

JURNAL KIMIA UNAND

ISSN No. 2303-3401

Volume 2 Nomor 3

Agustus, 2013



*Media untuk
mempublikasikan
hasil-hasil penelitian
seluruh dosen dan
mahasiswa
Kimia FMIPA
Unand*

Jurusan Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Andalas

Tim Editorial Jurnal Kimia Unand

Dr. Syukri
Dr. Adlis Santoni
Prof. Dr. Rahmiana Zein
Prof. Dr. Syukri Arief
Dr. Mai Efdi

Sekretariat

Sri Mulya

Alamat Sekretariat

Jurusan Kimia FMIPA Unand
Kampus Unand Limau Manis, Padang-25163
PO. Box 143, Telp./Fax. : (0751) 71 681
Website Jurnal Kimia Unand = www.jurnalsain-unand.com
Corresponding e-mail = syukri@fmipa.unand.ac.id
srimulya@rektorat.unand.ac.id

DAFTAR ISI

JUDUL ARTIKEL	Halaman
1. KULIT JENGKOL (<i>Pithecellobium jiringa</i> Prain.) SEBAGAI BIOSORBEN UNTUK PENYERAPAN ION LOGAM Pb(II) DAN Cu(II) DARI AIR LIMBAH Uzami Hamzah, Rahmiana Zein, dan Edison Munaf	1-12
2. PRODUKSI BIOETANOL DARI AMPAS TEBU DENGAN METODA SIMULTAN SAKARIFIKASI DAN FERMENTASI Cicy Irna, Elida Mardiah, dan Zulkarnain Chaidir	13-19
3. PENYERAPAN ION Cd (II) DAN Zn (II) DALAM AIR LIMBAH MENGGUNAKAN KULIT JENGKOL (<i>Pithecellobium jiringa</i> Prain.) Putri Isnaini, Rahmiana Zein, dan Edison Munaf	20-31
4. KESTABILAN SEL SURYA DENGAN FOTOSENSITIZER EKSTRAK ZAT WARNA KULIT JENGKOL (<i>Pithecellobium lobatum</i> Benth.) Ari Diana, Hermansyah Aziz, dan Admin Alif	32-38
5. PENENTUAN Cu DAN Zn PADA BUAH STROBERI (<i>Fragaria</i>) DAN BUAH NAGA (<i>Hylocereus undatus</i>) DENGAN METODA VOLTAMMETRI STRIPING ANODA (VSA) Veby Ristia Sari, Zamzibar Zuki, dan Umiati Loekman	39-44
6. ADSORPSI ATOM ALUMINIUM PADA PERMUKAAN GRAFENA DENGAN METODE AM1 DARI PAKET HYPERCHEM Rikha Septiani Yuda, Imelda, Emdeniz	45-52
7. PRODUKSI BIOGAS DARI LIMBAH PASAR DENGAN MENGGUNAKAN STARTER KOTORAN KUDA (<i>EQQUS CABALLUS</i>) Prima Fitria Hillman, Zulkarnain Chaidir, dan Admin Alif	53-60
8. STUDI TOKSISITAS FLOROFENOL BERDASARKAN HUBUNGAN KUANTITATIF STRUKTUR-AKTIVITAS (HKSA) HALOGEN FENOL Norra Andriani, Emdeniz, Imelda	61-67

9. **OPTIMASI TRANSPOR ASAM SALISILAT MELALUI TEKNIK MEMBRAN CAIR FASA RUAH** 68-73
Velly Yulistia, Djufri Mustafa, Refinel
10. **ISOLASI SENYAWA STEROID DARI FRAKSI AKTIF ANTI BAKTERI BUAH MELUR (*Brucea javanica* (L) Merr)** 74-78
So'im Pandiana, Hasnirwan, dan Djaswir Darwis
11. **PENGGUNAAN PASANGAN ELEKTRODA CuO- C PADA SEL FOTOVOLTAIK DENGAN ELEKTROLIT Na₂SO₄ DALAM GEL AGAR** 79-86
Deby Oktaviana Putri, Admin Alif, dan Imelda
12. **ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA TRITERPENOID DARI FRAKSI AKTIF SITOTOKSIK BRINE SHRIMP LETHALITY BIOASSAY DARI EKSTRAK DAUN MIMBA (*Azadirachta indica*)** 87-91
Viona Yolanda, Sanusi Ibrahim, dan Mai Efdi
13. **TRANSPOR DAN PEMEKATAN FENOL MELALUI MEMBRAN KLOOROFORM DENGAN METODA MEMBRAN CAIR FASA RUAH SECARA STATIS** 91-97
Lia Yosita, Refinel, dan Admin Alif
14. **SINTESIS, KARAKTERISASI DAN UJI AKTIFITAS FOTOKATALITIK NANOKOMPOSIT TiO₂-ZnFe₂O₄** 98-103
Dian Degusty, Rahmayeni, dan Syukri Arief
15. **OPTIMASI PENENTUAN Ni(II) DAN Co(II) SECARA SIMULTAN DENGAN VOLTAMMETRI STRIPING ADSORPTIF (AdSV)** 104-112
Agustiva, Deswati, dan Hamzar Suyani
15. **SEL FOTOVOLTAIK CAIR MENGGUNAKAN ELEKTRODA CuO/ C, ELEKTROLIT Na₂SO₄ DENGAN ALIRAN KONTINIU (SISTEM TERTUTUP)** 113-117
Melati Surya Hafni, Olly Norita Tetra, dan Admin Alif
16. **PENENTUAN Cu DAN Zn PADA TERONG BELANDA (*Solanum betaceum*) dan WORTEL (*Daucus carota*) DENGAN METODA VOLTAMMETRI STRIPING ANODA (VSA)** 118-122
Rini Mutiara Noviani, Zamzibar Zuki, dan Yulizar Yusuf
17. **SINTESIS, KARAKTERISASI DAN UJI AKTIFITAS FOTOKATALITIK NANOKOMPOSIT TiO₂-ZnFe₂O₄** 123-128
Dian Degusty, Rahmayeni, dan Syukri Arief

18. **SINTESIS DAN KARAKTERISASI $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ DENGAN PENAMBAHAN KITOSAN DAN SURFAKTAN DTAB** 129-133
Yetria Rilda, Stefani Krista, dan Zulhadjri

KULIT JENGKOL (*Pithecellobium jiringa* Prain.) SEBAGAI BIOSORBEN UNTUK PENYERAPAN ION LOGAM Pb(II) DAN Cu(II) DARI AIR LIMBAH

Uzami Hamzah, Rahmiana Zein, dan Edison Munaf

Laboratorium Kimia Analisis Lingkungan Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: uzamihamzah@rocketmail.com
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

The ability of *Pithecellobium jiringa* Prain shells, a typical Indonesia agricultural by product, for removing of Pb(II) and Cu(II) ions has been studied. The effects of pH, initial metal ion concentration, contact time, adsorbent dosage, and agitation speed were investigated in batch experiments. The metal ions concentration was analyzed by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) method. The optimum adsorption conditions of Pb(II) onto *Pithecellobium jiringa* Prain shells was occurred at pH 3, concentration 4000 mg/L, 30 min contact time, 0.1 g adsorbent dosage, and 30 rpm agitation speed, whereas for Cu(II) was occurred at pH 5, 3000 mg/L Cu(II) concentration, 90 min contact time, 0.3 g weight of biosorbent, and 30 rpm agitation speed. The functional groups on biosorbent was characterized by Fourier Transformation Infra Red (FTIR). The equilibrium adsorption data under range concentration studied was analyzed by Langmuir and Freundlich isotherm models. Adsorption of both ions onto *Pithecellobium jiringa* Prain shells was fitted well with Langmuir isotherm model and was found adsorption capacity for Pb(II) and Cu(II) ions was 36.36 mg/g and 14.73 mg/g, respectively. The present work was applied for removing Pb(II) and Cu(II) ions contained in Batang Arau river, Padang and obtained adsorption capacity 0.48 mg/g and 0.17 mg/g with adsorption efficiency 72,28% and 95.52% for Pb(II) and Cu(II) ion, respectively.

Keywords: *Pithecellobium jiringa* Prain shells, Pb(II) Ion, Cu(II) Ion, Isotherm

I. Pendahuluan

Pencemaran lingkungan air yang disebabkan oleh logam berat menjadi salah satu perhatian khusus dunia. Logam berat dapat masuk ke lingkungan air baik dari aktivitas industri maupun nonindustri. Tidak seperti polutan organik, polutan ini membutuhkan waktu yang lama untuk terdegradasi di lingkungan. Keberadaannya pada level yang tinggi di lingkungan air berbahaya bagi tumbuhan, hewan, dan khususnya bagi kesehatan manusia.

Logam timbal (Pb) dan tembaga (Cu) termasuk ke dalam logam berat dengan kategori toksik dengan berat jenis lebih dari

5,0 g/cm³.¹ Logam timbal (Pb) digunakan secara luas pada berbagai aplikasi diantaranya pertambangan, elektroplating logam, antropogenik, dan industri lainnya. Beberapa industri seperti pewarnaan, kertas, minyak, industri pelapisan melepaskan sejumlah tembaga yang tidak diharapkan.²

Beberapa metoda seperti pengendapan kimia, filtrasi, pertukaran ion, teknologi membran, dan lain sebagainya telah dilakukan untuk menyerap logam berat. Namun, proses ini kurang efektif terutama untuk logam berat dengan kadar 1 sampai 100 ppm.³ Salah satu alternatif untuk mengatasi cemaran logam berat ini

digunakan biosorpsi logam berat dengan memanfaatkan limbah pertanian. Disamping karena biayanya murah, pemanfaatan limbah pertanian sebagai biosorben juga bertujuan untuk mengurangi sampah organik. Biosorben yang berasal dari limbah pertanian telah dilaporkan efektif untuk menghilangkan cemaran logam berat. Kulit buah manggis,⁴ serbuk gergaji,⁵ kulit salak,⁶ daun zaitun,⁷ kulit kacang almond dan kenari,⁸ serta limbah pertanian lainnya telah digunakan sebagai biosorben. Indonesia menghasilkan limbah pertanian dalam jumlah besar tiap tahunnya. Sebagian besar dari limbah tersebut dibiarkan membusuk dengan sendirinya sehingga menimbulkan masalah estetika, baik di air, di tanah, maupun di udara.

Jengkol (*Pithecellobium jiringa* Prain) merupakan tanaman yang sudah sejak lama ditanam di Indonesia. Sejauh ini pemanfaatan jengkol terbatas pada penggunaan bijinya sebagai bahan makanan, sementara kulitnya dibuang sebagai sampah. Sejauh ini kulit jengkol baru dimanfaatkan sebagai bioherbisida dan biolarvasida.⁹ Padahal dalam kulit jengkol terkandung alkaloid, flavonoid, glikosida antraknon, tannin, triterpenoid/steroid, dan saponin.¹⁰ yang berpotensi sebagai bahan untuk menyerap logam berat. Maka pada penelitian ini dipelajari kemampuan kulit jengkol sebagai bahan penyerap ion logam Pb(II) dan Cu(II).

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Larutan induk timbal dan tembaga diperoleh dengan melarutkan garam $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Merck, Germany). pH larutan diatur dengan penambahan HNO_3 atau $NaOH$ 0,01 M. Semua bahan kimia yang digunakan adalah reagen dengan tingkat kemurnian tinggi.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Shaker*, AAS (SpectrAA-240 VARIAN), FTIR, pH meter, timbangan analitik, *cruiser*, serta peralatan gelas laboratorium lainnya.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Perlakuan awal kulit jengkol sebagai biosorben

Kulit jengkol dicuci dengan air kran, kemudian dipotong kecil-kecil dan dikeringkan pada suhu ruangan. Kulit jengkol yang telah kering, dihaluskan menggunakan *cruiser*, dan diayak menggunakan ayakan dengan ukuran 150 μm partikel. Serbuk direndam dengan 0,01 mol/L HNO_3 selama 2 jam, kemudian disaring dan dibilas sampai netral dengan menggunakan air destilasi, selanjutnya dikeringkan pada suhu ruangan. Serbuk dikumpulkan dalam suatu botol untuk digunakan sebagai sorben.

2.2.2 Pengaruh pH

Percobaan dilakukan dengan memvariasikan pH 2, 3, 4, 5, 6, dan 7. Ke dalam erlenmeyer dimasukkan 0,3 g biosorben 150 μm dan ditambahkan 25 mL larutan ion logam Pb(II) 20 mg/L selanjutnya HNO_3 0,01 M dan $NaOH$ 0,01 M ditambahkan untuk mengatur pH. Pengadukan dilakukan dengan kecepatan 100 rpm selama 90 menit. Larutan disaring dan konsentrasi ion logam pada filtrat ditentukan dengan AAS. Hal yang sama dilakukan untuk ion logam Cu(II).

