

ESTERIFIKASI ASAM HUMAT GAMBUT KALIMANTAN TENGAH SEBAGAI ADSORBEN *METHYLENE BLUE*

Elfrida R Simanjuntak, Rasidah, Lilis Rosmainar*

Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Palangka Raya

Jl. Yos Sudarso, Palangka, Kec. Jekan Raya, Palangka Raya 74874, Kalimantan Tengah, Indonesia

** rasidah@mipa.upr.ac.id*

Abstrak

Esterifikasi asam humat gambut Kalimantan Tengah sebagai adsorben methylene blue telah berhasil dilakukan dengan mereaksikan etanol dan katalis asam H₂SO₄. Proses pemisahan produk esterifikasi asam humat gambut Kalimantan Tengah dilakukan dengan metode ekstraksi pelarut menggunakan variasi perbandingan pelarut kloroform : air (1:1, 1:2, 1:4, 0:1). Dari hasil ekstraksi diperoleh bahwa ekstraksi pelarut menggunakan kloroform : air 1:1 memberikan rendemen 99,86% (pH 5), 1:2 99,33 % (pH 7), 1:4 91,74% (pH 5), 0:1 99,47 (pH 7), asam humat 98,28% (pH%). Hasil karakterisasi asam humat esterifikasi menggunakan FTIR menunjukkan adanya serapan karakteristik gugus C=O dari -COOR pada daerah pita serapan 1089 cm⁻¹ (1:1), 1100 cm⁻¹ (1:2), 1104 cm⁻¹ (1:4), 1059 cm⁻¹ (0:1) yang mengindikasikan keberhasilan proses esterifikasi asam humat. Uji adsorpsi methylene blue dengan asam humat teresterifikasi dilakukan dengan variasi pH 1, 3, 5 dan 7. Hasil adsorpsi optimum diperoleh menggunakan rasio pelarut ekstraksi kloroform : air (1:1) dengan persen penyisihan 99,86% dan kapasitas adsorpsi maksimum sebesar 454,54 mg/g pada pH 5. Adsorpsi methylene blue menggunakan adsorben asam humat teresterifikasi terjadi secara fisisorpsi dengan nilai konstanta kesetimbangan sebesar 0,3666 L/mg yang mengikuti pola isoterm adsorpsi Langmuir mengasumsikan bahwa adsorpsi terjadi secara monolayer dimana hanya terdapat satu lapisan molekul pada permukaan adsorben yang diserap.

Kata Kunci: *Asam Humat, methylene blue, adsorpsi, isoterm adsorpsi, esterifikasi*

I. PENDAHULUAN

Bahan pewarna di industri tekstil umumnya merupakan pewarna sintetik, DOI: <http://dx.doi.org/10.12962/j25493736.v7i2.16251>

terdapat dua jenis gugus yang berperan penting dalam suatu molekul pewarna sintetik, yaitu kromofor dan auksokrom, pada zat

warna *methylene blue* gugus Kromofor berperan dalam menghasilkan warna, sedangkan keberadaan gugus auksokrom memberi sifat terhadap molekul pewarna yang mampu larut di dalam air dan meningkatkan afinitas molekul pewarna terhadap serat pada kain. Gugus kromofor yang penting untuk menghasilkan warna adalah gugus azo (-N=N-), vinil (-C=C-), nitro (-NO₂), dan karbonil (-C=O-) sedangkan auksokrom yaitu -NH₂, -COOH, -SO₃H dan OH (Haryono et al., 2018), limbah dari pewarna tekstil seperti *methylene blue* yang mengandung senyawa azo sulit untuk terurai dengan proses biologi dan butuh waktu yang lama, pada senyawa azo ikatan ganda (rangkap) harus dipecah agar dapat menguraikan pencemaran lingkungan yang ditimbulkan dari industri tekstil (J A R & Priyadi, 2019).

Methylene blue (C₁₆H₈N₃SCl) merupakan senyawa kimia aromatik heterosiklik. Senyawa ini banyak digunakan pada bidang biologi dan kimia. Pada suhu ruangan senyawa ini berbentuk padatan, tidak berbau, berbentuk bubuk warna hijau tua yang akan menghasilkan larutan warna biru tua bila dilarutkan dalam air, panjang molekul 13,82 Å atau 14,47 Å, *methylene blue* memiliki pKa 3,8, netral pada pH 3,8 dan bermuatan positif diatas 3,8 (Bayomie et al., 2020). *Methylene blue* larut di dalam metanol, 2-propanol, air, etanol, aseton, dan etil asetat. *Methylene blue*

mempunyai λ_{\max} 663nm, sangat larut di dalam air sehingga membentuk larutan yang stabil pada suhu kamar (Khan et al., 2022). Umumnya, limbah *methylene blue* berbahaya jika terkena pada tubuh seperti, mata terbakar yang dapat menyebabkan cedera permanen, muntah, mual, masalah pernapasan, dan methemoglobinemia (Ullah et al., 2022). *Methylene blue* mempunyai berat molekul 319,85 g mol⁻¹ dengan rumus molekul C₁₆H₁₈N₃ClS dan memiliki λ_{\max} 663 nm dengan titik lebur 105°C serta mempunyai daya larut dalam air sebesar $4,36 \times 10^4$ mg/L-1 (Khan et al., 2022; Husnul Khuluk, 2016). Konsentrasi *methylene blue* untuk nilai ambang batas yang diperbolehkan dalam perairan sekitar 5 – 10 mg/L-1 (Rizki et al., 2019).

Dampak negatif *methylene blue* dapat dicegah atau dikurangi dengan berbagai metode. Beberapa cara pengolahan limbah cair tekstil secara konvensional telah banyak dikembangkan oleh para peneliti antara lain klorinasi, ozonisasi, biodegradasi (Naimah et al., 2014), secara elektrokimia yang memanfaatkan elektroda kombinasi polivinil klorida dan karbon (C-PVC), dan fotokatalitik (Baunsele & Missa, 2020). Beberapa kelemahan dari metode tersebut antara lain biaya operasional tinggi dan relatif sulit diterapkan di Indonesia. Sedangkan metode lain yang cukup efektif dalam mengurangi

limbah *methylene blue* adalah dengan metode adsorpsi. Adsorpsi *methylene blue* dapat dilakukan menggunakan berbagai jenis adsorben seperti kitosan, kitin, cangkang telur, limbah daun teh, kulit pisang, dan selulosa alang – alang (Baunsele & Missa, 2020). Adsorpsi biasanya terjadi pada padatan yang kaya akan gugus fungsi seperti OH, -NH, -SH, dan -COOH (Nurlina et al., 2018).

Salah satu material ramah lingkungan yang mempunyai kapasitas adsorpsi besar, murah, dan ketersediaanya tinggi adalah asam humat (Ngatijo et al., 2021). Asam humat merupakan salah satu makromolekul alami yang mempunyai gugus fungsi seperti -COOH, -OH, fenolat atau alkoholat, serta gugus keton. Makromolekul asam humat adalah bagian dari senyawa humat berasal dari sisa penguraian tanaman dan hewan yang bertahun – tahun lamanya terpendam di tanah gambut serta mempunyai massa molekul dan struktur warna kuning kehitaman. Keberadaan asam humat masih sangat melimpah di alam terkhusus di Indonesia yang mempunyai luas lahan gambut terbesar diantara negara tropis lainnya sekitar 21 juta hektar tersebar diberbagai wilayah Sumatera, Kalimantan, dan Papua (Koesnarpadi et al., 2021). Asam humat mengandung gugus -OH fenolat, -COOH yang terikat pada cincin aromatik dan kuinon yang dijematani oleh nitrogen dan oksigen, asam humat juga merupakan fraksi

yang tidak larut dibawah pH 3, akan tetapi larut pada pH yang lebih tinggi (Rahmayanti et al., 2019). Senyawa humat menjadi pilihan yang menjanjikan sebagai adsorben karena selain murah dan efektif, senyawa humat juga mudah didapat terutama untuk daerah dengan lahan gambut yang luas (Nurlina et al., 2018).

