Jadi difusi terjadi di fase padat diikuti difusi ke fase cair. Peristiwa ini terus berlangsung sehingga keadaan setimbang tercapai.

Dengan larutan di atas dapat disebutkan faktor-faktor yang mempengaruhi operasi ekstraksi solid-liquid, antara lain :

1. Faktor Jumlah Pelarut

Semakin banyak jumlah pelarut yang digunakan, maka semakin banyak pula hasil yang didapatkan, sebab :

- A. Distribusi partikel dalam pelarut semakin menyebar, sehingga memperluas permukaan kontak.
- B. Perbedaan konsentrasi solute dalam pelarut dan padatan semakin besar sehingga fraksi molar bertambah. Juga dapat dipilih pelarut yang mudah dipisahkan dari zat terlarut untuk dapat digunakan kembali. Oleh karena itu, pelarut biasanya dipilih bertitik didih rendah tetapi tetap di atas temperatur operasi ekstraksi. (Mc Cabe, 1983).

2. Faktor Temperatur Operasi

Hubungan kecepatan pelarutan dengan temperature ditunjukkan dengan persamaan Arrhenius

$$K = Ae^{-Ea / RT}$$

Harga E_a , energi aktivasi pelarut selalu positif, sehingga kecepatan pelarut selalu bertambah dengan menaiknya temperature (Treyball, 1979)

3. Faktor Ukuran Partikel

Operasi ekstraksi solid-liquid akan berlangsung dengan lebih baik bila diameter partikel diperkecil. Pengecilan ukuran ini akan memperluas permukaan kontak. Begitu pula hambatan difusinya menjadi kecil sehingga laju difusinya bertambah (Treyball, 1979). Pengecilan ukuran ini juga bertujuan menghancurkan matriks inert pengotor yang melingkupi zat terlarut. Namun demikian, tidak diketahui ukuran partikel terlalu halus karena semakin halus padatan partikel maka akan semakin mahal biaya operasi dan semakin sulit dalam pemisahan sehingga sulit untuk diperoleh larutan ekstrak yang murni. (Mc Cabe, 1983)

4. Faktor Waktu Kontak

Waktu kontak antara zat pelarut dengan partikel-partikel solid pada operasi solid-liquid dipengaruhi tempertur operasi, jenis pelarut dan ukuran partikel.

Suatu proses ekstraksi biasanya melibatkan tahap-tahap berikut :

1. Pencampuran bahan ekstraksi dengan pelarut dan membiarkannya saling kontak. Dalam hal ini terjadi perpindahan massa secara difusi pada bidang antar muka bahan ekstraksi dengan pelarut. Dengan demikian terjadi pelarutan ekstrak.
2. Memisahkan larutan ekstrak dan raffinate, yang sering dilakukan dengan cara penjernihan atau filtrasi.
3. Mengisolasi ekstrak dari larutan ekstrak dan mendapatkan kembali pelarut, umumnya dilakukan dengan menguapkan pelarut. Dalam hal-hal tertentu, larutan ekstrak dapat langsung diolah setelah dipekatkan.