2.2.3 Pengaruh konsentrasi awal logam

Ke dalam erlenmeyer dimasukkan 0,3 g biosorbent 150 μm dan ditambahkan 25 mL larutan ion logam dengan variasi konsentrasi 20-5000 mg/L untuk ion Pb(II) dan 20-3000 mg/L untuk ion Cu(II). Pengadukan dilakukan dengan kecepatan 100 rpm selama 90 menit. Percobaan dilakukan pada pH optimum. Larutan disaring dan konsentrasi ion logam pada filtrat ditentukan dengan AAS. Hal yang sama dilakukan untuk ion logam Cu(II).

2.2.4 Pengaruh waktu kontak

Percobaan dilakukan pada pH optimum. Ke dalam erlenmeyer dimasukkan 0,3 g biosorbent dengan ukuran partikel 150 μm dan ditambahkan 25 mL larutan ion logam Pb(II) dengan konsentrasi optimum. Pengadukan dilakukan dengan kecepatan

100 rpm. Percobaan dilakukan dengan variasi waktu kontak 15, 30, 60, 90, dan 120 menit. Larutan disaring dan konsentrasi ion logam pada filtrat ditentukan dengan AAS. Hal yang sama dilakukan untuk ion logam Cu(II).

2.2.5 Pengaruh massa biosorben

Ke dalam erlenmeyer dimasukkan biosorbent ukuran partikel 150 μm dengan massa 0,1; 0,3; 0,6; 0,9 dan 1,2 gram dan ditambahkan 25 mL larutan ion logam Pb(II) dengan konsentrasi optimum. Percobaan dilakukan pada pH dan waktu kontak optimum dengan kecepatan pengadukan 100 rpm. Larutan disaring dan konsentrasi ion logam pada filtrat ditentukan dengan AAS. Hal yang sama dilakukan untuk ion logam Cu(II).

2.2.6 Pengaruh kecepatan pengadukan

Percobaan dilakukan pada pH optimum. Ke dalam erlenmeyer dimasukkan 0,3 g biosorben dengan ukuran partikel 150 μm dan ditambahkan 25 mL larutan ion logam Pb(II) dengan konsentrasi optimum. Pengadukan dilakukan dengan variasi kecepatan 30, 50, 100, dan 150 rpm dengan waktu kontak optimum. Larutan disaring dan konsentrasi ion logam pada filtrat ditentukan dengan AAS. Hal yang sama dilakukan untuk ion logam Cu(II).

2.2.7 Aplikasi kondisi optimum pada sampel air

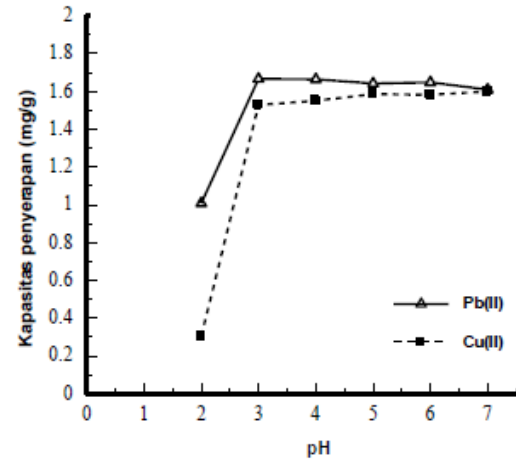
Sampel air diambil dari air sungai Batang Arau kota Padang. Sampel disaring terlebih dahulu untuk memisahkan partikel-partikel padat. 25 mL sampel dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan diatur pH optimum penyerapannya, serbuk kulit jengkol dengan massa optimum ditambahkan ke dalamnya, kemudian diaduk selama waktu optimum dengan kecepatan optimum.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh pH larutan terhadap penyerapan logam

pH larutan merupakan faktor utama yang mempengaruhi penyerapan ion Pb(II) dan Cu(II) oleh kulit jengkol karena pH menentukan muatan permukaan adsorben

dan tingkat ionisasi adsorbat. Percobaan dilakukan pada pH 2 - 7 untuk mengetahui pengaruh pH terhadap kemampuan kulit jengkol dalam menyerap ion Pb(II) dan Cu(II).



Gambar 1. Pengaruh pH larutan terhadap kapasitas penyerapan ion logam Pb(II) dan Cu(II), (konsentrasi awal 20 mg/L selama 90 menit dengan massa biosorben 0,3 g pada kecepatan pengadukan 100 rpm)

Gambar 1 memperlihatkan penyerapan ion Pb(II) dan Cu(II) oleh kulit jengkol. Kapasitas penyerapan ion Pb(II) dan Cu(II) kecil pada pH 2, namun meningkat dengan naiknya pH larutan dan peningkatan paling tajam terlihat antara pH 2 dan 3 untuk kedua ion logam. Pada pH rendah permukaan kulit jengkol jenuh oleh proton (H^+) karena konsentrasi proton (H^+) yang tinggi dalam larutan. Hal ini menghalangi pengikatan kation pada sisi aktif biosorben yang menyebabkan berkurangnya kapasitas penyerapan. Peningkatan pH menyebabkan muatan permukaan biosorben lebih negatif sehingga ion logam terserap lebih banyak karena adanya gaya tarik menarik antara kation dan gugus fungsi pada biosorben.

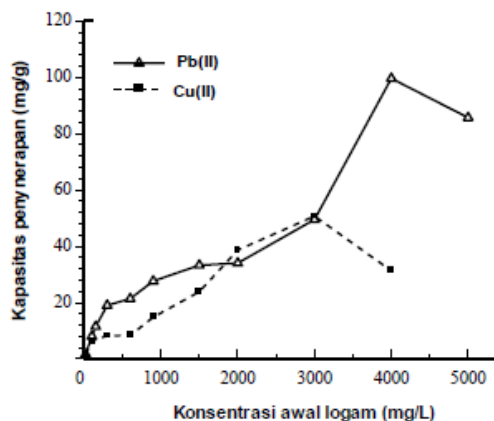
Bentuk utama timbal pada pH 3-5 adalah Pb^{2+} , PbNO_3^+ dan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ sementara $\text{Pb}(\text{OH})_2$ mulai terbentuk pada pH 6,3.¹¹ Pada pH 4-5 terdapat dua bentuk ion Cu(II) [Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$] dan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mulai terbentuk pada pH > 5.¹² Oleh karena itu kedua ion logam terserap efektif pada pH 3-6. Besarnya kapasitas penyerapan kedua ion

logam pada pH 7 bukan disebabkan oleh proses penyerapan melainkan karena terjadinya pengendapan $Pb(OH)_2$ dan $Cu(OH)_2$. Kapasitas penyerapan maksimum terjadi pada pH 3 dan 5 untuk ion $Pb(II)$ dan $Cu(II)$ yaitu sebesar 1,6667 mg/g dan 1,5860 mg/g.

pH larutan yang tinggi dapat menyebabkan pengendapan dari hidroksida logam.³ Untuk memastikan tidak adanya gangguan pengendapan logam pada proses penyerapan, maka pH 4 dipilih untuk percobaan ion $Cu(II)$ selanjutnya. pH optimum yang didapatkan sesuai dengan beberapa penelitian sebelumnya mengenai penyerapan ion $Pb(II)$ dan $Cu(II)$ dengan berbagai biomaterial.^{13,14,15}

3.2. Pengaruh konsentrasi ion logam terhadap penyerapan logam

Pengaruh konsentrasi ion logam dipelajari dengan memvariasikan konsentrasi kedua ion logam. Hasil biosorpsi dengan variasi konsentrasi diperlihatkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi larutan terhadap kapasitas penyerapan ion logam $Pb(II)$ pada pH 3 dan $Cu(II)$ pada pH 4 (waktu kontak 90 menit, massa biosorben 0,3 g, kecepatan pengadukan 100 rpm)

Dari Gambar 2 terlihat bahwa kapasitas penyerapan meningkat dengan peningkatan konsentrasi ion $Pb(II)$ dan $Cu(II)$, berkurang setelah mencapai konsentrasi optimum. Kondisi ini sesuai dengan penelitian-penelitian sebelumnya. Kapasitas

penyerapan ion $Pb(II)$ pada biomassa *H. Indicus* yang diimmobilisasi semakin besar dari konsentrasi 25-6000 mg/L.¹⁶ Konsentrasi ion $Pb(II)$ dan $Cu(II)$ yang semakin besar memberikan gaya dorong yang lebih besar untuk perpindahan ion logam dari larutan ke sisi aktif kulit jengkol, sehingga kapasitas penyerapan meningkat. Konsentrasi yang tinggi juga memperbesar tumbukan baik antara ion logam dengan biosorben ataupun antar sesamanya. Terjadinya pengurangan kapasitas penyerapan menandakan telah terjadinya kejenuhan pada sisi aktif kulit jengkol. Kapasitas penyerapan maksimum dicapai pada konsentrasi ion $Pb(II)$ 4000 mg/L sebesar 99,58 mg/g dan pada konsentrasi ion $Cu(II)$ 3000 mg/L sebesar 50,7 mg/g.

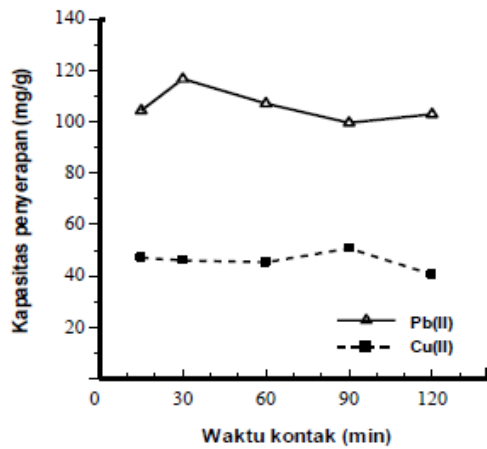
Kapasitas penyerapan ion $Pb(II)$ lebih tinggi dibanding ion $Cu(II)$. Hal ini mungkin karena logam timbal memiliki jari-jari atom yang lebih besar dibanding tembaga. Besarnya jari-jari atom timbal menyebabkan elektron-elektronnya lebih mudah lepas akibatnya timbal semakin elektropositif. Timbal memiliki kemampuan besar untuk membentuk ikatan koordinasi dengan gugus-gugus fungsi kulit jengkol. Sebaliknya, kemampuan tembaga lemah untuk berikatan dengan gugus fungsi karena tembaga kurang elektropositif dibanding timbal. Telah dilaporkan bahwa kapasitas penyerapan ion $Pb(II)$ pada daun *Gmelina arborea* lebih besar daripada kapasitas penyerapan ion $Cu(II)$.¹⁷

3.3. Pengaruh waktu kontak terhadap penyerapan logam

Pengaruh waktu kontak terhadap penyerapan ion $Pb(II)$ dan $Cu(II)$ pada kulit jengkol dapat dilihat pada Gambar 3.

Dari Gambar 3 terlihat bahwa kapasitas penyerapan optimum ion $Pb(II)$ diperoleh pada waktu kontak 30 menit yaitu sebesar 116,67 mg/g. Sementara penyerapan optimum ion $Cu(II)$ pada waktu kontak 90 menit dengan kapasitas penyerapan 50,7 mg/g. Hasil yang sama untuk penyerapan ion $Pb(II)$ dan $Cu(II)$ oleh biomaterial yang berbeda telah dilaporkan pada beberapa literatur.¹⁷⁻²⁰ Setelah mencapai waktu

optimum, kapasitas penyerapan kedua ion logam berkurang. Pada permulaan penyerapan, sejumlah besar sisi aktif yang



Gambar 3. Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas penyerapan ion logam Pb(II) pada pH 3; konsentrasi awal 4000 mg/L dan Cu(II) pada pH 4; konsentrasi awal 3000 mg/L (massa biosorben 0,3 g, kecepatan pengadukan 100 rpm)

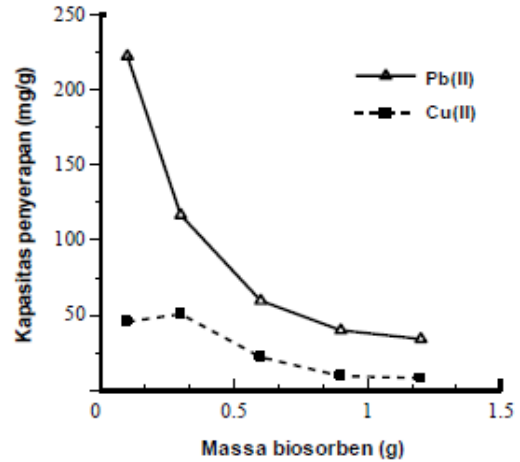
kosong tersedia untuk terjadinya proses penyerapan. Semakin lama adsorbat kontak dengan adsorben, semakin banyak jumlah ion Pb(II) dan Cu(II) yang terserap pada permukaan kulit jengkol, akibatnya sisi aktif yang tersedia menjadi berkurang. Adsorbat membentuk suatu lapisan tipis pada permukaan biosorben. Ketika monomolekul ini menutupi permukaan biosorben, kapasitas biosorben untuk menyerap logam menjadi berkurang.²¹ Pengurangan kapasitas penyerapan dengan peningkatan waktu mungkin juga disebabkan oleh pelepasan kembali ion logam yang telah terikat pada adsorben mengingat ikatan antara ion logam dengan kulit jengkol.