Melihat gugus fungsional utama asam humat, maka dalam penelitian ini asam humat dapat dimodifikasi melalui reaksi esterifikasi dimana reaksi perubahan gugus fungsi -COOH pada asam humat dengan suatu alkohol dalam berbagai perlakuan optimasi baik komposisi reagen, katalis, waktu yang dibutuhkan selama sintesis maupun temperature terhadap pengaplikasian pada limbah zat warna *methylene blue*.

LITERATUR MENGENAI PENELITIAN SEBELUMNYA

Dewasa ini berbagai penelitian yang menggunakan asam humat telah banyak dilakukan, salah satunya dijadikan sebagai adsorben teresterifikasi untuk logam seperti K^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , dan lain – lain. Hal ini didasari oleh karakteristik asam humat yang mempunyai situs aktif dalam senyawanya seperti atom O pada OH dan -COOH, serta atom N (Muhali et al., 2009). Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa asam humat teresterifikasi dapat meningkatkan kapasitas

adsorpsi, menurut penelitian yang dilakukan Prasasti et al., (2019) mengenai adsorpsi dan reduksi Au (III) pada asam humat teresterifikasi menunjukkan bahwa asam humat mengandung gugus fungsi –COOH dan OH sehingga dapat digunakan sebagai adsorben untuk logam dan senyawa organik, kapasitas adsorpsi yang dihasilkan sebesar 652 mg/g.

II. METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilaksanakan selama 2 bulan di Laboratorium Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA), Universitas Palangka Raya, Kota Palangka Raya, Provinsi Kalimantan Tengah dengan fasilitas persediaan alat sampai ke bahan yang digunakan.

2.1 Bahan

Adapun bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu tanah gambut Kalimantan Tengah yang diambil dari Jl. Raflesia IV A No. 11 D, Petuk Katimpun, Kec. Jekan Raya, Palangka Raya, Kalimantan Tengah, 73211, NaOH p.a, etanol 98%, HCl 37%, H₂SO₄ 97%, Aquadest, kloroform dan *methylene blue* 5000 ppm.

2.2 Alat

Adapun alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas kimia, saringan 100 mesh, *centrifuge*, *magnetic stirrer*, oven, seperangkat alat mantel heat, pte 0,222 mm, instrumen FTIR (*Fourier Transform Infra*

Red), XRD (*X-Ray Diffraction*), dan Spektrofotometri UV-Vis Shimadzu-1700.

2.3 Prosedur penelitian

2.3.1 Isolasi Asam Humat

Penelitian ini direkomendasikan IHSS (*International Humic Substance Society*), tanah gambut dikeringkan pada suhu kamar, dibersihkan dari ranting/akar kemudian dihaluskan dengan ayakan berukuran 100 mesh. Sebanyak 25 gram serbuk tanah gambut dan ditambahkan NaOH 0,1 M dalam 500 mL dan didiamkan selama 24 jam. Padatan dan filtrat dipisahkan dengan sentrifuge 2000 rpm selama 20 menit. Filtrat diendapkan dengan HCl 6 M sebanyak 7,7 ml hingga pH 2, kemudian disentrifuge selama 20 menit dan dicuci kembali dengan HCl 0,01 M sebanyak 125 mL dan disentrifuge kembali selama 15 menit. Lalu dibilas dengan aquades dan disentrifuge kembali selama 15 menit. endapan yang diperoleh dikarakterisasi dengan FTIR dan XRD.

2.3.2 Pembuatan Asam Humat Teresterifikasi

Sebanyak 5 gram AH murni direfluks pada suhu 65°C dan 80°C selama 5 jam dengan etanol 250 mL dan 20 mL H₂SO₄. Ambil filtrat dan ekstraksi dengan perbandingan ekstraksi antara air : kloroform (1:4, 1:2, 1:1, 1:0). Fraksi kloroform disaring dan

dikeringkan di oven dengan suhu 40°C selama 2 jam, selanjutnya AH-ester dikarakterisasi dengan FTIR. Ulangi kegiatan hingga diperoleh jumlah yang cukup untuk prosedur pengujian selanjutnya.

2.3.3 Uji Kestabilan AH-Ester

Sebanyak 0,01 gram AH-ester dimasukkan kedalam larutan 10 mL dengan pH 1, 3, 5, dan 7 diaduk selama 24 jam. Kemudian disaring dan di uji serapannya menggunakan spektrofotometri UV-Vis.

2.3.4 Pembuatan Kurva Standar Methylene Blue

Pembuatan larutan standar *methylene blue* dibuat dengan konsentrasi 4, 8, 12, 16, dan 20 ppm dibuat dari larutan induk 100 ppm yang dilarutkan dalam 100 mL aquades.

2.3.5 Penentuan pH Optimum

Tambahkan sebanyak 0,01 gram AH-ester dicampur dengan 10 mL larutan *methylene blue* pada konsentrasi yang sama dengan pH yang telah diatur menjadi pH 1, 3, 5, dan 7. Kemudian diaduk selama 24 jam pada suhu kamar dan saring menggunakan kertas whatman-42. Lakukan kegiatan tersebut sebanyak 2 kali atau lebih sampai diperoleh keterulangan yang tinggi. Proses adsorpsi dilakukan secara *batch* dengan pencampuran antara adsorben dengan adsorbat. Analisis proses adsorpsi umumnya digunakan yaitu penentuan pH optimum, massa adsorben yang

digunakan, dan konsentrasi optimum. Penentuan konsentrasi optimum dilakukan dengan menggunakan penentuan isoterm adsorpsi, kemudian dilakukan perhitungan dan pembuatan kurva pada dua model isoterm yaitu Freundlich dan Langmuir (Muhajjalin et al., 2021).

Persamaan isoterm Freundlich :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (1)$$

Persamaan isoterm Langmuir :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KL \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2)$$

Penentuan kapasitas adsorpsi :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_t)}{w} \times V \quad (3)$$

Keterangan :

- Ce : Konsentrasi larutan (mg/L)
- qe : Kapasitas adsorpsi (mg/g)
- KL : Konstanta kesetimbangan adsorpsi
- qm : Kapasitas adsorpsi optimum
- Ci : Konsentrasi awal
- Ct : Konsentrasi akhir setelah proses adsorpsi
- V : Volume larutan yang digunakan pada proses adsorpsi
- M : Massa adsorben yang digunakan pada proses adsorpsi
- Kf : Konstanta isoterm Freundlich
- 1/n : intensitas adsorpsi

2.3.6 Pengaruh Konsentrasi Methylene Blue

Sebanyak 0,01 gram AH-ester ditambahkan kedalam 10 mL larutan *methylene blue* dengan konsentrasi 90, 100, 125, 150, dan 175 ppm pada kondisi pH dan waktu adsorpsi maksimum. Lakukan pengulangan sebanyak 2

kali atau lebih sampai diperoleh keterulangan yang tinggi.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