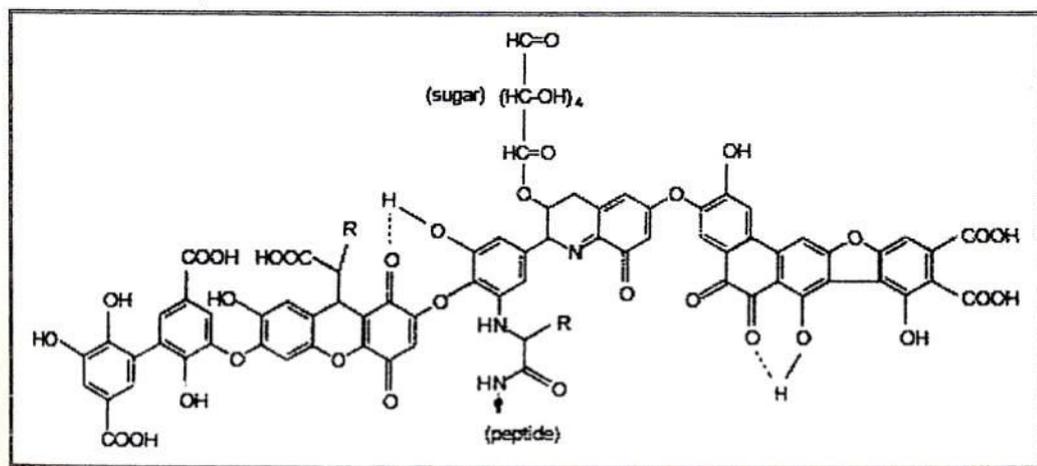
2.3 Humus

Humus terdiri dari 2 senyawa utama yaitu substansi non humus (misal: lipid, asam amonia, karbohidrat) dan substansi humus (merupakan senyawa amorf dengan berat molekul tinggi, warna coklat sampai hitam). Zat aktif dalam humus yang berperan terhadap kesuburan tanah adalah senyawa Asam Humat (*Humic Acid*) dan Asam Fulvat (*Fulvic Acid*). Senyawa-senyawa tersebut adalah zat organik yang stabil dan merupakan hasil akhir dari proses dekomposisi bahan organik. Asam Humat dan Asam Fulvat berbeda dengan zat organik yang terkandung dalam bahan organik lain seperti kompos dan pupuk kandang yang umumnya berupa zat organik yang mudah terurai oleh mikroba tanah dan akhirnya akan habis. Berdasarkan kelarutannya dalam alkali dan asam, asam humus dibagi dalam tiga fraksi utama yaitu (Kusnaedi, 2010):

2.3.1 *Humic Acid* (asam humat)

Asam Humat adalah zat organik yang memiliki struktur molekul kompleks dengan berat molekul tinggi (makromolekul atau polimer organik) yang mengandung gugus aktif. Di alam, Asam Humat terbentuk melalui proses fisika, kimia, dan biologi dari bahan-bahan yang berasal dari tumbuhan maupun hewan melalui proses humifikasi. Oleh karena strukturnya terdiri dari campuran senyawa organik alifatik dan aromatik (diantaranya ditunjukkan dengan adanya gugus aktif

asam karboksilat dan quinoid), maka Asam Humat memiliki kemampuan untuk menstimulasi dan mengaktifkan proses biologi dan fisiologi pada organisme hidup didalam tanah warna gelap, amorf, dapat diekstraksi (larut) dengan basa kuat, garam netral, tidak larut dalam asam; mengandung gugus fungsional asam seperti fenolik dan karboksilik; aktif dalam reaksi kimia; Berat molekul (BM) 20.000-1.360.000.



Gambar 2.2 Model struktur asam humat berdasarkan Stevenson (1982); R dapat berupa alkil, aril, atau aralkil.

Ciri-ciri dari asam humat ini antara lain:

1. Asam ini mempunyai berat molekul 10.000 hingga 100.000 g/mol
2. Merupakan makromolekul aromatik kompleks dengan asam amino, gula amino, peptide, serta komponen alifatik yang posisinya berada antara kelompok aromatik.
3. Merupakan bagian dari humus yang bersifat tidak larut dalam air pada kondisi pH < 2 tetapi larut pada pH yang lebih tinggi.
4. Bisa diekstraksi dari tanah dengan bermacam reagen dan tidak larut dalam larutan asam.
5. Asam humat adalah bagian yang paling mudah diekstrak di antara komponen humus lainnya.
6. Mempunyai warna yang bervariasi mulai dari coklat pekat sampai abu-abu pekat.

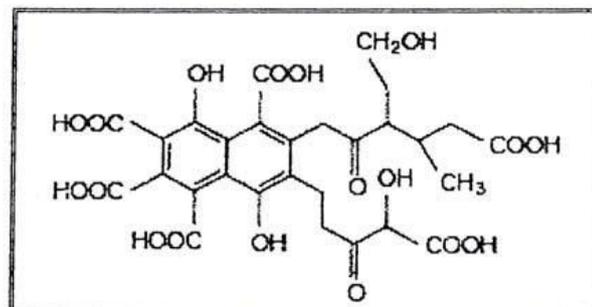
7. Asam humus merupakan senyawa organik yang sangat kompleks, yang secara umum memiliki ikatan aromatic yang panjang dan *nonbiodegradable* yang merupakan hasil oksidasi dari senyawa lignit (gugus fenolik).

2.3.2 *Fulvic Acid* (Asam Fulvat)

Asam Fulvat memiliki rantai polimer lebih pendek, mengandung unsur oksigen lebih banyak, dan dapat larut dalam semua rentang pH sehingga bersifat lebih reaktif. Asam fulvat dapat diekstraksi dengan basa kuat, gugus fungsional asam, larut juga dalam asam, mengandung gugus fungsional basa; aktif dalam reaksi kimia; BM 275-2110.

Asam fulvat berasal dari kata *fulvus* yang berarti kuning, warna dari asam fulvat adalah kuning terang hingga mendekati coklat. Asam fulvat merupakan senyawa asam organik alami yang berasal dari humus, larut dalam air, sering ditemukan dalam air permukaan dengan berat molekular yang rendah yaitu antara rentang 1000 hingga 10.000.