3.4. Pengaruh massa biosorben terhadap penyerapan logam

Hubungan antara massa kulit *Pithecellobium jiringa* dengan kapasitas penyerapan ion Pb(II) dan Cu(II) diperlihatkan pada Gambar 4.

Jumlah ion Pb(II) yang terikat per g biosorben berkurang dengan peningkatan jumlah biosorben dari 0,1 g sampai 1,2 g.

Sementara nilai Q ion Cu(II) sedikit meningkat dengan peningkatan massa



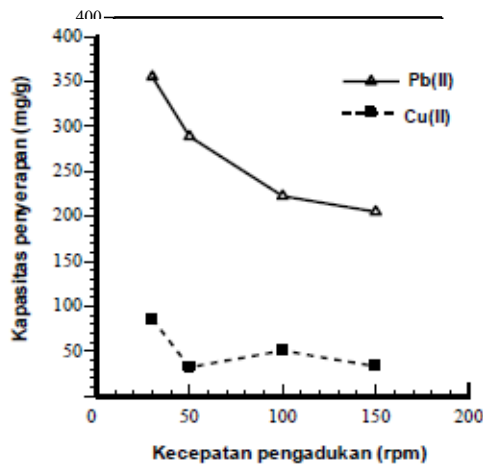
Gambar 4. Pengaruh massa biosorben terhadap kapasitas penyerapan ion logam Pb(II) pada pH 3; konsentrasi awal 4000 mg/L; waktu kontak 30 min dan Cu(II) pada pH 4; konsentrasi awal 3000 mg/L; waktu kontak 90 min (kecepatan pengadukan 100 rpm)

biosorben 0,1 g ke 0,3 g. Penyerapan maksimum ion Pb(II) sebesar 222,5 mg/g dicapai pada penggunaan 0,1 g kulit jengkol. Sedangkan ion Cu(II) memerlukan 0,3 g kulit jengkol untuk mendapatkan kapasitas penyerapan maksimum sebesar 50,7 mg/g. Untuk kedua ion logam, kapasitas penyerapan berkurang setelah massa biosorben optimum.

Penurunan kapasitas penyerapan disebabkan oleh semakin banyak sisa sisi aktif yang tidak jenuh selama proses adsorpsi artinya jumlah sisi-sisi yang tersedia untuk pengikatan meningkat dengan peningkatan jumlah biosorben.²⁷ Apabila digunakan dalam jumlah yang lebih banyak maka biosorben tersebut akan membentuk gumpalan-gumpalan yang menyebabkan berkurangnya luas permukaan biosorben.²⁰ Kondisi yang sama juga dilaporkan beberapa penelitian sebelumnya mengenai penyerapan ion Pb(II) dan Cu(II) dengan berbagai biomaterial.^{19,23}

3.5. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap penyerapan logam

Kecepatan pengadukan sangat mempengaruhi penyerapan ion logam oleh biosorben. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap penyerapan ion logam dipelajari dengan memvariasikan kecepatan pengadukan; 30, 50, 100 dan 150 rpm. Hasil penyerapan ion logam Pb(II) dan Cu(II) dengan variasi kecepatan pengadukan diperlihatkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap kapasitas penyerapan ion logam Pb(II) pada pH 3; konsentrasi awal 4000 mg/L; waktu kontak 30 min; massa biosorben 0,1 g dan Cu(II) pada pH 4; konsentrasi awal 3000 mg/L; waktu kontak 90 min; massa biosorben 0,3 g

Dari Gambar 5 terlihat bahwa kapasitas penyerapan ion Pb(II) dan Cu(II) berkurang dengan peningkatan kecepatan pengadukan. Kapasitas penyerapan maksimum kedua ion logam terjadi pada kecepatan pengadukan 30 rpm. Hal ini mungkin berkaitan dengan besarnya konsentrasi dan afinitas kedua ion logam dengan sisi-sisi aktif pada kulit jengkol yang memungkinkan terjadinya proses pembentukan ikatan yang cepat hanya pada pengadukan yang lambat.

Peningkatan kecepatan pengadukan menyebabkan terjadinya desorpsi ion logam yang mengakibatkan menurunnya kapasitas penyerapan. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap penyerapan ion

logam bervariasi, hal ini tergantung pada karakteristik sorben.²⁴

3.6. Model kesetimbangan biosorpsi

Distribusi adsorbat antara fase cair dan fase padat dapat dinyatakan melalui model kesetimbangan biosorpsi. Data kesetimbangan penyerapan ion Pb(II) dan Cu(II) oleh kulit jengkol dianalisa dengan Isotherm Langmuir dan Freundlich.

Isotherm Langmuir ditentukan dengan persamaan:

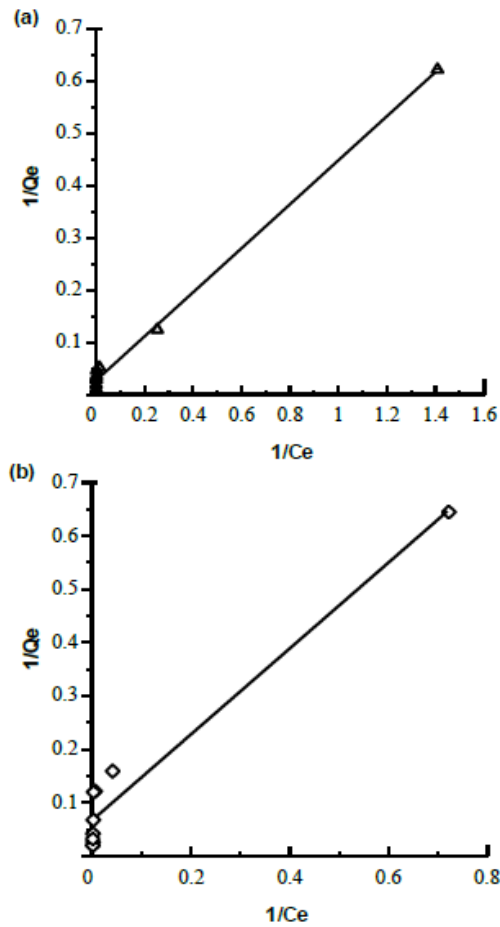
$$\frac{1}{Q_s} = \frac{1}{Q_m K_L} \frac{1}{C_s} + \frac{1}{Q_m} \quad (1)$$

Isotherm Freundlich ditentukan dengan persamaan:

$$\log Q_s = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_s \quad (2)$$

Dimana Q_s (mg/g), jumlah logam yang terserap per unit sorben; Q_m (mg/g), kapasitas penyerapan maksimum; K_L (L/mg), konstanta Langmuir; C_s (mg/L), konsentrasi akhir ion logam; K_f dan n , konstanta Freundlich. Konstanta Q_m dan K_L dihitung dari *slope* dan *intercept* dengan memplot $1/Q_s$ versus $1/C_e$ (Gambar 6). Plot $\log Q_s$ versus $\log C_e$ (Gambar 7) digunakan untuk menentukan konstanta Freundlich, K_f and n .

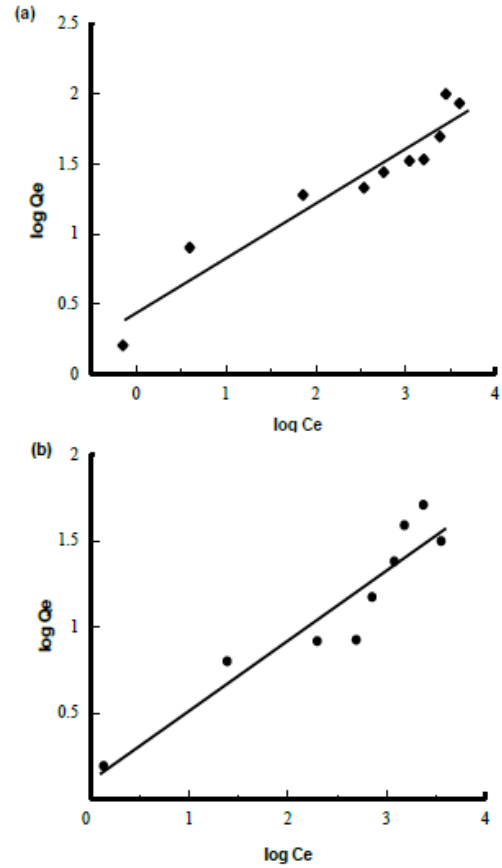
Gambar 6 menyatakan plot Isotherm Langmuir pada variasi konsentrasi ion Pb(II) dan ion Cu(II). Konstanta Q_m dan K_L diuraikan pada Tabel 1. Nilai Q_m menyatakan kapasitas penyerapan maksimum ion Pb(II) dan Cu(II) per unit kulit jengkol (mg/g) – jumlah total sisi aktif yang tersedia untuk penyerapan. Nilai K_L menyatakan afinitas antara sorben dan sorbat. Dari tabel dapat dilihat bahwa nilai kapasitas penyerapan maksimum (Q_m) ion Pb(II) lebih besar dari ion Cu(II). Namun hal ini bukan berarti penyerapan ion Pb(II) lebih bagus daripada ion Cu(II) karena nilai K_L ion Pb(II) yang lebih kecil menandakan afinitas antara ion Pb(II) dengan kulit jengkol lebih rendah daripada afinitas ion Cu(II).



Gambar 6. Isoterm Langmuir untuk penyerapan: (a) Pb(II), (b) Cu(II). Kondisi percobaan: Pb(II) pada pH 3, Cu(II) pH 4, massa biosorben 0,3 g selama 90 menit dengan kecepatan pengadukan 100 rpm.

Gambar 7 menyatakan plot Isoterm Freundlich pada variasi konsentrasi ion Pb(II) dan Cu(II). Konstanta K_f dan $1/n$ diuraikan pada Tabel 1. Dari tabel nilai $1/n$ untuk ion Pb(II) adalah 0,3903 dan 0,4069

untuk ion Cu(II). Sebagaimana nilai $0,1 < 1/n < 1$, dapat dinyatakan bahwa ion Pb(II) dan ion Cu(II) terserap dengan baik pada percobaan variasi konsentrasi.



Gambar 7. Isoterm Freundlich untuk penyerapan : (a) Pb(II), (b) Cu(II). Kondisi percobaan: Pb(II) pada pH 3, Cu(II) pH 4, massa biosorben 0,3 g selama 90 menit dengan kecepatan pengadukan 100 rpm.

Tabel 1. Parameter-parameter Model Isoterm Langmuir dan Freundlich pada penyerapan ion Pb(II) dan Cu(II) pada kulit jengkol

Ion logam	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)	R^2	K_f	$1/n$	R^2
Pb	0.0653	36.3636	0.9976	2.7327	0.3903	0.9571
Cu	0.0845	14.7275	0.9761	1.2788	0.4069	0.9403

Nilai koefisien determinasi/ R^2 kedua model isoterm (Tabel 1) memperlihatkan

bahwa percobaan ini cenderung mengikuti isoterm Langmuir daripada Isoterm Freundlich. Hal ini menyatakan bahwa sisi aktif tersebar homogen pada kulit jengkol dimana ion Pb(II) dan Cu(II) menutupi permukaan sorben dengan membentuk satu lapisan (*monolayer*) dan terikat pada sisi aktif kulit jengkol secara kimia.

Separation factor (R_L) dan *surface coverage* (Θ) merupakan parameter dari analisis lanjutan persamaan Langmuir. Nilai R_L menyatakan tipe isotherm berdasarkan karakteristik penyerapan. Fraksi permukaan biosorben yang dilapisi oleh ion logam dipelajari dari

plot Θ vs konsentrasi. Nilai R_L dihitung dengan persamaan:

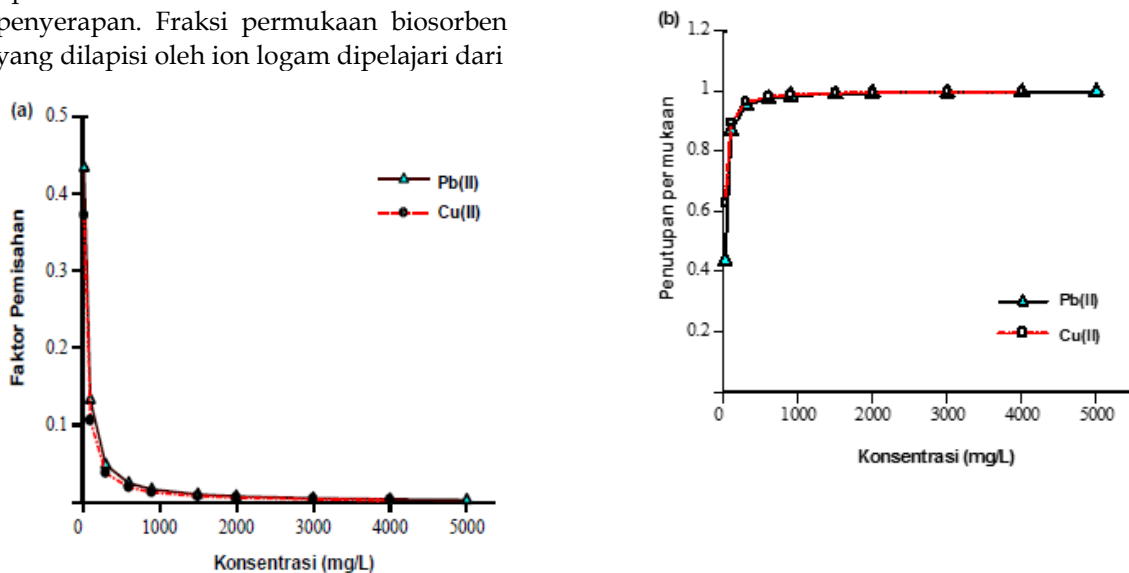
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Nilai Θ dihitung dengan persamaan:

$$\Theta = \frac{K_L C_0}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Dimana R_L , faktor pemisahan; K_L (L/mg), konstanta Langmuir; C_0 (mg/L), konsentrasi awal ion logam.