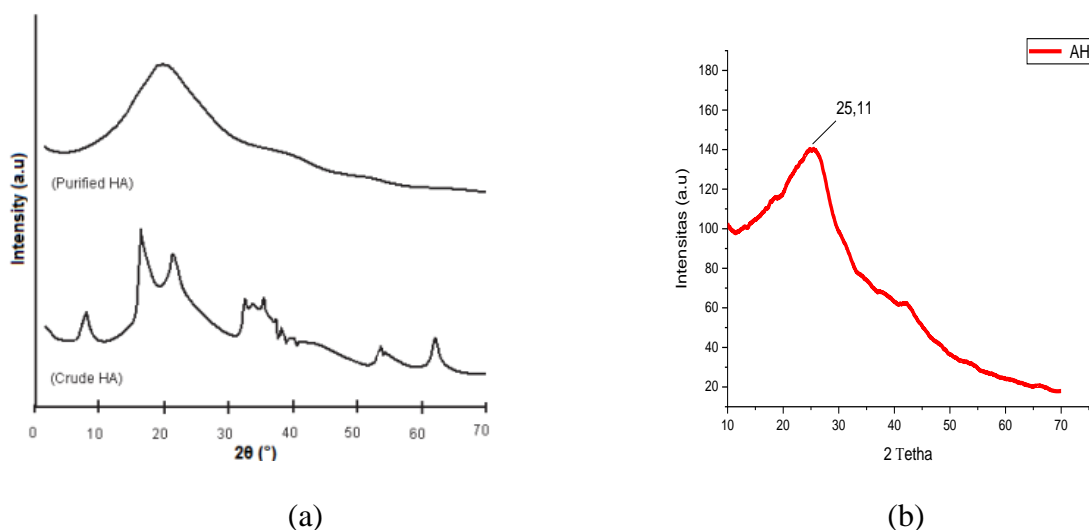
3.1 Isolasi Asam Humat Gambut

Kalimantan Tengah

Asam humat hasil isolasi 25 gram gambut Kalimantan Tengah dengan perendaman NaOH 0,1 M dalam 500 mL selama 24 jam dan pencucian sebanyak dua kali menggunakan larutan HCl 6 M sebanyak 7,7

mL serta HCL 0,1 M dalam 125 mL hingga pH 2 kemudian di sentrifuge selama 15 menit selanjutnya dikeringkan pada suhu 60°C selama 4 jam untuk menghilangkan kadar airnya. Hasil isolasi asam humat diperoleh rendemen ± 6-7 gram dengan memiliki warna hitam kecoklatan.

Hasil dari *X-ray diffraction* (XRD) asam humat gambut Kalimantan Tengah disajikan pada **Gambar 1**. Difraktogram XRD asam humat bertujuan untuk mengetahui struktur kristal asam humat yang telah diisolasi.



Gambar 1. Difraktogram sinar-X pada asam humat (a) Pemurnian asam humat (Sudiono et al., 2017), (b) asam humat Kalimantan Tengah tanpa pemurnian

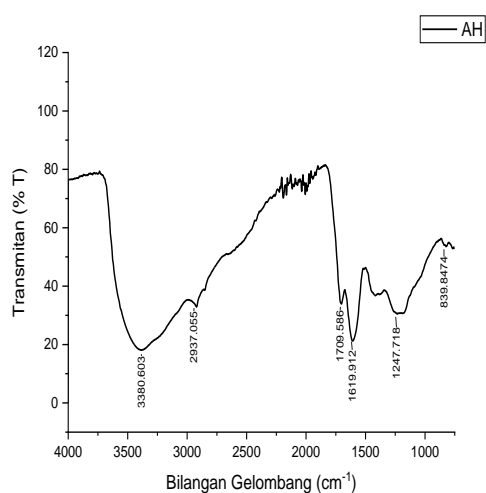
Analisis XRD asam humat yang telah diisolasi menunjukkan kristal yang berbentuk amorf dimana hasil ini menunjukkan tidak ada nilai intensitas yang teramati dari 2θ pada rentang 0°- 70° (Koesnarpadi et al., 2021). Pada Gambar 1 (a) merupakan asam humat

pemurnian menggunakan larutan HF 0.2 M, terlihat sebelum pemurnian asam humat, terdapat pengotor anorganik seperti SiO₂ dalam bentuk mineral kuarsa (2θ = 21.73°), Fe₂O₃ (2θ = 30 - 40° dan 53.87°), serta besi aluminium (FeAl 2θ = 62.56°) (Sudiono et al.,

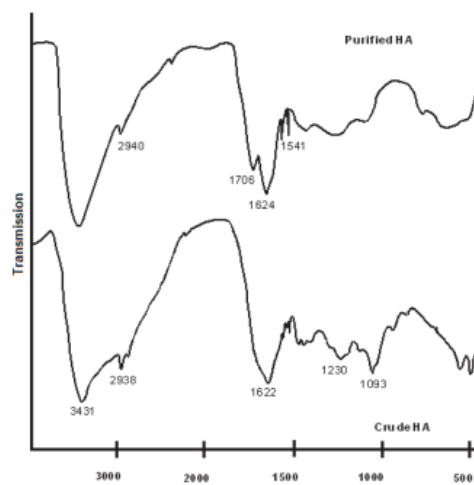
2017). Gambar 1 (b) merupakan asam humat gambut Kalimantan Tengah tanpa pemurnian menunjukkan tidak ada pengotor yang teramati pada pola XRD. Perbandingan kedua hasil ini dapat disimpulkan bahwa asam humat gambut Kalimantan Tengah tanpa pemurnian sudah menunjukkan hasil yang baik.

Analisis gugus fungsi atau spektrum IR asam humat yang telah diisolasi dari gambut Kalimantan Tengah dapat dilihat pada Gambar 2 (a) dan Tabel 1. Menunjukkan beberapa serapan karakteristik spektra dimana pada puncak 3380 cm^{-1} memperlihatkan serapan melebar dari gugus vibrasi ulur -OH

dan -NH amina atau amida, puncak lainnya juga teramati di puncak 2937 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur C-H . pada panjang gelombang 1709 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur -C=O dari gugus fungsi -COOH , pita serapan yang teramati juga terdapat pada puncak 1619 cm^{-1} di identifikasikan sebagai vibrasi ulur dari gugus -N-H atau gugus C=C aromatik dan ikatan H dari C=O keton. Panjang gelombang 1247 cm^{-1} merupakan gugus vibrasi tekuk -OH dari -COOH dan vibrasi ulur -C-O dari -COOH , gugus -C-O dan -OH berasal dari ester, eter dan fenol asam humat gambut.



a.



b.

Gambar 2 a) FTIR asam humat gambut Kalimantan Tengah; b) asam humat mentah sebelum pemurnian dan asam humat pemurnian (Sudiono et al., 2017)

Berdasarkan Gambar 2 (b) merupakan spectra FTIR asam humat mentah dengan asam humat setelah pemurnian. Hasil pita serapan yang sama teramati pada 3430 ,

dan 1622 cm^{-1} . Spektra puncak serapan 3430 cm^{-1} sesuai dengan vibrasi dari gugus O-H pada -COOH serta gugus -OH alkohol dan fenolat. Puncak serapan 2940 cm^{-1} merupakan

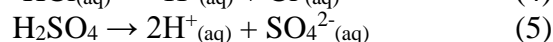
vibrasi dari C-H dan pita serapan 1622 cm^{-1} menunjukkan vibrasi C-O dalam $-\text{COO}^-$ (Sudiono et al., 2017; Nurmasari et al., 2013). Hasil interpretasi data dari spektra FTIR sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Mohadi et al., (2008) dan Nurmasari et al., (2013), dapat disimpulkan bahwa hasil isolasi asam humat dari gambut Kalimantan Tengah yang dimanfaatkan sebagai salah satu material esterifikasi pada penelitian ini, mempunyai gugus fungsional $-\text{COOH}$ dan $-\text{OH}$ ditandai dengan pita serapan pada asam karboksilat berupa vibrasi ulur $-\text{OH}$ dari $-\text{COOH}$ dari bilangan gelombang 3380 cm^{-1} pada asam humat.

3.2 Adsorben Asam Humat Teresterifikasi

Pada penelitian ini, pelarut yang digunakan untuk esterifikasi adalah etanol, etanol merupakan salah satu turunan dari senyawa hidroksil atau gugus $-\text{OH}$ dengan rumus kimia $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Pada proses ini terjadi penggantian gugus $-\text{OH}$ dari asam karboksilat dengan gugus alkoksi atau alkil dari etanol, katalis asam yang digunakan terhadap proses esterifikasi yaitu asam sulfat pekat (H_2SO_4). Selain berfungsi sebagai katalis, H_2SO_4 juga dapat berfungsi sebagai penarik air dikarenakan reaksi esterifikasi merupakan reaksi yang bersifat setimbang dan dapat menghasilkan produk samping yaitu air. Air yang tercampur dengan H_2SO_4 mampu

meningkatkan nilai titik didih dimana suhu reaksi nantinya akan meningkat (Jaya et al., 2019).