Asam ini larut dalam air pada berbagai kondisi pH dan sangat rentan terhadap serangan mikroba. Asam-asam fulvat mengandung atom oksigen dua kali lebih banyak dari pada asam humat, karena banyaknya gugus karboksil (-COOH) dan hidroksil (COH) sehingga secara kimia asam fulvat lebih reaktif dibandingkan senyawa-senyawa humus lainnya.



Gambar 2.3 Model struktur asam fulvat berdasarkan Buffle et al. (1977).

Beberapa sifat penting lain dari Asam Humat dan Asam Fulvat yang berhubungan dengan perannya dalam memperbaiki kondisi tanah dan pertumbuhan tanaman adalah Kapasitas Tukar Kation (Cation Exchange Capacity) yang tinggi, memiliki kemampuan mengikat air (Water Holding Capacity) yang besar, memiliki sifat adsorpsi, sebagai zat pengompleks (Chelating/Complexing Agent), dan kemampuan untuk mengikat (fiksasi) polutan dalam tanah.

2.3.3 Humin

Humin tidak terlarut dalam asam dan basa; BM terbesar; tidak aktif; warna paling gelap. Kompleks humin dianggap sebagai molekul paling besar dari senyawa humus karena rentang berat molekulnya mencapai 100.000 hingga 10.000.000, sedangkan sifat kimia dan fisika humin belum banyak diketahui. Karakteristik humin adalah berwarna coklat gelap, tidak larut dalam asam dan basa, dan sangat resisten akan serangan mikroba, tidak dapat diekstrak oleh asam maupun basa. Perbedaan antara asam humat, asam fulvat dan humin bisa dijelaskan melalui variasi berat molekul, keberadaan grup fungsional seperti karboksil dan fenolik dengan tingkat polimerisasi. Bahan organik tanah dan tanaman berada dalam bentuk koloid. Berdasarkan kemudahan berikatan dengan air, maka bahan organik dapat dibedakan atas hidrofobik (tidak suka air) dan hidrofilik (suka air). Koloid hidrofobik dapat diflokulasi, sedangkan koloid hidrofilik biasanya tidak. Koloid tanaman kebanyakan bersifat hidrofilik sehingga sulit untuk dikoagulasi secara konvensional.

2.4 Asam Humat

Asam humat (humid acid) adalah sebuah substansi yang memiliki struktur yang kompleks dengan berat molekul 1500. Secara praktis tidak larut (*insoluble*) atau mengendap dengan asam tetapi larut (*soluble*) dengan basa. Struktur kimia humid acid memiliki banyak gugus fungsional antara lain:

1. Gugus karboksil (-COOH) dan gugus phenol (-OH), keduanya memiliki muatan ion negatif sehingga mampu mengikat ion positif logam berat dan membentuk sebuah kompleks organo logam atau senyawa khelat (*chelate*).

2. Gugus kuinon yang mampu menangkap dan mengumpulkan energi sinar matahari dan merubahnya dalam bentuk tingkat energi yang lebih tinggi.

Sifat Asam Humat

Substansi asam humat, prekursor bahan bakar fosil tertentu, adalah komponen utama dari humus organik. Ini adalah substansi dalam warna coklat tua dan sebagai bagian dari humus sangat berpengaruh terhadap sifat kimia tanah dan meningkatkan kualitas. Hal itu juga ditemukan dalam batubara, gambut, air laut, sungai dan danau dataran tinggi dystrophic.

Nama Alternatif

Pada penutupan abad ke-18, asam humat sudah menjadi substansi tanah populer dengan dua nama lain seperti:

- Asam Fulvat
- Asam Humat

Kimia

Substansi humat merupakan campuran heterogen molekul kecil yang telah mengalami transformasi biologis dan telah membentuk struktur supra-molekul. Menyusun molekul asam humat dapat dipisahkan dengan penggunaan fraksinasi kimia. Bahan kimia ini memegang ikatan molekul bersama adalah ikatan hidrofobik lemah. Zat humat menunjukkan kedua sifat alifatik dan aromatik. Studi berikut telah mengungkapkan karakteristik zat kimia:

1. Pirolisis-FIMS
2. Pirolisis -GC/MS
3. Multidimensional NMR
4. Synchrotron berbasis Spektroskopi

Zat ini juga menunjukkan sifat pengkhelat karena mereka dapat chelate kation multivalent seperti Fe^2 , Mg^2 dan Ca^2 .

Peran ekologi

Substansi asam humat yang hadir dalam humus memberi kontribusi terhadap pertumbuhan tanaman. Penyerapan humus dalam bentuk larutan oleh tanaman pada gilirannya membantu dalam serapan larutan oksida besi. Juga, properti pengkhelet asam humat membantu dalam penyerapan ion lain yang mempekerjakan beberapa mekanisme yang berbeda.