Nilai R_L dan Θ pada variasi konsentrasi ion Pb(II) dan Cu(II) dinyatakan pada Gambar 8a dan Gambar 8b. Nilai R_L untuk kedua ion



Gambar 8. Plot faktor pemisahan (R_L) (a); penutupan permukaan (Θ) (b) terhadap konsentrasi ion logam Pb(II) dan Cu(II)

Tabel 2. Perbandingan kapasitas penyerapan maksimum ion Pb(II) dan Cu(II) dengan berbagai biosorben

Biosorben	Pb(II)		Cu(II)		Literatur
	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	
Kulit kemiri	211.7	0.018	91.2	0.04	25
Serbuk kulit <i>Acacia leucocephala</i>	185.2	7.41	147.1	2.94	22
Biji pisang	71.42	0.063	37.73	0.038	26
Biji delima	17.953	1.183	21.978	0.4924	27
Daun <i>Anacardium occidentale</i>	11.53	0.04	—	—	21
Daun <i>Carica papaya</i>	11.13	0.03	—	—	21
Pinang yang dimodifikasi	3.37	1.13	—	—	28
Sekam padi	0.6216	186.67	—	—	29
Biji <i>Crambe abyssinica</i>	0.037	-20.202	—	—	30
Tempurung kelapa	—	—	7.463	-0.68	31
Batang padi	—	—	12.4720	0.2216	32
Jamur <i>Pleurotus ostreatus</i>	—	—	3.59	0.16	32
PSMC	—	—	3.87	0.02	32
Kulit jengkol	36.3636	0.0653	14.7275	0.0845	Penulis

logam (Gambar 8a) berada dalam range 0–1, hal ini menyatakan bahwa kulit jengkol merupakan biosorben yang efektif untuk penyerapan ion Pb(II) dan Cu(II) pada konsentrasi rendah. Nilai R_L semakin kecil pada konsentrasi lebih tinggi yang berarti bahwa ion logam Pb(II) dan Cu(II) dengan konsentrasi yang tinggi terserap dengan baik pada kulit jengkol. Nilai θ semakin besar dengan meningkatnya konsentrasi kedua ion logam (Gambar 8b). Peningkatan konsentrasi ion logam menyebabkan semakin banyaknya permukaan kulit jengkol yang dilapisi oleh ion logam.

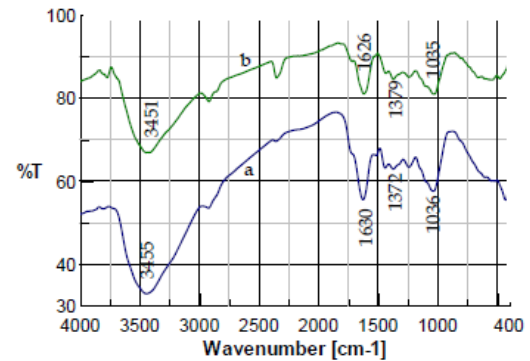
Pada konsentrasi yang tinggi nilai θ mengalami sedikit peningkatan. Hal ini mengindikasikan bahwa permukaan kulit jengkol hampir seluruhnya dilapisi oleh ion logam Pb(II) dan Cu(II).

Tabel 2 memperlihatkan perbandingan kapasitas penyerapan (Q_{max} ; mg/g) ion Pb(II) dan Cu(II) oleh kulit jengkol dengan berbagai biosorben yang telah dilaporkan pada literatur. ²¹⁻³³ Dapat disimpulkan bahwa kemampuan kulit jengkol sebagai bahan penyerap ion Pb(II) dan Cu(II) cukup bagus.

3.7. Analisa FTIR

Spektrum FTIR kulit jengkol sebelum dan sesudah penyerapan ion Pb(II) digunakan untuk menentukan jenis gugus fungsi yang terdapat pada kulit jengkol serta melihat perubahan intensitas dari gugus-gugus fungsi tersebut setelah penyerapan ion Pb(II). Spektrum diukur pada range angka gelombang 400 - 4000 cm^{-1} dan hasilnya dinyatakan pada Gambar 9. Gugus karboksil menunjukkan serapan $-C=O$ muncul pada 1630 cm^{-1} (Gambar 9a) dan 1626 cm^{-1} (Gambar 9b) dan absorpsi $-OH$ yang muncul sebagai pita lebar pada 3455 cm^{-1} (Gambar 9a) dan 3451 cm^{-1} (Gambar 9b). Pita pada 1036 cm^{-1} (Gambar 9a) dan 1035 (Gambar 9b) merupakan pita $-C-O$ dari alkohol. $-CH$ diamati pada 2927 dan 2925 cm^{-1} . Gugus sulfonil ditandai dengan adanya pita $S=O$ yang naik menjadi 1379 cm^{-1} setelah penyerapan ion Pb(II).

Analisa FTIR memperlihatkan keberadaan gugus-gugus fungsi (karboksil, hidroksil dan sulfonil) yang mengalami per geseran angka gelombang, hal ini mengindikasikan adanya keterlibatan gugus-gugus ini dalam pembentukan ikatan dengan ion logam Pb(II).



Gambar 9. Spektrum FTIR kulit jengkol sebelum (a) dan sesudah (b) penyerapan ion Pb(II)

3.8. Aplikasi pada sampel air

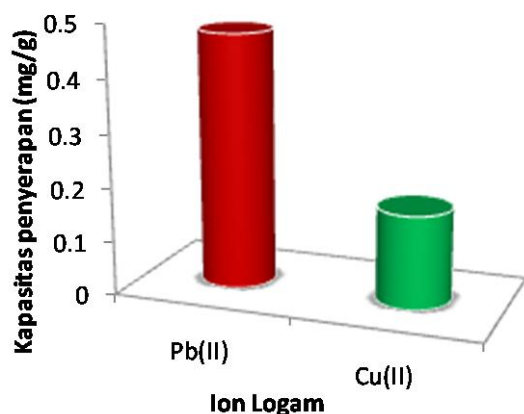
Pada aplikasinya, sampel diambil dari sungai Batang Arau kota Padang. Sebelum diujikan pada kulit jengkol, dilakukan penelitian pendahuluan untuk mengetahui konsentrasi awal ion logam Pb(II) dan Cu(II) dalam sampel air. Data pengukuran awal sampel air dan konsentrasi logam setelah diperlakukan dengan kulit jengkol ditampilkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Data konsentrasi logam Pb(II) dan Cu(II) dalam air sungai Batang Arau kota Padang dan setelah diperlakukan dengan kulit jengkol

Ion logam	Konsentrasi awal (mg/L)	Konsentrasi akhir (mg/L)
Pb(II)	2,440	0,53
Cu(II)	2,186	0,096

Kondisi optimum untuk ion Pb(II) dan Cu(II) diaplikasikan pada sampel air sungai Batang Arau kota Padang untuk mengurangi konsentrasi kedua ion logam tersebut yang terdapat didalamnya. Hasil penyerapan dengan menggunakan kulit buah jengkol ditunjukkan pada Gambar 10.

Kulit jengkol menyerap 72,28% ion Pb(II) dengan kapasitas penyerapan 0,4775 mg/g. Sementara penyerapan ion Cu(II) pada kulit jengkol memiliki efisiensi penyerapan 95,52% dengan kapasitas penyerapan 0,174 mg/g. Besarnya nilai efisiensi penyerapan pada kedua ion logam dikarenakan konsentrasi ion logam dalam sampel air



Gambar 10. Kurva kapasitas penyerapan ion logam Pb(II) dan Cu(II) pada sampel Air Muaro, Padang setelah diperlakukan dengan kulit jengkol.

limbah terhitung kecil. Rendahnya kapasitas penyerapan kedua ion logam mungkin disebabkan oleh adanya logam-logam lain yang terdapat dalam sampel air sungai Batang Arau kota Padang sehingga terjadi kompetisi dalam penyerapan.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa kulit jengkol dapat digunakan sebagai biosorben ion logam Pb(II) dan Cu(II). Kondisi optimum penyerapan ion logam Pb(II) pada kulit jengkol terjadi pada pH 3, konsentrasi Pb(II) 4000 mg/L, waktu kontak 30 menit, massa biosorben 0,1 g dan kecepatan 30 rpm dengan kapasitas penyerapan 355 mg/g. Sementara untuk ion logam Cu(II) kondisi optimum didapatkan pada pH 5, konsentrasi 3000 mg/L, waktu kontak 90 menit, 0,3 g biosorben dan kecepatan 30 rpm dengan kapasitas penyerapan 86,1 mg/g. Menurut isotherm Langmuir, kapasitas penyerapan maksimum (Q_{max}) untuk ion logam Pb(II)

sebesar 36,36 mg/g dan 14,73 mg/g untuk ion logam Cu(II). Berdasarkan isotherm Freundlich, diperoleh nilai $0,1 < 1/n < 1$ yang menyatakan bahwa kedua ion logam terikat secara fisika pada kulit jengkol. Aplikasi hasil penelitian pada air sungai Batang Arau kota Padang didapatkan kapasitas penyerapan 0,4775 mg/g dengan efisiensi penyerapan 72,28% untuk ion logam Pb(II) dan 0,174 mg/g dengan efisiensi penyerapan 95,52% untuk ion logam Cu(II).

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada analis-analis Laboratorium Jurusan Kimia yang turut membantu selama penelitian.

Referensi

1. Bishop, P. L., 2002, Pollution prevention: fundamentals and practice. Beijing: Tsinghua University Press
2. Suhendrayatna, 2001, Heavy Metal Bioremoval by Microorganisms: A Literature Study, Institute for Science and Technology Studies (ISTECS)-Chapter Japan Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering Faculty of Engineering, Kagoshima University
3. Wang, J. and Chen, C., 2006, Biosorption of Heavy Metals By *Saccharomyces Cerevisiae*: A Review, *Biotechnology Adv.*, 24, pp. 427 - 451
4. Zein, R., Suhaili, R., Earnestly, F., Indrawaty and Munaf, E., 2010, Removal of Pb(II), Cd(II), and Co(II) from aqueous solution using *Garcinia mangostana* L fruit shell. *J. Hazard. Mater.*, 181, pp. 52-56
5. Zein, R., Nazulis, F., dan Munaf, E., 2003, Modifikasi limbah serbuk gergaji dengan kongo merah untuk menyerap ion tembaga dalam air limbah, *Jurnal Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam*, 12 (1), pp. 50-53
6. Refilda, Munaf, E., Zein, R., Deswati, and Kayora, E., 2000, The use of Salak husk for removal iron, cadmium, zinc, copper from wastewater. *J. Kimia Andalas*, 6, pp. 49-53