Proses esterifikasi dapat dilakukan dengan mereaksikan asam dengan alkohol dimana fungsi asam kuat sebagai katalisator yang bertujuan untuk mencapai keseimbangan. Tujuan katalis asam kuat digunakan yaitu sebagai penarik air ketika proses esterifikasi berlangsung (Susanti et al., 2021), biasanya katalis asam kuat yang dimanfaatkan pada proses esterifikasi adalah asam sulfat (H_2SO_4) atau asam klorida (HCl). Penggunaan katalis asam tidak berpengaruh pada titik keseimbangannya akan tetapi hanya kecepatan esterifikasinya yang ditingkatkan (Setyawardhani & Wahyuningsih., 2005). Menurut Jaya et al., (2019) katalis H_2SO_4 lebih banyak digunakan sebagai katalisator daripada HCl , dimana konsentrasi ion H^+ dari katalis H_2SO_4 lebih besar dibandingkan dengan katalis HCl . Jumlah ion H^+ dapat diketahui dengan mengalikan konsentrasi dengan koefisien ion H^+ berdasarkan reaksi ionisasi antara HCl dengan H_2SO_4 .



Semakin banyak jumlah ion H^+ maka ion konsentrasi ion H^+ akan semakin besar serta tingkat keasamannya meningkat. Berdasarkan mekanisme reaksi H_2SO_4 memiliki tingkat

keasaman yang lebih tinggi dibandingkan dengan HCl.

Perbandingan pelarut ekstraksi terhadap asam humat teresterifikasi dapat dilihat pada Gambar 3 yang merupakan gambar perbandingan rasio pelarut ekstraksi asam

humat teresterifikasi menunjukkan empat perbandingan antara kloroform dengan air. Perbandingan 1:1. Perbandingan 1:2. Serta perbandingan 1:4 dan Perbandingan 0:1.



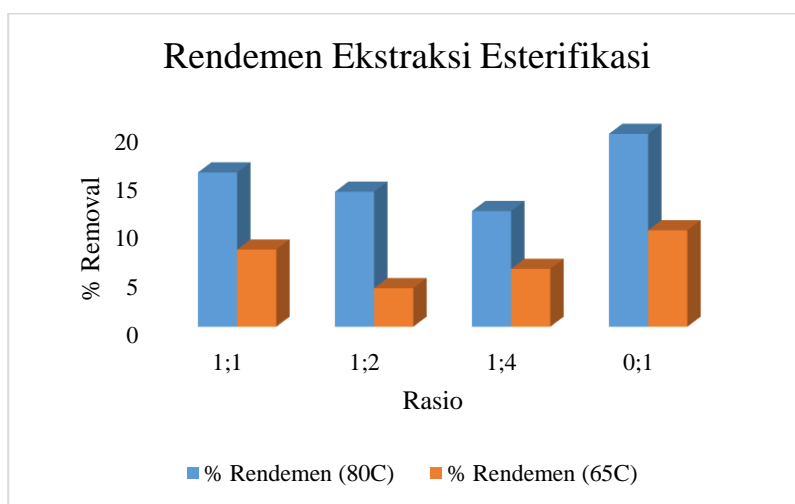
Gambar 1. Asam humat teresterifikasi dengan perbandingan rasio pelarut ekstraksi a) 1:1; b) 1:2; c) 1:4; d) 0:1

Tabel 1. Tabel perbandingan rasio pelarut ekstraksi asam humat teresterifikasi

No	Pelarut	Perbandingan	Perubahan fisik
1	Kloroform : Air	1:1	Coklat Pucat
2	Kloroform : Air	1:2	Coklat terang
3	Kloroform : Air	1:4	Coklat tua
4	Kloroform : Air	0:1	Coklat muda

Berdasarkan prinsip *like dissolves like*, suatu pelarut akan cenderung melarutkan senyawa yang mempunyai tingkat kepolaran yang sama. Pelarut polar akan melarutkan senyawa polar dan pelarut non-polar akan melarutkan senyawa non-polar (Purwanto et al., 2014). Tujuan dilakukan ekstraksi pelarut organik berbeda dengan kepolarannya adalah untuk

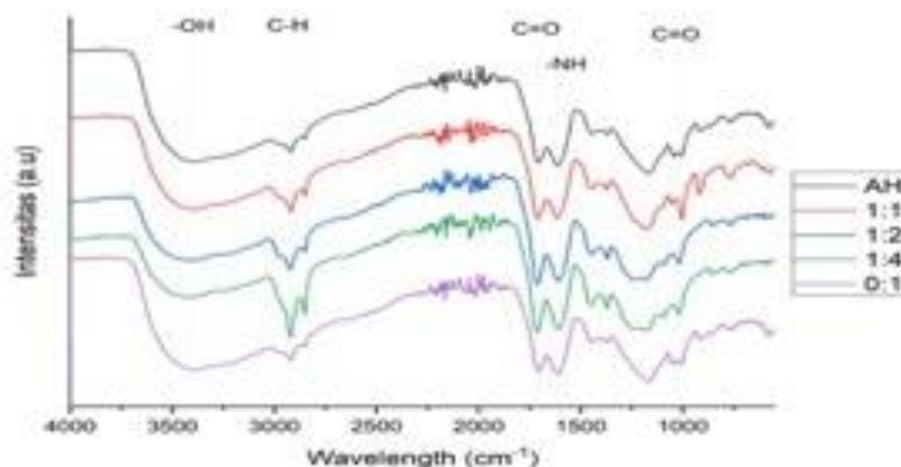
mendapatkan ekstrak asam humat teresterifikasi yang mengandung komponen kimia yang berbeda secara optimum. Berdasarkan perhitungan rendemen yang diperoleh asam humat teresterifikasi dengan perbandingan rasio pelarut dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 2. Hasil rendemen ekstraksi asam humat teresterifikasi berdasarkan rasio perbandingan pelarut

Perbedaan rasio perbandingan antara kloroform dengan air dapat mempengaruhi hasil rendemen asam humat teresterifikasi jika dilihat dari Gambar 4 pada suhu 65°C dan 80°C. Pelarut hasil rendemen asam humat teresterifikasi menghasilkan 1:1 (16%), 1:2 (14%), 1:4 (12%), dan 0:1 (20%) pada suhu 80°C dan hasil rendemen asam humat teresterifikasi menunjukkan 1:1 (8%), 1:2 (4%), 1:4 (6%), dan 0:1 (10%). Dari keempat perbandingan hasil rasio pelarut ekstraksi dengan suhu 65°C dan 80°C yang digunakan,

asam humat teresterifikasi mempunyai tekstur warna dan hasil persen rendemen yang berbeda. Hal ini menunjukkan perbandingan pelarut antara kloroform dengan air pada saat ekstraksi berpengaruh terhadap perubahan fisik dan hasil persen rendemen asam humat teresterifikasi yang dihasilkan, untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat didalam asam humat teresterifikasi dilanjutkan dengan dilakukannya analisis FTIR.