Manfaat Asam Humat bagi Tanah

Asam humat yang terkandung dalam humat bermanfaat untuk meningkatkan kesuburan tanah. Peranan asam humat bagi tanah adalah kaitannya dengan perubahan sifat-sifat tanah, yaitu *sifat fisika, biologi, dan kimia tanah*.

1. Pengaruh Asam Humat pada Sifat Fisika Tanah

1. Asam humat mempunyai kemampuan arbsorsi air sekitar 80-90%. Sehingga pergerakan air secara vertikal (infiltrasi) semakin meningkat dibanding secara horisontal, berguna untuk mengurangi resiko erosi pada tanah. Selain itu juga meningkatkan kemampuan tanah menahan air.
2. Asam humat berperan sebagai granulator atau memperbaiki struktur tanah. Terjadi karena tanah mudah sekali membentuk kompleks dengan humid acid , terjadi karena meningkatnya populasi mikroorganisme tanah, diantaranya adalah jamur, cendawan dan bakteri. Karena asam humat digunakan sebagai penyusun tubuh dan sumber energinya. Cendawan tersebut mampu menyatukan butir tanah menjadi agregat. Sedangkan bakteri berfungsi sebagai semen yang menyatukan agregat, sementara jamur dapat meningkatkan fisik dari butir-butir prima. Hasilnya adalah tanah yang lebih gembur berstruktur remah dan relatif lebih ringan.
3. Meningkatkan aerasi tanah akibat dari bertambahnya pori tanah (porositas) akibat pembentukan agregat,. Udara yang terkandung dalam pori tanah tersebut umumnya didominasi oleh gas-gas O₂, N₂, dan CO₂. Hal ini penting bagi pernapasan (respirasi) mikro-organisme tanah dan akar tanaman.

4. Menggelapkan warna tanah menjadi semakin coklat kehitaman, sehingga meningkatkan penyerapan radiasi sinar matahari yang akan meningkatkan suhu tanah menjadi lebih hangat.

2. Pengaruh Asam Humat pada Sifat Kimia Tanah

1. Meningkatkan kapasitas tukar kation (KTK). Peningkatan tersebut menambah kemampuan tanah untuk menahan unsur-unsur hara atau nutrisi. Asam humat membentuk kompleks dengan unsur mikro sehingga melindungi unsur tersebut dari pencucian oleh air hujan. Unsur N,P, dan K diikat dalam bentuk organik atau dalam tubuh mikroorganisme sehingga dapat dipertahankan dan sewaktu-waktu dapat diserap oleh tanaman. Sehingga dapat meningkatkan efisiensi penggunaan pupuk kimia.
2. Asam humat mampu mengikat logam berat (membentuk senyawa khelate) kemudian mengendapkannya sehingga mengurangi keracunan tanah.
3. Meningkatkan pH tanah asam akibat penggunaan pupuk kimia yang terus menerus. Terutama tanah yang banyak mengandung aluminium. Karena asam humat mengikat Al sebagai senyawa kompleks yang sulit larut dalam air (*insoluble*) sehingga tidak dapat terhidrolisis
4. katan kompleks yang terjadi antara asam humat dengan Fe dan Al merupakanantisipasi terhadap ikatan yang terjadi antara unsur P (phosphorus) dengan Al dan Fe, sehingga unsur P dapat terserap secara maksimal oleh tanaman.

3. Pengaruh Asam Humat ada Sifat Biologi Tanah

1. Akibat pengaruh asam humat terhadap sifat fisika dan kimia tanah, sehingga menciptakan situasi tanah yang kondusif untuk menstimulasi perkembangan mikroorganisme tanah yang berfungsi dalam proses dekomposisi yang menghasilkan humus (*humification*).
2. Aktifitas mikroorganisme di atas tanah akan menghasilkan hormon-hormon pertumbuhan seperti auxin, sitokinin dan giberillin.

- Auxin berfungsi :
 1. Merangsang proses perkecambahan biji
 2. Memacu proses terbentuknya akar dan pertumbuhannya
 3. Merangsang pucuk tanaman dan akar yang tak mau berkembang menjadi mampu berkembang kembali.
- Sitokinin berfungsi :
 1. Memacu pembelahan dan pembesaran sel sehingga mampu memacu pertumbuhan
 2. Merangsang pembentukan tunas-tunas baru
 3. Mencegah kerusakan pada hasil panen, sehingga lebih awet.
- Giberilin berfungsi :
 1. Meningkatkan pembungaan dan pembuahan
 2. Meningkatkan prosentase jadinya bunga dan buah;
 3. Mengurangi kerontokan bunga dan buah ;
 4. Mendorong partenokarpi atau pembuahan tanpa proses penyerbukan.