7. Awwad, Akl M., and Farhan, A. M., **2012**, Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics of Biosorption of Lead (II) Copper (II) and Cadmium (II) Ions from Aqueous Solutions onto Olive Leaves Powder, *American Journal of Chemistry*, 2(4), pp. 238-244
8. Turan, N. G., and Mesci, B., **2011**, Adsorption of Copper(II) and Zinc(II) Ions By Various Agricultural By-Products. Experimental Studies and Modelling. *Environment Protection Engineering*, 37 (4), pp. 143-161
9. Susanti, E., **2010**, Pemanfaatan Kulit Jengkol (*Pithecellobium jiringa*) sebagai Bioherbisida dan Biolarvasida *Aedes aegypti*, Sumatera Utara: Universitas Negeri Medan
10. <http://repository.usu.ac.id/bitstream/123456789/29342/1/Appendix.pdf>. (Diakses 22 Oktober 2012, 15:22).
11. Issabayeva, G., Aroua, M. K., and Sulaiman, N. M. N., **2005**, Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon, *Bioresource Technol.*, xxx, xxx-xxx
12. Elliott, H. A., and Huang, C. P., **1981**, Adsorption characteristic of some Cu(II) complexes on alumino silicates. *Water Res.*, 15, pp. 849-855
13. Esmaeili, A., Kalantari, M., and Saremnia, B., **2012**, Biosorption of Pb (II) from aqueous solutions by modified of two kinds of marine algae, *Sargassum glaucescens* and *Gracilaria corticata*, *Pol. J. Chem. Tech.*, 14 (2), pp. 22-28
14. Bhatti, H. N., Samina, G., and Hanif, M. A., **2008**, Enhanced Removal of Cu(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions by Pretreated Biomass of *Fusarium solani*, *J. Chin. Chem. Soc.*, 55 (6), pp. 1235-1242
15. Yao, Z.-Y., Qi, J.-H., and Wang, L.-H., **2010**, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell, *J. Hazard. Mater.*, 174, 137-143
16. Sekhar, K. C., Kamala, C. T., Chary, N. S., Sastry, A. R. K., Rao, T. N., and Vairamani, M., **2004**, Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass, *J. Hazard. Mater. B.*, 108, pp. 111-117
17. Tijani, J. O., Musah, M., and Blessing, I., **2011**, Sorption of Lead (II) and Copper (II) ions from Aqueous Solution by Acid Modified and Unmodified *Gmelina Arborea* (Verbenaceae) Leaves, *J. Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS)*, 2(5), pp. 734-740
18. Abuh, M. A., Akpomie, G. K., Nwagbara, N. K., Abia-Bassey, N., Ape, D. I., and Ayabie, B. U., **2013**, Kinetic Rate Equations Application on the Removal of Copper (II) and Zinc(II) by Unmodified Lignocellulosic Fibrous Layer of Palm Tree Trunk-Single Component System Studies, *Int. J. Basic and Applied Science*, 01(04), pp. 800-809
19. Alfa, Y. M., Hassan H. and Nda-Umar U.I., **2012**, Agricultural Waste Materials as Potential Adsorbent For Removal of Heavy Metals From Aqueous Solutions, *Int. J. Chem. Res.*, 22 (5), pp. 48 - 54
20. Saueprasearsit, P., Nuanjaraen, M., and Chinlapa, M., **2010**, Biosorption of Lead (Pb²⁺) by *Luffa cylindrical Fiber*, *Environ. Res. J.*, 4(1), pp. 157-166
21. Raju, D. S. S. R., Kiran, G. A. R., and Rao, Dr. V. N., **2013**, Comparison studies on biosorption of lead (II) from an aqueous solution using *Anacardium occidentale* and *Carica papaya* leaves powder, *J. Emerging Trends In Engineering And Development*, 3(1), pp. 273-283
22. Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Nadavala, S. K. Alla, S. R., and Abburi, K., **2010**, Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Chem. Eng. J.*, 157, pp. 357-365
23. Luo, D., Xi, Y.-F., Tan, Z.-L., and Li, X.-D., **2013**, Removal of Cu²⁺ ions from aqueous solution by the abandoned mushroom compost of *Flammulina velutipes*, *J. Environmental Biology*, 34, pp. 359-365
24. Chuah, T. G., Jumariah, A., Azni, I., Katayon, S., and Choong, S. Y. T., **2005**, Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview, *Desalination*, 175 pp. 305-316

25. Vaghetti, J. C. P., Lima, E. C., Royer, B., Cunha, B. M. da, Cardoso, N. F., Brasil, J. L., and Dias, S. L. P., **2009**, Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions, *J. Hazard.Mater* , 162, pp. 270-280
26. Ashraf, M. A., Wajid, A., Mahmood, K., Maah, M. J., and Yusoff, I., **2011**, Low cost biosorbent banana peel (*Musa sapientum*) for the removal of heavy metals, *Sci. Res. Essays*, 6(19), pp. 4055-4064
27. El-Ashtoukhya, E.-S. Z., Amina, N. K., Abdelwahabb, O., **2008**, Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, *Desalination*, 223, pp. 162-173
28. Li, X.-M., Zheng, W., Wang, D.-bo., Yang, Q., Cao, J.-b., Yue, X., Shen, T.-t., Zeng, G.-m., **2010**, Removal of Pb (II) from aqueous solutions by adsorption onto modified areca waste: Kinetic and thermodynamic studies, *Desalination* 258, pp. 148-153
29. Asrari, E., Tavallali, H., and Hagshenas, M., **2010**, Removal of Zn(II) and Pb (II) Ions using Rice Husk In Food Industrial Wastewater, *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, 14 (4), pp. 159 - 162
30. Gonçalves Jr., A. C., Rubio, F., Meneghell, A. P., Coelho, G. F., Dragunski, D. C., and Strey, L., (2013), The use of *Crambe abyssinica* seeds as adsorbent in the removal of metals from waters, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 17(3), pp. 306-311
31. Murthy, C. V. R., Ramesh, P., Ramesh, A., (2012), Study of Biosorption of Cu (II) from Aqueous Solutions by Coconut Shell Powder, *Chem. Sci. J.*, 17
32. Buasri, A., Chaiyut, N., Tapang, K., Jaroensin, S., and Panphrom, S., **2012**, Removal of Cu²⁺ from Aqueous Solution by Biosorption on Rice Straw - an Agricultural Waste Biomass, *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(1)
33. Tay, C.-C., Liew, H.-H., Yong, S.-K., Surif, S., Redzwan, G., and Talib, S. A., **2012**, Cu(II) Removal onto Fungal Derived Biosorbents: Biosorption Performance and the half Saturation Constant Concentration Approach, *Int. J. Res. Chem. Environ.* 2(3), pp. 138-143

PRODUKSI BIOETANOL DARI AMPAS TEBU DENGAN METODA SIMULTAN SAKARIFIKASI DAN FERMENTASI

Cicy Irna, Elida Mardiah, dan Zulkarnain Chaidir

Laboratorium Biokimia Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: cicyirna91@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Sugarcane bagasse is a very abundant and waste containing lignocellulose. Lignocellulosic biomass can be produced into bioethanol. This research aimed to increase the ethanol content of sugarcane bagasses with pretreatment using a mixture of NaOH and NH₄OH with simultaneous saccharification and fermentation (SSF) method. 10 g of sugarcane bagasses pretreated with a mixture of NaOH and NH₄OH with variations of soaking time. The optimum pretreatment in concentrations of 2 % NaOH and NH₄OH 10 % in bagasse weight ratio with volume of solution 1:15. Saccharification sugarcane bagasses using cellulase enzymes from *Aspergillus niger*. Cellulase enzymes tested for their ability to produce glucose from sugarcane bagasses with Somogy Nelson method. Saccharification process Production of bioethanol by SSF method using cellulase from *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae* were isolated from fermipan. Ethanol concentration was determined by gas chromatography. Fermentation results obtained the optimum concentration of 2,11 % ethanol with 3 days of fermentation.

Keywords : bioethanol, sugarcane bagasse, pretreatment, SSF

I. Pendahuluan

Saat ini bahan bakar fosil merupakan sumber energi utama bahan bakar dunia. Dari tahun ke tahun kebutuhan bahan bakar fosil semakin meningkat dan ketersediaan bahan bakar ini semakin berkurang karena tidak dapat diperbaharui. Menurunnya persediaan sumber bahan bakar fosil di dunia merupakan alasan diperlukannya sumber energi alternatif. Bioetanol merupakan salah satu energi alternatif yang baik karena bahan baku produksinya mudah didapat.¹

Ampas tebu adalah bahan yang tepat digunakan untuk memproduksi etanol karena mengandung selulosa 50%, hemiselulosa 25% dan lignin 25%. Kandungan selulosa yang cukup tinggi merupakan suatu potensi dari ampas tebu untuk menjadi salah satu bahan untuk

memperoduksi bioetanol. Kesulitan yang dihadapi dalam proses degradasi selulosa adalah susunan yang heterogen dari polisakarida yang terdapat pada dinding sel. Hal ini disebabkan adanya lignin yang merupakan salah satu komponen lignoselulosa. Oleh karena itu diperlukan adanya pretreatment.^{2,3,4,5}

Pretreatment bertujuan untuk menghilangkan lignin yang mengikat selulosa. Tae Hyun Kim, dkk (2008) melakukan produksi bioetanol dari biji barley yang dipretreatment dengan metode perendaman dalam larutan amonia (NH₄OH). Amonia adalah basa lemah yang mampu melepaskan lignin dan tidak merusak karbohidrat, tetapi perendaman yang dilakukan dengan larutan amonia membutuhkan waktu yang cukup lama. Perendaman pada suhu 30°C membutuhkan

waktu 1 minggu dan mencapai optimum pada 7 minggu. Pada suhu 75°C pelepasan optimum terjadi setelah dipretreatment selama 72 jam hingga 144 jam. Ziyu Wang dkk (2010) melakukan pretreatment terhadap rumput-rumputan dengan menggunakan NaOH. NaOH merupakan basa kuat yang mampu melepaskan lignin dengan cepat. Pada konsentrasi di atas 2% dan suhu tinggi 121°C NaOH dapat mengakibatkan degradasi karbohidrat^{3,6,7}.

Bedasarkan penelitian Tae Hyun Kim (2008) dan Ziyu Wang, dkk (2010) maka dilakukan penelitian dengan menggunakan campuran NaOH dengan NH₄OH. Untuk memperoleh etanol digunakan metoda Simultan Sakarifikasi dan Fermentasi (SSF). Keuntungan metoda ini ialah sakarifikasi enzimatik dan fermentasi terjadi secara simultan. Glukosa yang dihasilkan dari proses sakarifikasi langsung diubah menjadi etanol sehingga waktu yang dibutuhkan untuk mendapatkan etanol lebih cepat daripada hidrolisis dan fermentasi secara terpisah (SHF).

Sakarifikasi dilakukan dengan memakai enzim selulase yang diproduksi oleh *Aspergillus niger*, fermentasi menggunakan *Saccharomyces cerevisiae*^{8,9}. Proses konversi bahan lignoselulosa menjadi etanol dapat dilakukan dengan beberapa cara yaitu :

1. *Direct Microbial Conversion* (DMC)

Direct Microbial Conversion ialah metoda konversi biomassa selulosa menjadi etanol. Enzim yang dibutuhkan dihasilkan dari mikroorganisme tunggal. Keuntungan dari metoda ini ialah tidak diperlukan proses khusus untuk menghasilkan enzim selulase. Dalam memproduksi enzim diperlukan kontribusi yang signifikan sehingga diperlukan biaya tambahan untuk melakukan hidrolisis enzimatik. Salah satu mikroorganisme yang berpotensi ialah *Fusarium oxysporum* memiliki potensi untuk mengubah tidak hanya D-xilosa, tetapi juga selulosa menjadi etanol dengan proses satu langkah. Kerugian utama dari *Fusarium oxysporum* adalah tingkat konversi menjadi

etanol lebih lambat daripada menggunakan ragi.¹⁰

2. *Separated Hydrolysis and Fermentation* (SHF)

Proses *Separate-Hydrolysis-Fermentation* (SHF) adalah proses pembuatan etanol dimana tahap hidrolisis dan tahap fermentasi berlangsung terpisah. Bahan baku yang mengandung selulosa mengalami proses hidrolisis secara terpisah dari proses fermentasi. Sesudah proses hidrolisis selesai, dilanjutkan proses fermentasi. Hal ini dimaksudkan untuk memudahkan pengontrolan terhadap tiap tahap, agar tercapai hasil yang diinginkan. Selain itu interaksi antar dua tahap bisa diminimalkan. Kelemahan dari metoda ini ialah memerlukan dua reaktor dan memerlukan waktu yang lama.¹⁰

3. *Simultaneous Saccharification and Fermentation* (SSF)

Proses produksi etanol yang lebih baik ialah Simultan Sakarifikasi dan Fermentasi. Pada metoda ini dilakukan kombinasi dari enzim selulase dan mikroba fermentasi dalam satu reaktor. Hal ini memungkinkan proses satu langkah dalam memproduksi glukosa dan fermentasi menjadi etanol. SSF ialah metoda yang baik untuk meningkatkan tingkat keseluruhan selulosa untuk dikonversi menjadi etanol.¹⁰

II. Metodologi Penelitian

2.1. *Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi*

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sampel ampas tebu yang diambil dari sisa pembuatan air tebu di Pasar Simpang Haru, kertas saring, amonium hidroksida (Merck), pepton (Merck), jamur *Aspergillus niger* (Laboratorium Bioteknologi Universitas Andalas), natrium karbonat (Merck), potato dextrose agar (Merck), kalium natrium tartarat (Merck), natrium bikarbonat (Merck), natrium sulfat (Merck), tembaga sulfat pentahidrat (Merck), asam sulfat pekat (Merck), natrium tungstat (Merck), asam molibdat (Merck), natrium hidroksida (Merck), asam pospat (Merck), aquades, aquabides, natrium nitrat (Merck), kalium klorida (Merck), KH₂PO₄ (Merck), mangan sulfat heptahidrat (Merck), besi sulfat (Merck), carboxymethyl cellulose

(CMC), zink sulfat (Merck), asam klorida (Merck), Tween 80 (Merck), ragi roti merk Fermipan dibeli di pasar, asam sitrat (Merck), natrium sitrat (Merck).