Gambar 3. FTIR asam humat teresterifikasi dengan perbandingan rasio pelarut ekstraksi AH, 1:1, 1:2, 1:4, 0:1

Hasil FTIR asam humat teresterifikasi dapat dilihat pada Gambar 5 dengan rasio perbandingan pelarut ekstraksi. Bilangan gelombang Asam humat setelah proses esterifikasi berada pada 3429 cm^{-1} yang mengalami perubahan gugus fungsi -OH sebelum esterifikasi sebesar 3380 cm^{-1} , hal ini kemungkinan disebabkan ikatan hidrogen antar molekul mengalami perubahan yang signifikan. Serapan lainnya yang terjadi disetiap perbandingan pelarut ekstraksi 1:1, 1:2, 1:4, 0:1 dan asam humat teramat pada puncak serapan $2933; 2936; 2932; 2933; 2937\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur C-H, pergeseran pada serapan ini tidak berubah terlalu jauh. Asam humat teresterifikasi adalah gugus C=O dari -COOR , pada setiap perbandingan menunjukkan dipanjang

gelombang bergeser ke $1723; 1724; 1722; 1721\text{ cm}^{-1}$ dari asam humat sebelum modifikasi 1709 cm^{-1} yang merupakan dari serapan gugus C=O dari -COOH . Panjang gelombang yang teramat juga terdapat pada puncak $1623; 1620; 1620; 1624; \text{ dan } 1619\text{ cm}^{-1}$ diidentifikasi sebagai vibrasi ulur -NH dari C=C aromatik atau ikatan H dari C=O keton, pembentukan gugus C=O juga teramat pada panjang gelombang $1089; 1100; 1104; 1059\text{ cm}^{-1}$ pada setiap perlakuan rasio pelarut ekstraksi. Hasil interpretasi data pada pita serapan ini, asam humat sebelum dimodifikasi pada panjang gelombang 1000 cm^{-1} tidak ada gugus C=O yang terbentuk. FTIR asam humat teresterifikasi (Gambar 5).

Tabel 2. Gugus fungsi asam humat dan asam humat teresterifikasi pada rasio perbandingan pelarut ekstraksi.

No	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)					Gugus Fungsi
	1:1	1:2	1:4	0:1	AH	
1	3429	3429	3429	3429	3380	Vibrasi ulur –OH
2	2933	2936	2932	2933	2937	Vibrasi ulur C-H
3	1723	1724	1722	1721	1709	Vibrasi tekuk C=O
4	1623	1620	1620	1624	1619	Vibrasi ulur –NH
5	1089	1100	1104	1059	-	Vibrasi tekuk C=O

3.3 Penentuan pH Optimum Adsorpsi

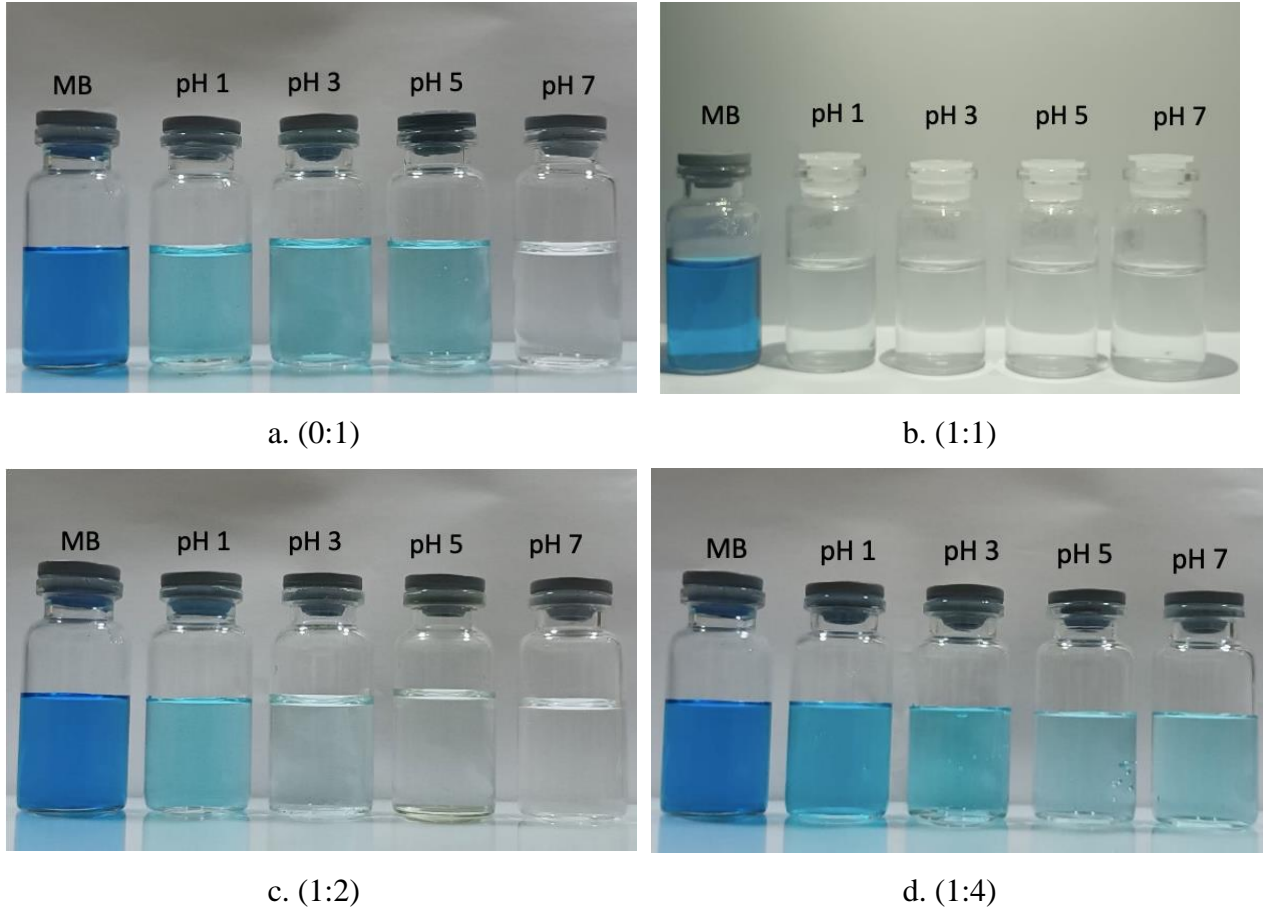
Penentuan pH (Potensial Hidrogen) mempunyai peran penting terhadap kemampuan adsorpsi seperti mempengaruhi kelarutan ion, kondisi pH juga berpengaruh pada proses adsorpsi (Nurafriyanti et al., 2017). Pada penelitian ini, penentuan pH optimum terhadap larutan *methylene blue* 50 ppm dengan perbandingan variasi pH 1, 3, 5, dan 7 menggunakan asam humat teresterifikasi sebanyak 0,01 mg dari beberapa perbandingan rasio pelarut ekstraksi.

Gambar 6 merupakan penentuan pH optimum adsorben asam humat teresterifikasi pada rasio pelarut ekstraksi dengan variasi 1, 3, 5, 7 terhadap *methylene blue*. *Methylene blue* konsentrasi 50 ppm teramati setimbang pada 24 jam, pengamatan perubahan warna dilakukan dengan waktu 0, 12 dan 24 jam. Hasil pengamatan variasi pH pada 12 jam pertama menunjukkan perbandingan rasio pelarut kloroform:air (0:1) berada pada pH 7

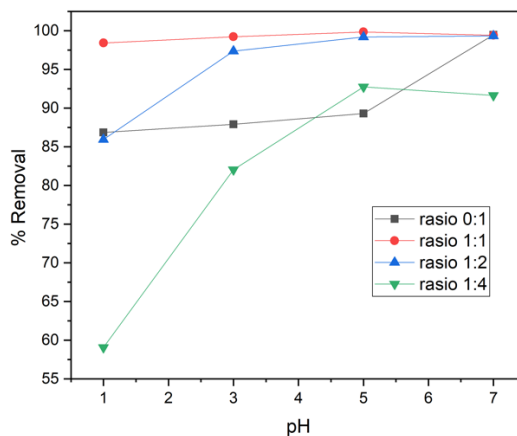
yang mengalami perubahan warna yang signifikan. Variasi pH pada rasio pelarut kloroform:air (1:1) teramati pada pH 5, variasi pH dengan rasio pelarut kloroform:air (1:2) berada di pH 7, dan variasi rasio pelarut ekstraksi kloroform:air (1:4) menunjukkan perubahan 12 jam pertama di pH 5. Berdasarkan hasil pengamatan yang telah dilakukan variasi pH yang akan dilanjutkan terhadap pengujian waktu interaksi dan konsentrasi yaitu rasio 1:1 pada pH 5 dengan % removal (99,71%). Adsorpsi *methylene blue* terbaik terjadi di pH asam dimana terjadinya kesetimbangan antara zat warna dengan ion hidroksil di dalam larutan sehingga zat warna mampu menangkap ion hidroksil yang ditambahkan. (Riwayati et al., 2019). Pada pH asam adsorben akan mengalami protonasi (penambahan ion H⁺) sehingga situs aktif menjadi tidak bermuatan dan *methylene blue* yang bermuatan positif tidak teradsorpsi secara maksimal. Apabila

seiring naiknya pH adsorben akan mengalami deprotonasi dan situs aktif akan bermuatan

negatif sehingga adsorpsi terjadi secara maksimal (Ngatijo et al., 2021).