Fungsi Asam Humat bagi Tanaman

Asam humat bermanfaat untuk merangsang pertumbuhan dan perkembangan tanaman. Terdapat dua proses penting yaitu:

1. Peningkatan energi sel tanaman dan sebagai hasilnya adalah intensifikasi proses pertukaran ion. Sehingga mempercepat pertumbuhan sistem akar dan membuat akar lebih panjang.
2. Peningkatan penetrabilitas (kemampuan penyerapan) membran sel tanaman. Memudahkan nutrisi untuk terserap ke dalam sel serta mempercepat proses pernapasan (respirasi) tanaman.

Pembentukan sistem akar yang kuat dan panjang memberikan efek yang baik tanaman. Daya serap dan jelajah akar semakin maksimal untuk mencari unsur hara dan nutrisi dalam tanah. Kemampuan sel tanaman dalam menyerap nutrisi semakin baik, sebagai akibat dari kapasitas tukar kation (KTK) asam

humat sangat tinggi (perlu diketahui bahwa penyerapan nutrisi oleh tanaman melalui mekanisme pertukaran ion).

Dengan keunggulan sifat-sifat yang dimiliki tersebut, Asam Humat dapat dipergunakan untuk meningkatkan produktivitas dan kualitas tanaman pada sektor pertanian, perkebunan, dan kehutanan; untuk meningkatkan kesuburan tanah dan memperbaiki sifat fisika-kimia pada lahan kritis; dan dapat mengurangi penggunaan pupuk anorganik sehingga dapat mengurangi dampak terhadap lingkungan dan menguntungkan secara ekonomi.

2.4.1 Manfaat Asam Humat pada Tanaman

1. Meningkatkan penyerapan nutrisi
2. Membantu dalam mengemburkan tanah
3. Memperbaiki struktur, pembentukan, respirasi dan pengembangan akar
4. Meningkatkan aktivitas mikroba
5. Meningkatkan perkecambahan biji
6. Meningkatkan hasil
7. Mengurangi endapan / residu pupuk
8. penunjang tanaman sehat
9. Meningkatkan pengikatan air
10. Meningkatkan aktivitas antioksidan
11. Merangsang enzim tanaman
12. Mencegah penyakit dan stres panas
13. Meningkatkan kesuburan tanah
14. Merangsang pertumbuhan tanaman oleh peningkatan produksi biomassa
15. Meningkatkan hasil dan meningkatkan kualitas tanaman
16. Merangsang enzim tanaman
17. Meningkatkan struktur tanah dan kapasitas memegang air
18. Meningkatkan dan merangsang mikroorganisme yang menguntungkan

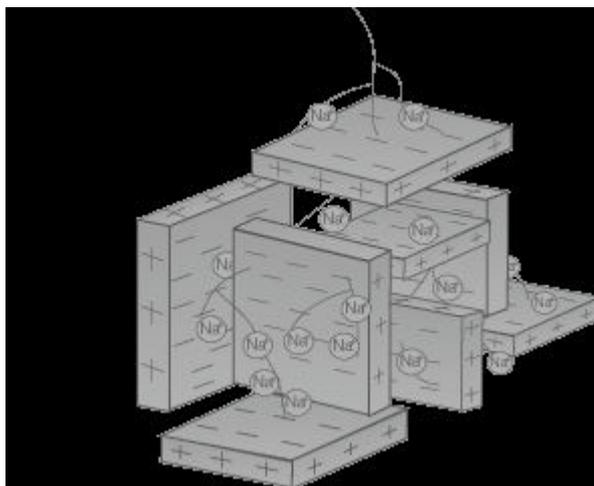
19. Meningkatkan Kapasitas Tukar Kation (KTK)
20. Meningkatkan efektivitas pupuk dan mengurangi zat gizi terutama pencucian nitrat
21. Bertindak sebagai khelat alami untuk mikro dalam tanah alkali dan meningkatkan ketersediaan untuk tanaman
22. Mempromosikan perkembangan akar
23. Meningkatkan permeabilitas membran sel di akar dan meningkatkan serapan hara
24. Mengurangi stres dengan kekeringan dan stres dengan penerapan perawatan tanaman
25. Meningkatkan perkecambahan benih dan meningkatkan
26. pengembangan radikula
27. Mengurangi residu herbisida dan zat beracun dalam tanah.