Pada penelitian ini alat yang digunakan adalah spektrofotometer UV-Vis, autoclave, inkubator, timbangan analitis, hot plate, peralatan gelas, petridish, jarum ose, spiritus, gerinda, oven, ayakan, sentrifus, *waterbath* shaker dan kromatografi gas (GC 2010 SHIMADZHU).

2.2. Prosedur penelitian

A. Isolasi dan Pemurnian *Saccharomyces cerevisiae*

Ragi roti sebanyak 1 g diencerkan sampai 10^{-8} dengan aquadest steril, kemudian dituang dan diratakan di permukaan medium PDA di dalam cawan petridish. Setelah itu, diinkubasi selama 48 jam pada suhu kamar. Diamati pertumbuhan *Saccharomyces cerevisiae* pada cawan petridish. Pemurnian dilakukan tiga kali pemindahan ke dalam media yang baru sehingga diperoleh *Saccharomyces cerevisiae* murni. Koloni *Saccharomyces cerevisiae* yang telah murni diambil 1 jarum ose lalu diinokulasikan ke dalam media PDA miring.

B. Pretreatment tongkol jagung dengan Campuran NaOH dan NH_4OH

Ampas tebu dipotong menjadi potongan-potongan kecil. Kemudian dijemur dan dihaluskan dengan gerinda. Kemudian diayak sehingga menjadi bubuk halus. Sampel dengan berat 10 g direndam di dalam 100 mL campuran larutan ammonium hidroksida (NH_4OH) dan natrium hidroksida (NaOH) dengan variasi konsentrasi NaOH 2% dan NH_4OH 2, 4, 8, dan 10 % pada suhu kamar (28°C) direndam dalam masing-masing larutan dengan perbandingan 1:10, 1:15 dan 1:20 selama 24 jam pada suhu kamar. Campuran disaring, dicuci berulang kali dengan menggunakan air suling sampai pH netral. Sisa yang didapat dikeringkan hingga mencapai berat konstan pada suhu 105°C dalam oven selama 6 jam.^{3,4}

C. Produksi dan Pengujian Aktifitas Enzim Selulase

Aspergillus niger yang telah diremajakan selama 3 hari dalam medium agar miring ditambahkan dengan 10 mL 0,1 % Tween 80 steril. Kemudian dicampurkan dengan medium produksi enzim, diinkubasi selama 3 hari. Setelah itu, disentrifugasi pada 10000 rpm selama 15 menit pada suhu 4°C . Kultur supernatan digunakan sebagai sumber enzim ekstraseluler kasar.

D. Penentuan aktifitas enzim dengan substrat CMC

Carboxymethyl cellulose (CMC) digunakan sebagai substrat enzim. Campuran reaksi yang mengandung 3,0 mL dari 0,1% (b/v) CMC dalam buffer natrium asetat 0,1 M (pH 5,0) dan 3,0 mL ekstrak kasar enzim. Campuran diinkubasi pada suhu 40°C dalam penangas air dengan pengocokan selama 30 menit. Konsentrasi glukosa yang dihasilkan ditentukan dengan metode Somogy Nelson. Sebanyak 1 mL larutan hasil sakarifikasi dimasukkan ke dalam tabung reaksi. Sebagai blanko digunakan 1 mL aquades. Ke dalam tabung reaksi ditambahkan 1 mL reagen-Nelson kemudian dipanaskan pada air mendidih 20 menit. Setelah itu pindahkan tabung reaksi ke dalam air dingin hingga suhu larutan $\pm 25^\circ\text{C}$, lalu ditambahkan 1 mL reagen fosfomolibdat dan 7 mL aquadest. Larutan dikocok dan didiamkan selama 30 menit, setelah itu ukur absorbansi pada panjang gelombang 580 nm dengan spektrofotometer UV-VIS.¹¹

E. Sakarifikasi Enzimatik Ampas Tebu

Sakarifikasi enzimatik Ampas tebu oleh ekstrak enzim kasar *Aspergillus niger* dilakukan selama 30 menit. Tiga mililiter (3,0 mL) dari 0,1 g hingga 1 g dari masing-masing sampel dalam buffer natrium asetat 0,1 M (pH 5,0) dan 3,0 mL kultur supernatan diinkubasi pada suhu 40°C dalam penangas air dengan pengocokan selama 30 menit. Konsentrasi glukosa hasil sakarifikasi ditentukan dengan metoda Somogy Nelson. Setelah dapat optimumnya dilakukan variasi lama sakarifikasi 30 sampai 105 menit.

F. Persiapan inokulum ragi *Saccharomyces cerevisiae*

Ragi *Saccharomyces cerevisiae* sebanyak 3 jarum ose diinokulasikan dari agar miring ke dalam medium medium Yeast Peptone Dextrose (YPD) diinkubasi pada suhu kamar dengan shaker 130 rpm selama 48 jam. Diambil 10 mL kaldu disentrifugasi pada 4500 rpm selama 5 menit. Supernatan dituangkan, pellet ditambahkan dengan 10 mL akuades steril, disentrifugasi dan supernatan dituang. Perlakuan dengan akuades dilakukan 2 kali. Pelet yang diperoleh ditambahkan 10 mL buffer sitrat 50 mM pH 5,0 dan digunakan sebagai inokulum.

G. Variasi lama fermentasi pada SSF

Sebanyak 0,7 gram bubuk ampas tebu, 1,0 g ekstrak ragi dan 2.0 g pepton ditempatkan di masing-masing labu Erlenmeyer 250 mL, buffer sitrat 50 mM, pH 5,0 ditambahkan untuk membentuk suspensi 80 mL. Kemudian diautoklaf pada 121°C selama 20 menit. Setelah dingin pada temperatur kamar, 10 mL dari filtrat kultur *Aspergillus niger* dan 10 mL inokulum *S. cerevisiae* dimasukkan ke tiap erlenmeyer. Erlenmeyer diinkubasi pada suhu kamar dishaker pada 110 rpm selama 2, 3, 4 dan 5 hari. Kemudian disentrifugasi pada 4500 rpm selama 10 menit dan supernatan didestilasi. Destilat disimpan untuk analisis etanol pada gas kromatografi.^{8,13}

H. Pengaruh Variasi Jumlah Ampas Tebu Pada Fermentasi

Variasi jumlah substrat ampas tebu yang digunakan 1,4, 2,1, 2,8, 3,5 dan 4,2 g. Ke dalam masing-masing substrat ditambahkan 1 g ekstrak ragi, 2 g pepton dan 80 ml buffer sitrat pH 5,0. Setelah diautoklaf ditambahkan 10 ml ekstrak kasar enzim selulase dan 10 ml inokulum ragi. Fermentasi dilakukan selama 3 hari pada suhu kamar menggunakan shaker pada 110 rpm. Konsentrasi etanol yang dihasilkan diukur dengan kromatografi gas.¹³

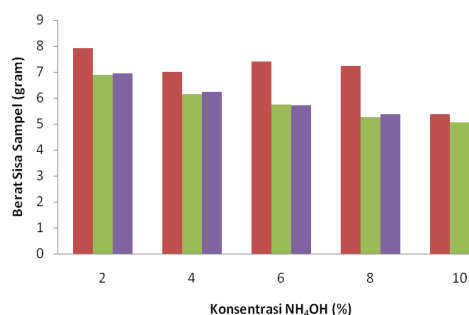
H. Penentuan Konsentrasi Etanol dengan Kromatografi Gas

Konsentrasi etanol ditentukan dengan menggunakan Kromatografi Gas (GC 2010 SHIMADZHU), dilengkapi dengan detektor ionisasi nyala (FID). Digunakan sebuah kolom kromatografi dengan panjang kolom 30 m dan diameter 0,25 mm. Gas pembawanya N₂ (nitrogen) dengan laju alir 136,3 mL/ menit dan tekanan 100 kPa. Suhu injektor, suhu kolom dan suhu detektor masing-masing 150, 60-240, 200 °C. Volume yang disuntikkan 1 µl. Identifikasi dan kuantifikasi didasarkan pada perbandingan langsung kromatogram gas dengan standar etanol. Standar etanol yang digunakan adalah etanol p.a 96 %.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pretreatment Ampas Tebu dengan Campuran NaOH dan NH₄OH

Pada Gambar 1 dapat dilihat perbandingan optimum ialah 1 : 15 karena sampel bersisa paling sedikit. Jika volume larutan dinaikkan, yaitu perbandingan 1 : 20, berat sisa ampas tebu mendekati berat sisa pada perbandingan 1 : 15.



Gambar 1. Kurva Pengaruh Konsentrasi NH₄OH terhadap berat sisa ampas tebu

- Perbandingan berat ampas tebu dengan volume larutan perendam 1:10
- Perbandingan berat ampas tebu dengan volume larutan perendam 1:15
- Perbandingan berat ampas tebu dengan volume larutan perendam 1:20

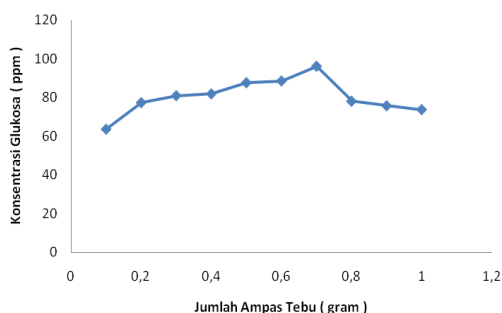
Pada perbandingan volume campuran 1:10 sampel tidak terendam dengan sempurna sehingga reaksi antara NaOH dan NH₄OH dalam melepaskan lignin tidak sempurna, dapat dilihat berat sisa sampel ampas tebu paling banyak. Pada konsentrasi NaOH 2%

dan NH_4OH 10% diperoleh berat sisa ampas tebu paling rendah. Berat sisa ampas tebu yang diperoleh hampir mendekati berat sisa ampas tebu pada perlakuan dengan NaOH 2% dan NH_4OH 8% . Di sini tidak dilakukan lagi peningkatan konsentrasi NH_4OH karena jumlah NH_4OH yang digunakan sudah mendapatkan berat sisa ampas tebu yang mendekati konstan.

3.2 Hasil Aktifitas Enzim dengan Substrat CMC
 CMC yang dipakai sebanyak 0,1 % dalam buffer natrium asetat 0,1 M pH 5,0. Konsentrasi glukosa ditentukan dengan cara memasukkan nilai absorban yang terukur ke dalam persamaan regresi yang diperoleh dari perhitungan kurva standar glukosa. Konsentrasi glukosa yang didapatkan adalah 130,24 ppm. Aktifitas enzim yang diperoleh dengan substrat CMC didapatkan 1,4471 unit.

3.3 Pengaruh Konsentrasi Substrat Ampas Tebu Terhadap Konsentrasi Glukosa

Pada Gambar 2 dapat diketahui bahwa semakin banyak ampas tebu maka semakin tinggi pula konsentrasi glukosa yang dihasilkan. Konsentrasi glukosa optimum diperoleh pada jumlah substrat ampas tebu 0,7 g yaitu 96,15 ppm. Hal ini terjadi karena selulosa yang terdapat pada substrat ampas tebu telah habis dihidrolisis atau enzim telah mencapai kecepatan tetap dan kecepatan reaksi mencapai kondisi optimum. Pada jumlah ampas tebu 0,8 g hingga jumlah 1 g terjadi penurunan konsentrasi glukosa yang dihasilkan. Jika konsentrasi substrat terlalu tinggi dapat menyebabkan inhibisi unkompetitif terhadap enzim yang digunakan sehingga kinerja enzim menurun dan konsentrasi glukosa yang dihasilkan menurun.



Gambar 2. Kurva hubungan jumlah ampas tebu terhadap konsentrasi glukosa yang dihasilkan.

3.4 Pengaruh Lama Sakarifikasi Terhadap Konsentrasi Glukosa

Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa lama sakarifikasi optimum terjadi pada waktu sakarifikasi 75 menit, konsentrasi glukosa 98,49 ppm. Pada waktu sakarifikasi 45 menit hingga 75 menit konsentrasi glukosa yang dihasilkan mendekati konstan. Pada saat ini terjadi kontak yang sempurna antara enzim dengan substrat. Namun apabila waktu tersebut dilanjutkan lebih dari 75 menit maka konsentrasi glukosa yang dihasilkan mengalami penurunan. Pada lama sakarifikasi 90 menit hingga 105 menit dihasilkan konsentrasi glukosa yang semakin menurun yaitu 95,79 ppm dan 72,17 ppm.

Tabel 1. Hubungan lama sakarifikasi terhadap konsentrasi gula yang dihasilkan.