Gambar 6. Penentuan pH optimum asam humat teresterifikasi dengan variasi 1, 3, 5, 7 terhadap adsorpsi *methylene blue* selama 24 jam

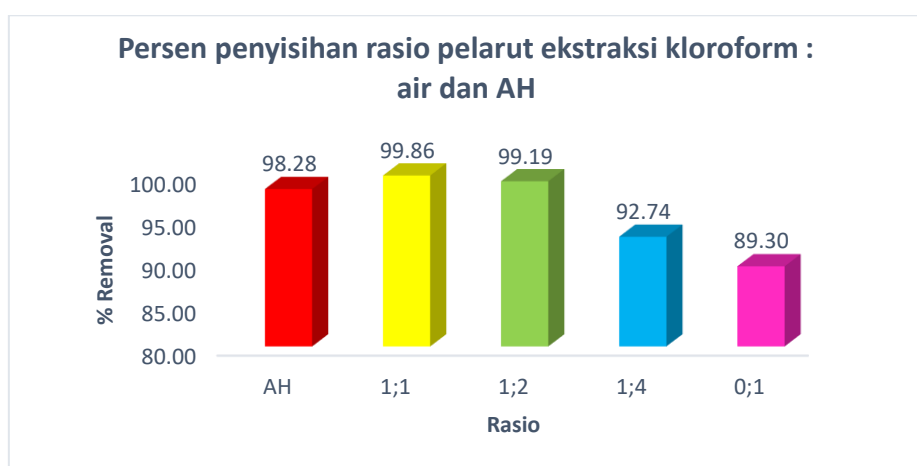


Gambar 7. Diagram rasio perbandingan pelarut ekstraksi AH teresterifikasi terhadap *methylene blue*

Perbandingan rasio pelarut ekstraksi sampel asam humat teresterifikasi yang diperoleh selanjutnya dilakukan pengujian terhadap *methylene blue* dengan konsentrasi 50 ppm guna mengetahui efektifitas absorbansi pada *methylene blue* menggunakan spektrofotometri UV-Vis. Hasil perbandingan keempat rasio pelarut ekstraksi antara kloroform dengan air dapat dilihat pada Gambar 7.

penentuan pH dilakukan pada empat perbandingan rasio diantaranya perbandingan 0:1, 1:1, 1:2, dan 1:4 sebanyak 0,01 gram di dalam 10 mL *methylene blue* dengan konsentrasi 50 ppm dan waktu setimbangan selama 24 jam. Gambar 7 menunjukkan variasi pH pada setiap perbandingan yang telah diuji menggunakan spektrofotometri UV-Vis, adapun perbandingan pelarut ekstraksi antara kloroform:air (0:1) menunjukkan pH optimum berada pada pH 7

(99,47%). Perbandingan pelarut kloroform:air (1:1) pH optimumnya berada di pH 5 (99,86%), sedangkan pH optimum perbandingan pelarut ekstraksi antara kloroform:air (1:2) terdapat pada pH 7 (99,33%), serta pH optimum menggunakan pelarut ekstraksi kloroform:air (1:4) teramati pada pH 5 (91,74%). Kondisi pH optimum dilihat dengan nilai persentase adsorpsi tertinggi, hasil ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi dipengaruhi oleh kondisi pH asam yang teradsorpsi menggunakan adsorben semakin besar (Kuntari et al., 2017). Nilai adsorbansi *methylene blue* terbaik dari keempat perbandingan rasio ekstraksi pelarut antara kloroform dan air ditunjukkan pada pH 7 (0:1), 5 (1:1), 7 (1:2) dan 5 (1:4). Penentuan pH optimum dari keempat perbandingan rasio pelarut diambil pada pH 5. Hal ini didasarkan dari nilai persen penyisihan terbaik pada 1:1 pH 5.



Gambar 8. Penentuan pH optimum asam humat teresterifikasi terhadap *methylene blue* dengan spektrofotometri UV-Vis pada pH 5

Pada Gambar 8 merupakan diagram rasio perbandingan pelarut ekstraksi asam humat teresterifikasi terhadap *methylene blue* dengan konsentrasi 50 ppm dan 0,01 gram asam humat teresterifikasi pH 5, keempat perbandingan menunjukkan nilai absorbansi yang berbeda jika dihitung menggunakan perhitungan persentase penyisihan adsorpsi menggunakan rumus (Riwayati et al., 2019):

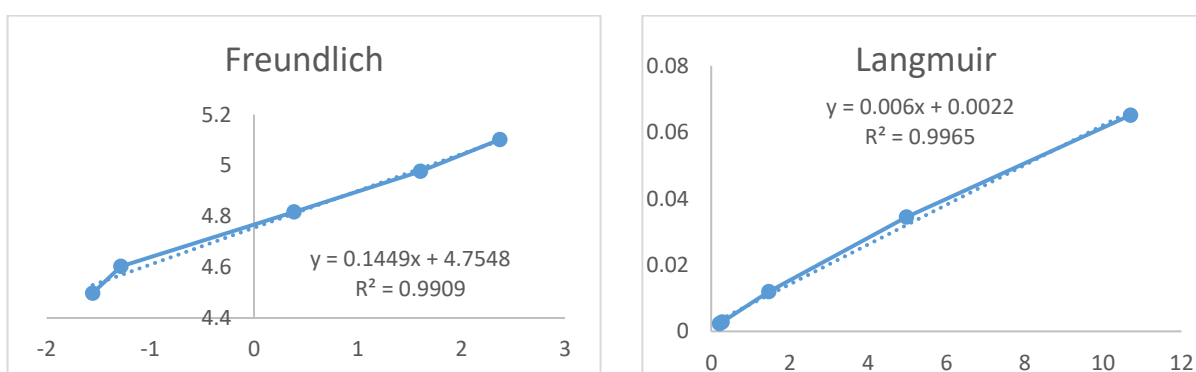
$$\% = \frac{C_o - C_a}{C_o} \times 100\% \quad (6)$$

Keterangan :
 % = Persentase adsorpsi
 C_o = Konsentrasi awal larutan (mg/L)
 C_a = Konsentrasi akhir larutan (mg/L)

Persen removal terhadap *methylene blue* konsentrasi 50 ppm pH 5 dengan rasio kloroform dengan air 0:1 sebesar 89,30%. Perbandingan 1:1 menghasilkan persen removal 99,86%, perbandingan 1:2 menunjukkan persen removal 99,19%, serta perbandingan 1:4 mempunyai persen removal 92,74% dan asam humat sebesar 98,28%.

3.4 Penentuan Isoterm Adsorpsi *Methylene Blue*

Penentuan konsentrasi suatu analit dapat ditentukan dengan penentuan kurva kalibrasi, yaitu dengan membuat beberapa larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya (Huda & Yulitaningtyas, 2018). Deret larutan standar yang digunakan pada penentuan konsentrasi *methylene blue* adalah 4, 8, 12, 16, dan 20 ppm diukur nilai absorbansinya pada panjang gelombang 665 nm. Kurva kalibrasi standar *methylene blue* antara absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi. Artinya semakin besar konsentrasi larutan standar semakin besar pula determinasi (R²) adalah 0.9968, hal ini menandakan nilai koefisien determinasi yang diperoleh baik adalah mendekati 1 (Huda & Yulitaningtyas, 2018). Nilai koefisien determinasi menunjukkan nilai kelayakan penggunaan grafik dalam pengujian.