2.4.2 Cara Kerja Asam Humat

Asam humat memperbaiki pertumbuhan tanaman melalui: disegregasi liat, kemudahan penetrasi air, transfer unsur mikro, dan kelancaran pergerakan air.

1. Disegregasi Liat Secara normal

Liat tersusun dalam lempeng seperti ditunjukkan dalam Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Struktur Lempeng Liat.

Secara normal, liat tersusun dalam lempengan, tetapi direkat oleh muatan negatif yang ada dipermukaan lempengan tersebut. Garam (Na^+) berada dalam jumlah kecil. Tanah yang berkadar liat tinggi bisa menjadi sangat lekat dan padat yang dapat menghambat perakaran tanaman. Ini terjadi oleh kemungkinan berikut: Pertama, garam-garam tanah menetralkan muatan listrik negatif secara normal menyebabkan partikel liat melekat satu sama lain.

Pada keadaan garam berlebih, ia akan menetralkan muatan listrik negatif dipermukaan lempeng yang secara normal merekat lempeng satu dengan yang lain. Lempengan bergerak dalam ikatan bersama. Kedua, persentase liat dalam tanah begitu tinggi sehingga muatan positif pada kisi partikel liat bergabung dengan muatan negatif pada permukaan lempeng lainnya, menghasilkan ikatan struktur tiga dimensi.

Bila persentasi liat dalam tanah sangat tinggi, khususnya terdapat garam dalam jumlah berlebihan, muatan positif pada kisi partikel liat bergabung dengan muatan negatif pada permukaan lempeng lain membentuk struktur tiga dimensi.

2. Kemudahan Penetrasi Air

Asam Humat menyebabkan partikel liat tegak pada ujungnya, sehingga memudahkan penetrasi air. Hal ini terjadi melalui dua hal:

1. Mengeluarkan garam dan mendesaknya ke luar partikel liat. Muatan negatif yang muncul menyebabkan lempeng liat melekat satu sama lain, menghilangkan struktur tanah.
2. Gugus karbon pada molekul AH (gugus karboksil) berikatan dengan muatan positif pada kisi partikel.

Ketika asam humat masuk ke dalam lempeng liat yang kompak, ia mengeluarkan garam (ion $+$) dan mendesaknya ke luar partikel liat. Ini memunculkan kembali muatan negatif menyebabkan lempeng liat melekat satu sama lain. Aksi ini, disebut perlindungan aksi koloidal, kehilangan tanah, memungkinkan pergerakan akar lebih mudah. Pengaruh asam humat terhadap liat tanah lebih jelas dengan waktu. Pada tanah berliat berat, mungkin dibutuhkan waktu enam bulan atau lebih untuk dapat dilihat adanya perbaikan kerapatan

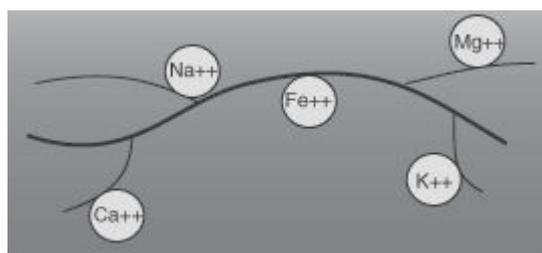
tanah. Untuk lebih cepat, bisa dengan memberikan Larutan Probio yang akan berdampak lebih besar pada masa depan produksi tanaman.

3. Transfer Unsur Mikro

Asam humat dapat mengikat ion positif pada suatu kondisi dan melepaskannya bila kondisi berubah. Ia mengikat ion-ion tergantung pada ketersediaan ion berbeda yang menukar tempat ion yang dilepas. Ion positif disebut kation dan kemampuan mengikat dan pelepasan disebut kapasitas tukar kation. Asam humat memegang kation-kation sehingga dapat diserap akar tanaman, membantu pertukaran unsur mikro dan mentransfer ke sistem sirkulasi tanaman.

4. Penghematan Air:

Asam humat memperlambat penguapan air dari tanah. Ini khususnya penting pada tanah di mana tidak mengandung liat atau kadarnya rendah, di area setengah kering, dan pada tanah pasir tanpa kemampuan memegang air. Pada keadaan ada air, serapan kation oleh asam humat secara ionisasi setempat dan bergerak pada jarak pendek dengan tapak oksidasi asam humat. Ini melepaskan kembali sebagian ion positif terikat melalui kekuatan. Penghematan air oleh AH diilustrasikan dalam Gambar 2.7.



Gambar 2.5. Ion positif lebih mudah diserap oleh akar tanaman.