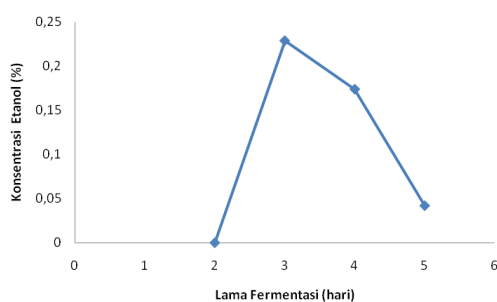
Waktu Sakarifikasi (menit)	Konsentrasi Glukosa (ppm)
30	96,15
45	97,23
60	97,77
75	98,49
90	95,79
105	72,17

3.5 Pengaruh Lama Fermentasi Terhadap Konsentrasi Etanol

Waktu sakarifikasi yang terlalu lama menyebabkan kestabilan dan ketahanan

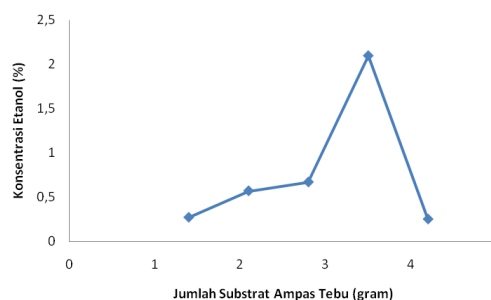
enzim menurun. Pada proses ini enzim selulase yang digunakan merupakan ekstrak selulase kasar sehingga daya tahan enzim cepat menurun pada suhu kamar, yang menyebabkan konsentrasi glukosa rendah.

Dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa etanol terbentuk pada lama fermentasi lebih dari 2 hari karena pada lama fermentasi 2-3 hari fase pertumbuhan mikroba berada pada fase eksponensial. Pada lama fermentasi 2 hari, etanol belum terbentuk sehingga tidak terdeteksi dengan alat GC. Hal ini disebabkan karena *Saccharomyces cerevisiae* membutuhkan waktu yang lama untuk beradaptasi dengan medium yang mengandung ampas tebu dan ekstrak kasar enzim selulase. Pada lama fermentasi 3 hari konsentrasi etanol yang diperoleh 0,23 % Glukosa dalam medium selain digunakan untuk produksi etanol, juga dimanfaatkan oleh khamir untuk pertumbuhannya. Konsentrasi glukosa yang rendah dalam medium akan mengakibatkan rendahnya konsentrasi etanol yang dihasilkan. Selanjutnya pada lama fermentasi 4 hari dan 5 hari, konsentrasi etanol yang dihasilkan semakin menurun. Pada lama fermentasi 4 hingga 5 hari ini pertumbuhan mikroba telah mencapai fase stationer hingga fase death sehingga konsentrasi etanol yang dihasilkan sangat sedikit.



Gambar 3. Kurva hubungan lama fermentasi terhadap konsentrasi etanol yang dihasilkan.

3.5 Pengaruh Jumlah Ampas Tebu Terhadap Konsentrasi Etanol



Gambar 4. Kurva konsentrasi etanol yang dihasilkan berdasarkan variasi jumlah ampas tebu.

Pada Gambar 4 dapat diketahui bahwa jumlah substrat ampas tebu sebanyak 3,5 g menghasilkan konsentrasi etanol yang optimum yaitu 2,11% disebabkan jumlah nutrisi dan glukosa yang tersedia sesuai dengan jumlah mikroba yang digunakan sehingga mikroba bekerja dengan baik untuk mengubah glukosa menjadi etanol. Pada jumlah ampas tebu 4,2 g konsentrasi bioetanol yang didapatkan menurun yaitu 0,25%.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa pretreatment optimum untuk melepaskan lignin adalah pada konsentrasi NaOH 2 % dan NH₄OH 10 % dengan perbandingan berat ampas tebu dan volume larutan perendam 1:15. Aktifitas enzim selulase dari *Aspergillus niger* dengan substrat CMC 0,1 % adalah 1,4471 unit. Konsentrasi glukosa optimum didapatkan 98,49 ppm pada jumlah ampas tebu 0,7 g dan lama sakarifikasi 75 menit. Dengan metoda SSF didapatkan konsentrasi etanol maksimum 2,11 % dengan lama fermentasi 3 hari.

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada analis Laboratorium Bioteknologi Jurusan Kimia FMIPA Unand.

Referensi

1. Howard, R. L. A, E., Resburg, J. V. E. L., Howard, S., **2003**, Lignocellulose biotechnology : issues of bioconversion and enzyme production. *African Journal of Biotechnology*, Vol. 2 (12):602-619.
2. Samsuri, M. G., Baiquni, M., Hermansyah, A., Wijanarko, A., Prasetya, B., Nasikin, M., **2007**, Pemanfaatan Sellulosa Bagas Untuk Produksi Ethanol Melalui Sakarifikasi Dan Fermentasi Serentak Dengan Enzim Xylanase. *Makara Teknologi* 2007, Vol. 11:17-24.
3. Kim, T. H. T, F., and Hicks, B. K., **2008**, Bioethanol production from barley hull using SAA (soaking in aqueous ammonia) pretreatment, *Bioresour Tecnology*, Vol. 99:5694-5702.
4. Himmel, M. E. D., and Johnson, F. S., **2007**, Biomass Recalcitrance : Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production, *Science* 2007, Vol. 315:804-807.
5. Shaibani, M., Ghazvini, S., Andalibi, R. M., and Yaghmaei, S., **2011**, Ethanol Production from Sugarcane Bagasse by Means of Enzymes Produced by Solid State Fermentation Method, *World Academy of Science*, Vol. 59:1836-1839.
6. Anindyawati, T., **2010**, Potensi Selulase Dalam Mendegradasi Lignoselulosa Limbah Pertanian Untuk Pupuk Organik. *LIPi*, Vol. 45:70-77.
7. Wang, Z., Keshwani, D. R., Redding, A. P., and Cheng, J. J., **2010**, Sodium hydroxide pretreatment and enzymatic hydrolysis of coastal Bermuda grass. *Biological System Engineering*, Vol. 143:1-3.
8. Zakpaa, H. D., Mak-Mensah, E. E., and Johnson, F. S., **2009**, Production of bioethanol from corncobs using *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae* in simultaneous saccharification and fermentation. *Afr. J. Biotechnol*, Vol. 8:3018-3022.
9. Elevri, P. A., dan Putra, R. P., **2006**, Produksi Etanol Menggunakan *Saccharomyces cerevisiae* Yang diamobilisasi Dengan Agar Batang. *Akta Kimindo*, Vol.1:105-114.
10. Sun, Y., and Cheng, J., **2002**, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : A review. *Bioresour Technology*, Vol. 83:1 - 11.
11. Pandey, A., Soccol, R. C., Nigam, P., and Soccol, T. V., **2000**, Biotechnological Potential of Agro-Industrial Residues Sugarcane Bagasse, *Bioresour Technol*, Vol. 74:68-90.
12. Gallego-Sanchez, A., Andres, S., Conde, F., San-Segundo, P. A., and Bueno, A., **2012**, Reversal of PCNA ubiquitylation by Ubp10 in *Saccharomyces cerevisiae*. *PLoS genetics*, Vol. 8 (7):1-9.

PENYERAPAN ION Cd (II) DAN Zn (II) DALAM AIR LIMBAH MENGUNAKAN KULIT JENGKOL (*Pithecellobium jiringa* Prain.)

Putri Isnaini, Rahmiana Zein, dan Edison Munaf

Laboratorium Kimia Analitik Lingkungan Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: pisnaini2@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

The sorption ability of *Pithecellobium jiringa* Prain. shell has been investigated for removal Cd(II) and Zn(II) ions. Effect of pH, initial concentration of metal solution, contact time, biosorbent dosage, and agitation rate have been studied for investigating optimal conditions of biosorption process based on batch experiment. The optimal condition for removal Cd(II) ion was achieved at pH 5 within 15 minutes and 0,1 g of biosorbent dosage at agitation rate of 150 rpm in initial concentration of 3000 mg/L. Meanwhile the optimal condition for sorption of Zn(II) was achieved at pH 4 within 90 minutes and 0,1 g of biosorbent dosage at agitation rate of 100 rpm in initial concentration 2000 mg/L. The optimal conditions have been applied in sample of Batang Arau River of Padang city and removal efficiency of metals achieved for Cd(II) and Zn(II) ions were 94,29 % and 74,37%, respectively with metal uptake 0,3922 mg/g and 0,1144 mg/g, respectively. The analysis of FT-IR spectra indicated the possible functional groups involved in sorption process of metals were hydroxyl, carboxyl, sulfonyl. Freundlich and Langmuir isotherm have been studied and good correlation was obtained from Langmuir isotherm with value $\geq 0,976$. The maximum capacity of Cd (II) and Zn(II) ions with *Pithecellobium jiringa* Prain. shell determined from Langmuir isotherm were found to be 20,32 mg/g and 16,67 mg/g, respectively.

Keywords: Biosorption, Cd(II), Zn(II), *Pithecellobium jiringa* shell, adsorption isotherm.

I. Pendahuluan

Polusi lingkungan oleh logam berat menjadi suatu *problem* yang sangat serius di berbagai negara terutama daerah berkawasan industri. Logam berat masuk ke dalam lingkungan melalui limbah cair dari proses industri seperti elektroplating, pabrik plastik, pertambangan, proses metalurgi dan berbagai proses industri lainnya. Beberapa logam berat menjadi penting untuk tubuh sebagai mikronutrisi seperti tembaga, seng, selenium, mangan, kobalt dan lain-lain, namun kebanyakan mereka adalah berbahaya dalam konsentrasi yang tinggi karena bisa menjadi beracun.

Sehingga logam berat dengan tingkat keracunannya yang tinggi menjadi perhatian besar karena membahayakan bagi kesehatan manusia dan kelangsungan makhluk hidup di lingkungan.

Logam berat tidak dapat terdegradasi menjadi produk yang tidak berbahaya sehingga telah dikembangkan beberapa teknologi untuk penghilangan logam berat dalam air yang terkontaminasi seperti presipitasi, filtrasi membran, *ion-exchange*, adsorpsi serta ko-presipitasi. Namun metoda tersebut memiliki beberapa kekurangan seperti penghilangan logam yang tidak komplit, peralatan yang mahal,

dan perlunya *monitoring systems*. Kerugian besar lainnya dari metode konvensional ini adalah produksi endapan kimia yang beracun dan pengolahan limbah menjadi tidak ramah lingkungan. Oleh karena itu pentingnya sebuah alternatif penyerapan logam berat dengan biaya yang lebih murah dan ramah lingkungan.

Biosorpsi merupakan metoda yang menarik perhatian peneliti karena menggunakan material alternatif dengan biaya yang sangat murah, ketersediannya mudah, dan adsorban yang sangat efektif. Biomaterial yang telah digunakan untuk penyerapan ion Cd(II) dan Zn(II) diantaranya adalah perlit,¹ lumut (*Musci*),² kulit salak,³ tangkai jagung,⁴ dan sampah pertanian lainnya.

Kadmium merupakan salah satu logam berat, bersifat racun dengan tingkat yang tinggi bagi manusia, tanaman, dan hewan. Logam ini menjadi perhatian khusus karena tidak dapat didegradasi. Jalur antropogenik utama yang dilalui kadmium sehingga masuk ke dalam lingkungan adalah melalui limbah dari proses industri seperti elektroplating, peleburan, manufaktur paduan, pigmen, plastik, pupuk, pestisida, pertambangan, pabrik tekstil dan penyulingan.⁵

Zinc tersedia dalam berbagai bentuk, termasuk debu, foil, butiran, bubuk, potongan, bubuk nanosize diaktifkan, ditembak, dan bentuk berlumut. Ditemukan di blende mineral seng (sfalerit) (ZnS), *calamine* (ZnO), *franklinite*, *smithsonite* ($ZnCO_3$), *willemite* (Zn_2SiO_4), dan *zincite* (ZnO). Para produsen terbesar adalah Australia, Kanada, Peru dan Amerika Serikat. Produksi tahunan sekitar 5 juta ton.⁷ Pada penyerapan ion Zn(II) menggunakan abu sabut kelapa, penyerapannya meningkat dengan meningkatnya pH, waktu kontak, dan konsentrasi awal ion Zn(II).⁸ Sementara dengan menggunakan biosorben lumpur teraktivasi kering, dilakukan analisis FT-IR, dan menunjukkan bahwa gugus fungsi amina paling utama

terlibat selama penyerapan ion Zn(II) dan sebagian gugus fungsi hidroksida.⁹

Kulit jengkol merupakan sampah pertanian yang bisa dijadikan sebagai biosorben dengan biaya yang sangat murah. Kulit keras jengkol sampai saat ini masih merupakan limbah yang tidak dimanfaatkan dan tidak mempunyai nilai ekonomi, padahal kulit jengkol mengandung beberapa senyawa-senyawa aktif seperti alkaloid, flavonoid, glikosida antraknon, tannin, triterpenoid/steroid, dan saponin.¹⁰

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah Kulit jengkol, $CdCl_2 \cdot H_2O$ dan $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, NaOH, HNO_3 , *aquabides*, dan kertas saring

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah timbangan analitik, *cruiser*, pH meter, *shaker*, Atomic Absorption Spectroscopy (AAS; Varian SpectrAA-400 spectrometer), Fourier Transform Infra Red (Unican Mattson Mod 7000 FTIR spectrometer using KBr pellets).