Gambar 9. Grafik isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich *methylene blue* oleh asam humat teresterifikasi

Perlakuan variasi konsentrasi pada penelitian ini bertujuan untuk memperoleh informasi dari variasi konsentrasi yang dibutuhkan dalam mencapai penyerapan optimum pada zat warna *methylene blue* (Dwijayanti et al., 2020). Hasil kapasitas adsorpsi *methylene*

blue dengan variasi konsentrasi dapat diperoleh dari perhitungan hasil jumlah *methylene blue* terserap dengan model isoterm adsorpsi Freundlich dan Langmuir. Pengukuran larutan *methylene blue* dilakukan pada panjang gelombang 664 nm.

Tabel 3. Persamaan isoterm adsorpsi *methylene blue* menggunakan asam humat teresterifikasi

Sampel	Langmuir			Freundlich		
	KL	qm (mg/g)	R ²	Kf (mg/g)	N	R ²
AH teresterifikasi	0,366	454,544	0,9965	116,152	6,901	0,9909

Berdasarkan dari persamaan grafik diatas dapat diketahui bahwa adsorpsi *methylene blue* menggunakan asam humat teresterifikasi mengikuti pola isoterm adsorpsi Langmuir dengan kapasitas adsorpsi sebesar 454,545 mg/g dan nilai kesetimbangan (KL) 0,366 L/mg. Model isoterm Langmuir mengasumsikan bahwa adsorpsi terjadi secara monolayer dimana terdapat hanya satu lapisan molekul pada permukaan adsorben yang diserap. Nilai kesetimbangan Langmuir juga dapat menentukan mekanisme energi adsorpsi secara kimia dan fisika dengan menggunakan persamaan energi bebas gibbs (ΔG) : $-RT \ln K$. Hasil perhitungan energi bebas gibbs sebesar 2,487 kJ.mol⁻¹.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan diperoleh kesimpulan adalah sebagai berikut:

- Isolasi asam humat dan asam humat teresterifikasi dianalisis dengan karakterisasi FTIR, menunjukkan beberapa puncak pita serapan yang teramati pada 3380 cm⁻¹ dan 3429 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur gugus –OH, vibrasi –CH berada pada pita serapan 2937 cm⁻¹, 2933 cm⁻¹, 2936⁻¹, 2932 cm⁻¹, 2933 cm⁻¹. Teramati juga pada pita serapan 1709 cm⁻¹, 1723 cm⁻¹, 1724 cm⁻¹, 1722 cm⁻¹, 1721 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi tekuk dari gugus C=O, selanjutnya teramati pada puncak 1619 cm⁻¹, 1623 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹, 1624 cm⁻¹ adalah vibrasi ulur –NH. Pita serapan FTIR asam humat teresterifikasi juga menunjukkan munculnya puncak baru pada daerah pita serapan 1089 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹, 1104 cm⁻¹, dan 1059 cm⁻¹. Hasil

- analisis XRD isolasi asam humat tanpa pemurnan sudah menunjukkan hasil yang baik dimana tidak ada pengotor yang teramati pada analisis XRD.
- b. Pengaruh pelarut ekstraksi air dengan kloroform terhadap efisiensi adsorpsi persen penyisihan asam humat teresterifikasi dengan suhu antara 65°C dan 80°C menghasilkan total rendemen yang berbeda. Persen rendemen 65°C adalah 8% (1:1), 4% (1:2), 6% (1:4), dan 10% (0:1), sedangkan suhu 80°C menghasilkan persen rendemen 16% (1:1), 14% (1:2), 12% (1:4), dan 20% (0:1). Persen penyisihan terbaik yang diperoleh pada adsorpsi *methylene blue* menggunakan adsorben asam humat teresterifikasi teramati pada perbandingan rasio pelarut ekstraksi antara kloroform dan air adalah 1:1 pada suhu 80°C menghasilkan persen penyisihan 99,86%.
- c. Adsorpsi *methylene blue* menggunakan asam humat teresterifikasi mengikuti isoterm model persamaan Langmuir dengan kapasitas adsorpsi sebesar 454,545 mg/g dan konstanta kesetimbangan adsorpsi (KL) adalah 0.3666 L/mg
- VIS Spectrophotometry. *Mettler-Toledo International, September 2015*, 4–14.
- Astuti, W. (2018). Adsorpsi Menggunakan Material Berbasis Lignoselulosa. In *Unnes Press*.
- Baunsele, A. B., & Missa, H. (2020). Kajian Kinetika Adsorpsi Metilen Biru Menggunakan Adsorben Sabut Kelapa. *Akta Kimia Indonesia*, 5(2), 76.
- Bayomie, O. S., Kandeel, H., Shoeib, T., Yang, H., Youssef, N., & El-Sayed, M. M. H. (2020). Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. *Scientific Reports*, 10(1).
- Belinda, P. (2011). Buku Esterifikasi. *UNIVERSITAS INDONESIA*.
- Dwijayanti, U., Gunawan, G., Setyo Widodo, D., Haris, A., Suyati, L., & Ariadi Lusiana, R. (2020). Adsorpsi Methylene Blue (Mb) Menggunakan Abu Layang Batubara Teraktivasi Larutan NaOH. *Analit: Analytical and Environmental Chemistry*, 5(01), 01–14.
- Farida Hanum, Rikardo Jgst Gultom, & Maradona Simanjuntak. (2017). Adsorpsi Zat Warna Metilen Biru Dengan Karbon Aktif Dari Kulit Durian Menggunakan Koh Dan Naoh Sebagai Aktivator. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 6(1), 49–55.
- Hadayani, L. W., Riwayati, I., Ratnani, R. D.,

DAFTAR PUSTAKA

A. De Caro, C., & Claudia, H. (2015). UV /

DOI: <http://dx.doi.org/10.12962/j25493736.v7i2.16251>

- Tengah, J. M., & Semarang, S. (2015). Adsorpsi Pewarna Metilen Biru Menggunakan Senyawa Xanthat Pulpa Kopi. *Momentum*, 11(1), 19–23.
- Harni, M. R., Iryani, A., & Affandi, H. (2015). Pemanfaatan Serbuk Gergaji Kayu Jati (*Tectona Grandis L . F .*) Sebagai Adsorben Logam Timbal (*Pb*). April 2017.
- Haryono, H., Faizal D, M., Liamita N, C., & Rostika, A. (2018). Pengolahan Limbah Zat Warna Tekstil Terdispersi dengan Metode Elektroflotasi. *EduChemia (Jurnal Kimia Dan Pendidikan)*, 3(1), 94.
- Huda, T., & Yulitaningtyas, T. K. (2018). Kajian Adsorpsi Methylene Blue Menggunakan Selulosa dari Alang - Alang. *Indonesian Journal of Chemical Analysis*, 01, 09–19.
- Husnul Khuluk, R. (2016). Karbon Aktif Dari Tempurung Kelapa (*Cocous nucifera L .*) Sebagai Adsorben Zat Warna Metilen Blue. *Skripsi*, 11, 1–66.
- Irdhawati, I., Andini, A., & Arsa, M. (2016). Daya Serap Kulit Kacang Tanah Teraktivasi Asam Basa Dalam Menyerap Ion Fosfat Secara Bath Dengan Metode Bath. *Jurnal Kimia Riset*, 1(1), 52.
- Isnaini, Y. N., Purwonugroho, D., Tjahjanto, R. T., Kimia, J., Matematika, F., Alam, P., Brawijaya, U., & Malang, J. V. (2015). Adsorpsi Kadmium (*II*) Menggunakan Biomassa *Azolla Microphylla* Diesterifikasi Dengan Asam Sitrat : Kajian Pengaruh Konsentrasi Asam Sitrat Dan Temperatur Esterifikasi Logam kadmium (*Cd*). *Kimia Student Journal*, 1(II), 697–703.
- J A R, N. R., & Priyadi, A. R. (2019). Penurunan Kadar Cod Dan Warna Limbah Industri Tekstil Dengan Metode Elektro-Fenton. *Jurnal Envirotek*, 11(2), 14–23.
- Jasper, E. E., Ajibola, V. O., & Onwuka, J. C. (2020). Nonlinear regression analysis of the sorption of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions onto an agro-waste derived activated carbon. *Applied Water Science*, 10(6), 1–11.
- Jaya, J. M., Hunga, A. Y. M., Nikmah, S. S., & Susanti, M. M. (2019). Sintesis Senyawa Etil Laurat Menggunakan Variasi Volume Katalis Asam Sulfat Pekat. *Jurnal Labora Medika*, 3(1), 1–9.
- Juari Santosa, S., Rosalia Dewi, S., Siswanta, D., & Sri Kunarti, E. (2014). Esterification of Humin and its Effect on the Removal of $AuCl_4^-$ from Aqueous Solution. *Journal of Ion Exchange*, 25(4), 151–154.