Asam humat memegang kation-kation pada tempat di mana akar mudah mengambilnya, memperbaiki transfer unsur mikro ke sistem sirkulasi tanaman. Karena air adalah molekul dipolar dan listrik netral, bagian ujung molekul oksigen terdapat ikatan ion yang hilang. Hidrogen (muatan positif) berikatan dengan bagian ujung molekul air yang netral, dan sebagai hasilnya, meningkatkan ujung hidrogen bermuatan positif yang berkekuatan atraktif. Ujung oksigen (muatan

negatif) berikatan dengan ujung hidrogen pada bagian lain molekul air dan hal ini berlanjut sampai kekuatan atraktif molekul air berhamburan.

5. Stimulasi Mikroorganisme

Asam humat menjadi sumber fosfat dan karbon, menstimulasi populasi mikroorganisme. Ia juga memberi tempat bagi koloni mikroflora. Bakteri mengekskresi enzim bertindak sebagai katalisator, melepas Ca dan P serta Fe dan dalam bentuk ikatan senyawa tidak tersedia menjadi tersedia. Ion Ca, Fe, dan P ditangkap oleh AH menyebabkan ion tersebut kurang tersedia bagi bakteri. Bakteri lebih lanjut menekskresikan enzim, menyebabkan ion Ca, Fe, dan P hingga AH dan bakteri tercukupi. Melalui cara yang sama, unsur mikro juga dikonversi menjadi bentuk lebih mudah digunakan oleh tanaman.

2.5 Kalium Hidroksida (KOH)

Kalium hidroksida merupakan senyawa anorganik dengan rumus KOH. Nama umum adalah garam abu api. Seperti sodium hidroksida (NaOH), KOH adalah basa kuat prototipikal. KOH memiliki banyak kegunaan pada industri. Kebanyakan aplikasi memanfaatkan kereaktifannya terhadap asam dan sifat korosif tersebut. Pada tahun 2005, diperkirakan 700.000 hingga 800.000 ton yang diproduksi. KOH digunakan sebagai prekursor untuk sabun yang paling lembut dan cair serta berbagai kalium yang mengandung bahan kimia.

Dalam bidang pertanian, kalium hidroksida digunakan untuk memperbaiki pH tanah asam. Senyawa ini juga dapat digunakan sebagai fungisid atau juga herbisida. Kalium hidroksida adalah salah satu bahan kimia industri utama yang digunakan sebagai basa dalam berbagai proses kimia, termasuk:

- a. agen penyabusaan yang digunakan untuk pembuatan kertas
- b. Pengangkat minyak pada sabun cair
- c. bahan bantu perumusan untuk makanan
- d. agen penjaga pH
- e. resin-resin polietilen
- f. pengolahan tekstil
- g. katalis untuk tindak-reaksi seperti produksi biodiesel .

Senyawa jenis ini juga digunakan untuk beberapa pembersih gigi palsu , deterjen beserta bahan-bahan pencuci parit atau pipa.

Umumnya KOH digunakan untuk baterai alkali yang menggunakan larutan KOH sebagai elektrolit . Jadi, kalium hidroksida membantu memasok listrik untuk senter , detektor asap , dan barang-barang yang menggunakan baterai. PH KOH berdasarkan kertas pH adalah 13,5.

Kalium hidroksida dapat ditemukan dalam bentuk murni dengan mereaksikan natrium hidroksida dengan kalium murni. Kalium hidroksida biasanya dijual dalam bentuk butir berwarna putih yang akan menjadi kekuningan di udara karena KOH bersifat higroskopis. Akibatnya, KOH biasanya mengandung berbagai jumlah air (dan juga karbonat). Reaksi dalam air sangat eksotermik, yang berarti proses mengeluarkan panas yang signifikan. Bahkan pada suhu tinggi, KOH padat tidak mudah dehidrasi.

2.6 Asam Klorida (HCl)

Asam klorida adalah larutan akuatik dari gas hidrogen klorida (HCl). Ia adalah asam kuat dan merupakan komponen utama dalam asam lambung. Senyawa ini juga digunakan secara luas dalam industri. Asam klorida harus ditangani dengan keselamatan yang tepat karena merupakan cairan yang sangat korosif.

Asam klorida menjadi zat yang sangat penting dan sering digunakan dalam awal sejarahnya. Ia ditemukan oleh alkimiawan Persia Abu Musa Jabir bin Hayyan sekitar tahun 800. Senyawa ini digunakan sepanjang abad pertengahan oleh alkimiawan dalam pencariannya mencari batu filsuf, dan kemudian digunakan juga oleh ilmuwan Eropa termasuk Glauber, Priestley, and Davy dalam rangka membangun pengetahuan kimia modern.