- Kamble, S. K., & Sunita, S. (2020). *Trends in Drug Delivery A Review: Various Adsorbent Carriers used for Enhancing Dissolution Profile*. July, 5–9.
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. In *Water (Switzerland)* (Vol. 14, Issue 2). MDPI.
- Koesnarpadi, S., Santosa, S. J., Siswanta, D., & Rusdiarso, B. (2021). Ekstraksi , Pemurnian, Dan Karakterisasi Asam Humat Dari Tanah Gambut Samarinda. *Prosiding Seminar Nasional Kimia 2021*, 166–172.
- Latupeirissa, J., Tanasale, M. F. J. D. P., & Musa, S. H. (2018). Kinetika Adsorpsi Zat Warna Metilen Biru Oleh Karbon Aktif Dari Kulit Kemiri (*Aleurites moluccana* (L) Willd). *Indo. J. Chem. Res.*, 6(1), 12–21.
- Mohadi, R., Hidayati, N., Santosa, S. J., & Narsito. (2008). Karakterisasi Asam Humat Dari Gambut Indralaya Ogan Ilir Sumatera Selatan. In *Jurnal Penelitian Sains* (Vol. 11, Issue 1, pp. 411–420).
- Muhajjaln, R. G., Agawijaya, I., Santoso, B., & Suryadi, J. (2021). Perbandingan Efektivitas Ampas Teh Hitam dan Ampas Teh Hijau sebagai Adsorben Ion Logam Cr (VI). *Fullerene Journal of Chemistry*, 6(2), 101–109.
- Muhali, Siswanta, D., & Hermanto, D. (2009). Sintesis Amida Derivatif Dari Asam Humat Dan Aplikasinya Sebagai Ionofor Pada Elektroda Selektif Ion Ni²⁺ Berbasis Membran Cair. *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan Dan Penerapan MIPA, Sintesis Amida Derivatif*, 304–310.. Kim muhali(304 - 310).pdf
- Ngatijo, N., Gusmaini, N., Bemis, R., & Basuki, R. (2021). Adsorpsi Methylene Blue pada Nanopartikel Magnetit tersalut Asam Humat: Kajian Isoterm dan Kinetika. *CHEESA: Chemical Engineering Research Articles*, 4(1), 51.
- Noorhidayah, R., Musthafa, M. B., & Sisno. (2021). Spektroskopi Fourier Transform Infrared (FTIR) Asam Humat dari Kompos Kotoran Ayam dengan Biodekomposer Berbeda. *Jurnal Ilmu Tanah Dan Lingkungan*, 23(1), 38–43.
- Nurafriyanti, N., Prihatini, N. S., & Syauqiah, I. (2017). Pengaruh Variasi Ph Dan Berat Adsorben Dalam Pengurangan Konsentrasi Cr Total Pada Limbah Artifisial Menggunakan Adsorben Ampas Daun Teh. *Jukung (Jurnal Teknik Lingkungan)*, 3(1), 56–65.
- Nurlina, N., Syahbanu, I., Tamnasi, M. T.,

- Nabela, C., & Furnata, M. D. (2018). Ekstraksi Dan Penentuan Gugus Fungsi Asam Humat Dari Pupuk Kotoran Sapi. *Indonesian Journal of Pure and Applied Chemistry*, 1(1), 30.
- Pasaribu, A. A., & Rustamaji, D. H. (2012). Kinetika Reaksi Esterifikasi Asam Lemak Bebas Dari Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) Menjadi Metil Ester. *Prosiding Seminar Nasional Sains Matematika Ilmu Pengetahuan*.
- Pathiranage, A. L., Osborne, M., Liyana Pathiranage, A., Martin, L. J., & Meaker, K. (2018). Esterification, Purification and Identification of Cinnamic Acid Esters Esterification, Purification and Identification of Cinnamic Acid Esters View project Esterification, Purification and Identification of Cinnamic Acid Esters. *Journal of Laboratory Chemical Education*, 6(5), 156–158.
- Prasasti, D., Santosa, S. J., & Sudiono, S. (2019). *Evaluation of the Adsorption and Reduction of Au(III) on Esterified Humic Acid*. 18(Iii), 22–29.
- Rahmawati, A. (2011). Isolasi Dan Karakterisasi Asam Humat Dari Tanah Gambut. *Jurnal PHENOMENON*, 2(1).
- Rahmayanti, M., Yunita, E., & Prandini, M. N. (2019). Isolasi Asam Humat dari Tanah Gambut Sumatera dan Kalimantan dan Analisis Kandungan Gugus Fungsionalnya. *Integrated Lab Journal*, 07(02), 132–139.
- Riwayati, I., Fikriyyah, N., & Suwardiyono, S. (2019). Adsorpsi Zat Warna Methylene Blue Menggunakan Abu Alang-Alang (*Imperata Cylindrica*) Teraktivasi Asam Sulfat. *Jurnal Inovasi Teknik Kimia*, 4(2).
- Rizki, A., Syahputra, E., Pandia, S., & Halimatuddahlia. (2019). Pengaruh Waktu Kontak dan Massa Adsorben Biji Asam Jawa (*Tamarindus indica*) dengan Aktivator H₃PO₄ terhadap Kapasitas Adsorpsi Zat Warna Methylene Blue. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 8(2), 54–60.
- Setyawardhani, D., & Wahyuningsih, S. (2005). Kinetika Reaksi Esterifikasi Asam Formiat Dengan Etanol Pada Variasi Suhu Dan Konsentrasi Katalis. *Ekulilibrium*, 4(2), 64–70.
- Sudiono, S., Yuniarti, M., Siswanta, D., Kunarti, E. S., Triyono, & Santosa, S. J. (2017). The role of carboxyl and hydroxyl groups of humic acid in removing AuCl₄⁻ from aqueous solution. *Indonesian Journal of Chemistry*, 17(1), 95–104.
- Susanti, M. M., Liana, N. A., D3, P., Politeknik, F., & Mangunwijaya, K. (2021). Effect of Variation of Concentration Catalysis of Sulfic Acid

- Development on The Degree of Methyl Esterification Laurat. In *IJMS-Indonesian Journal On Medical Science* (Vol. 8, Issue 2).
- Ullah, A., Zahoor, M., Din, W. U., Muhammad, M., Khan, F. A., Sohail, A., Ullah, R., Ali, E. A., & Murthy, H. C. A. (2022). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Black Tea Wastes: Used as Efficient Adsorbent. In *Adsorption Science and Technology* (Vol. 2022). Hindawi Limited.
- Wahyu, L., Setyaningsih, N., Rizkiyaningrum, U. M., & Andi, R. (2017). Pengaruh Konsentrasi Katalis Dan Reusability Katalis Pada Sintesis Triasetin Dengan Katalisator Lewatit. *Teknoin*, 1, 56–62.
- Wijayanti, I. E., & Kurniawati, E. A. (2019). Studi Kinetika Adsorpsi Isoterm Persamaan Langmuir dan Freundlich pada Abu Gosok sebagai Adsorben. *EduChemia (Jurnal Kimia Dan Pendidikan)*, 4(2), 175.