Sejak Revolusi Industri, senyawa ini menjadi sangat penting dan digunakan untuk berbagai tujuan, meliputi sebagai pereaksi dalam produksi massal senyawa kimia organik seperti vinil klorida untuk plastik PVC dan MDI/TDI untuk poliureatana. Kegunaan kecil lainnya meliputi penggunaan dalam pembersih rumah,

produksi gelatin, aditif makanan, dan pengolahan kulit. Sekitar 20 juta ton gas HCl diproduksi setiap tahun.

2.7 Gravimetri

Gravimetri dalam ilmu kimia merupakan salah satu metode kimia analitik untuk menentukan kuantitas suatu zat atau komponen yang telah diketahui dengan cara mengukur berat komponen dalam keadaan murni setelah melalui proses pemisahan. Analisis gravimetri melibatkan proses isolasi dan pengukuran berat suatu unsur atau senyawa tertentu. Metode gravimetri memakan waktu yang cukup lama, adanya pengotor pada konstituen dapat diuji dan bila perlu faktor-faktor koreksi dapat digunakan (Khopkar, 1990).

Gravimetri dapat digunakan dalam analisis kadar air. Kadar air bahan bisa ditentukan dengan cara gravimetri evolusi langsung ataupun tidak langsung. Bila yang diukur ialah fase padatan dan kemudian fase gas dihitung berdasarkan padatan tersebut maka disebut gravimetri evolusi tidak langsung. Untuk penentuan kadar air suatu kristal dalam senyawa hidrat, dapat dilakukan dengan memanaskan senyawa dimaksud pada suhu 110–130 °C. Berkurangnya berat sebelum pemanasan menjadi berat sesudah pemanasan merupakan berat air kristalnya (Darusman, 2001).

2.8 Kemurnian

Kemurnian adalah ukuran banyaknya zat pengotor yang terdapat dalam suatu materi/bahan. Zat pengotor ini dapat berasal dari proses pembuatannya atau terbawa dari lingkungannya dimana materi/bahan tersebut berasal. Misalnya, debu, potongan kertas/kayu, minyak dan pengotor-pengotor lain yang dapat terbawa dalam suatu produk selama proses pembuatannya didalam pabrik.

Ukuran kemurnian adalah sesuatu yang relatif dimana nilainya sangat bergantung dari cara-cara/metode yang digunakan untuk mendeteksi adanya zat pengotor tersebut. Jadi tidak ada suatu materi/bahan yang murni secara mutlak yang ada adalah nilai yang negatif terhadap hasil uji yang tertentu, artinya suatu

materi/bahan setelah dilakukan pengujian dengan cara tertentu ternyata tidak memberikan adanya hasil.

Kriteria yang biasa digunakan untuk menyatakan kemurnian suatu materi/bahan diantaranya ialah:

Sifat-sifat fisika misalnya

1. Titik leleh, titik didih, titik beku.
2. Kerapatan (massa jenis).
3. Indeks refraksi (diukur pada suhu tertentu dan panjang gelombang tertentu).
4. Spektrum absorpsi (daerah ultra violet, sinar tampak, infra merah, gelombang mikro).
5. Daya hantar listrik spesifik (biasanya digunakan untuk menyatakan adanya pengotor air, garam, asam/basa organik dan anorganik yang terdapat dalam suatu materi non-elektrolit).
6. Rotasi optik (pemutaran bidang polarisasi cahaya).
7. Spektrum massa.
8. Analisis perbandingan, misalnya kadar karbon, nitrogen, hidrogen, abu dan lain-lainnya
9. Test kimia untuk jenis pengotor tertentu, misalnya kadar peroksida, air, asam, basa dan lainnya.
10. Test fisik untuk jenis pengotor tertentu, misalnya :
 - a. Spektroskopi Emisi Nyala / Absorpsi atom, untuk mendeteksi adanya pengotor ion-ion logam
 - b. Kromatografi (cair, gas, kertas, lapis tipis, penukar ion, gel).
 - c. Resonansi spin elektron, untuk mendeteksi adanya radikal bebas.
 - d. Spektroskopi sinar X
 - e. Fluorometri
11. Metode elektro kimia (elektro gravimetri, elektro forensis, polarografi dan lainnya)
12. Metode kimia inti.

Adanya perbedaan metode analisis yang digunakan akan memberikan hasil yang berbeda pula, sebab setiap metode analisis mempunyai sensitifitas dan batas deteksi yang berbeda. Sehingga dalam menyatakan hasil suatu pengujian perlu dicantumkan pula metode analisis yang digunakan. Bahkan bila perlu kondisi lingkungan waktu melakukan pengujian juga dicantumkan misalnya, temperatur, tekanan udara, kelembaban, panjang gelombang cahaya yang digunakan dan lain-lainnya.