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Persiapan Kulit Jengkol biosorben

Kulit jengkol dicuci dengan air kran, dikeringkan, dipotong-potong kecil pada suhu ruangan. Kulit jengkol yang telah kering dihaluskan menggunakan *cruiser*, dan diayak menggunakan ayakan dengan ukuran 150 μm partikel. Serbuk kering kulit jengkol direndam dengan HNO_3 0,1 M selama 3 jam, kemudian disaring dan dibilas sampai netral dengan menggunakan *aquabidest*, selanjutnya dikeringkan pada suhu ruangan. Serbuk disimpan dalam botol.

2.2.2 Pembuatan larutan ion Cd(II) dan Zn(II)

Untuk membuat larutan $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ dan $CdCl_2 \cdot H_2O$ konsentrasi 20, 100, 300, 600, 900, 2000, 3000, dan 4000 mg/L maka terlebih dahulu akan dibuat larutan induk 4000 mg/L. 6,5925 gram $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; 3,5818 g $CdCl_2 \cdot H_2O$ dilarutkan dengan 500 mL

aquadest. Larutan induk 4000 mg/L dincirkan untuk mendapatkan konsentrasi konsentrasi 20, 100, 300, 600, 900, 2000, 3000 mg/L.

2.2.3 Percobaan Biosorpsi Batch

Untuk mengetahui karakteristik biosorpsi dari kulit jengkol terhadap ion logam Cd(II) dan Zn(II), proses adsorpsi akan dilakukan pada temperatur ruangan dalam dua erlenmeyer 50 mL yang masing-masingnya berisi 0,3 g adsorben 150 μm dengan 25 mL larutan Cd(II) dan Zn(II) 20mg/L. pH larutan diatur dengan penambahan HNO₃ atau NaOH (0,1 dan 0,01 M). Kemudian diaduk dengan kecepatan 100 rpm selama 90 menit menggunakan shaker. Lalu diangkat dari shaker dan larutan dipisahkan dari biomassa dengan menggunakan kertas saring, filtrat diambil untuk mengetahui konsentrasi akhir ion Cd(II) dan Zn(II). Konsentrasi akhir (C_e) dari logam diukur dengan SSA. Jumlah logam yang teradsorpsi per unit kulit jengkol (mg logam/ g adsorbent) dihitung dengan persamaan (1):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Persentase penyerapan logam dihitung dengan persamaan (2):

$$\% \text{ penyerapan} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

Dimana C_i adalah konsentrasi awal logam (mg/L), C_e konsentrasi kesetimbangan logam dalam larutan (mg/L), V , volume larutan (L), dan m adalah berat kulit jengkol dalam g.

2.2.3.1 Pengaruh pH

Penyerapan ion logam sangat ditentukan oleh kondisi pH larutan. Percobaan dilakukan pada pH 2, 3, 4, 5, 6, dan 7. Ke dalam 12 buah erlenmeyer dimasukkan 0,3 g biosorben 150 μm dan ditambahkan 25 mL larutan ion logam Cd(II) dan Zn(II) 20 mg/L selanjutnya HNO₃ (0,1 dan / 0,01 M) dan NaOH (0,1 dan / 0,01 M) ditambahkan untuk mengatur pH. Pengadukan dilakukan dengan kecepatan 100 rpm selama 90 menit.

Larutan disaring dan filtratnya dianalisis dengan SSA.

2.2.3.2 Pengaruh konsentrasi ion logam

Ke dalam beberapa erlenmeyer dimasukkan 0,3 g biosorben 150 μm dan ditambahkan 25 mL larutan ion Cd(II) dan Zn(II) dengan variasi konsentrasi (20, 100, 300, 600, 900, 2000, 3000 mg/L). Pengadukan dilakukan dengan kecepatan 100 rpm selama 90 menit. Percobaan dilakukan ada pH optimum. Larutan disaring dan filtratnya dianalisis dengan SSA.

2.2.3.3 Pengaruh waktu kontak

Ke dalam beberapa erlenmeyer dimasukkan 0,3 g biosorben dengan konsentrasi awal optimum dan ditambahkan 25 mL larutan ion Cd(II), Zn(II) pada pH optimum. Pengadukan dilakukan dengan kecepatan 100 rpm. Percobaan dilakukan dengan variasi waktu kontak 15, 30, 60, 90, 120 menit. Larutan disaring dan filtratnya dianalisis dengan SSA.

2.2.3.4 Pengaruh Jumlah Biosorben

Ke dalam beberapa erlenmeyer dimasukkan biosorben dengan massa 0,1; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2 gram dan ditambahkan 25 mL larutan ion Cd(II) dan Zn(II) dengan konsentrasi optimum. Pengadukan dilakukan dengan kecepatan 100 rpm. Percobaan dilakukan pada pH dan waktu kontak optimum. Larutan disaring dan filtratnya dianalisis dengan SSA.

2.2.3.5. Pengaruh Kecepatan Pengadukan

Ke dalam beberapa erlenmeyer dimasukkan biosorben dengan massa optimum ditambahkan 25 mL larutan ion logam Cd(II) dan Zn(II) dengan konsentrasi optimum. Pengadukan dilakukan pada kecepatan 50, 100, 150 dan 200 rpm. Percobaan dilakukan pada pH dan waktu kontak optimum. Larutan disaring dan filtratnya dianalisis dengan SSA.

2.2.3.6 Aplikasi Pada Sampel Air Batang Arau kota Padang

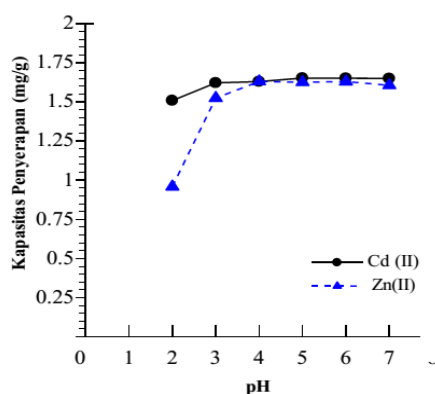
Sampel air Batang Arau diambil dan dimasukkan ke dalam botol lalu

ditambahkan HNO₃ beberapa tetes, selanjutnya diukur konsentrasi awal dari ion Cd(II) dan Zn(II) dalam sampel air Batang Arau tersebut. Sampel air Batang Arau selanjutnya diperlakukan dengan kondisi optimum ion Cd(II) dan Zn(II) masing-masing dengan volume 25 ml dalam erlenmeyer 50 ml. Larutan disaring dan filtratnya dianalisis dengan SSA.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh pH terhadap Penyerapan Ion Logam Cd(II) dan Zn(II)

Pengaruh pH dipelajari dalam rentang pH 2 - 7 karena pH merupakan parameter yang paling penting selama proses penyerapan. Hasil yang didapatkan ditunjukkan dalam gambar 1 di bawah ini.



Gambar 1. Pengaruh pH terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) dan Zn(II) dengan konsentrasi awal 20 mg/L dan massa biosorben 0,3 g selama 90 menit dengan kecepatan pengadukan 100 rpm.

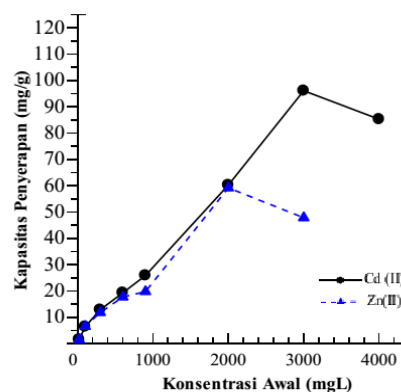
Dari gambar 1 terlihat kapasitas penyerapan yang rendah dari ion Cd ditunjukkan pada pH ≤ 2 dan penyerapan maksimum dicapai pada pH 3 - 7. Sedangkan untuk ion Zn (II) pada pH ≤ 3 memberikan kapasitas penyerapan yang lebih rendah dan penyerapan maksimum didapatkan dalam rentang pH 4 -7. Pada pH rendah, ion logam harus bersaing dengan ion H⁺ untuk menempati sisi aktif dari permukaan biosorben dan kompetisi ini semakin melemah karena pH semakin meningkat sehingga semakin banyak ion Cd yang

akan menggantikan ion H⁺ yang terikat pada permukaan biosorben.

Untuk perlakuan dalam parameter selanjutnya, pH optimum untuk ion Cd yang digunakan adalah pH 5 dan hasil yang sama juga didapatkan oleh penyerapan biomass *Sargassum baccularia*.¹¹ Sedangkan untuk ion Zn adalah pH 4 karena penyerapan optimum ion Zn juga dicapai pada pH 4 oleh penyerapan biomass *P.ostreatus*¹² dan *Ficus hispida*.¹³

3.2. Pengaruh konsentrasi awal ion logam terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) dan Zn(II)

Pengkuran pengaruh konsentrasi ion-ion logam terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) dan Zn(II) dilakukan dalam variasi konsentrasi 20 - 4000 mg/L. Pengaruh konsentrasi penting untuk dipelajari karena komposisi dalam larutan akan mempengaruhi kapasitas penyerapan nantinya dan hasilnya dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi awal ion logam terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) pada pH 5 dan Zn(II) pada pH 4 masing-masing dengan massa biosorben 0,3 g selama 90 menit pada kecepatan pengadukan 100 rpm.

Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi maka akan semakin besar kapasitas penyerapan ion logam tersebut. Ini dikarenakan semakin besar konsentrasi maka semakin banyak ion logam yang akan

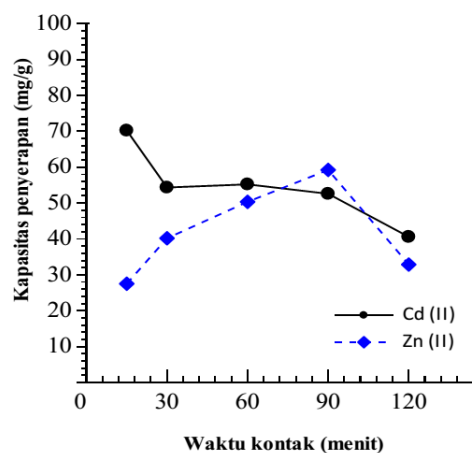
bersaing untuk terikat pada gugus fungsi dari biosorben. Namun pada suatu titik akan didapatkan bahwa kapasitas penyerapan akan menurun dengan peningkatan konsentrasi awal dari larutan ion logam karena pada permukaan biosorben telah jenuh.

Penyerapan optimum pada ion logam Cd(II) yang terlihat pada gambar 2 adalah pada konsentrasi 3000 mg/L sedangkan pada ion logam Zn (II) pada konsentrasi 2000 mg/L dengan kapasitas penyerapan masing-masing ion logam adalah 96.170 mg/g dan 267 mg/g. Ini menunjukkan bahwa ion logam Cd(II) lebih kuat tertarik pada gugus fungsi dari kulit jengkol dibanding ion logam Zn (II) dan hasil yang sama juga dilaporkan oleh peneliti sebelumnya.¹⁴⁻¹⁷ Hal ini dapat disimpulkan bahwa ion Cd dengan jari-jari atom yang lebih besar dibandingkan ion Zn menyebabkan ion Cd memiliki sifat elektropositif yang lebih besar sehingga ion Cd lebih banyak terikat dengan gugus fungsi yang bermuatan negatif pada permukaan biosorben.

3.3. Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) dan Zn(II)

Gambar 3 menunjukkan pengaruh waktu kontak ion logam dengan biosorben kulit jengkol. Waktu kontak dipelajari dengan variasi 15 – 120 menit untuk melihat berapa lama waktu yang dibutuhkan dalam mencapai penyerapan optimum.

Dari gambar 3 terlihat bahwa lamanya waktu kontak pada ion logam Cd terhadap kapasitas penyerapan mengalami penurunan dengan bertambahnya waktu kontak antara ion logam dengan biosorben. Waktu kontak optimum untuk ion logam Cd adalah 15 menit yang menandakan bahwa proses penyerapan ion logam Cd berlangsung cepat. Kapasitas penyerapan ion logam Cd menurun ketika ion logam dikontakkan lebih lama karena lepasnya ion sudah terikat pada sisi aktif biosorben. Sementara untuk ion Zn (II), penyerapan

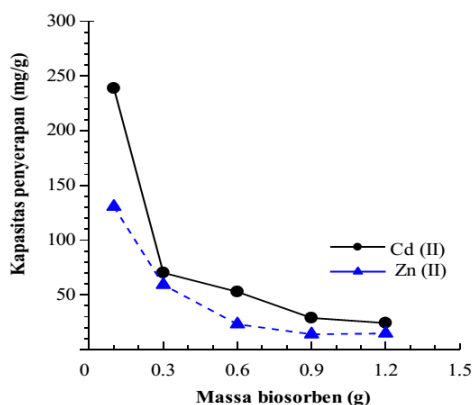


Gambar 3. Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) pada pH 5 dan konsentrasi awal 3000 mg/L, Zn(II) pada pH 4 dan konsentrasi awal 2000 mg/L masing-masing dengan massa biosorben 0,3 g pada kecepatan pengadukan 100 rpm.

optimum membutuhkan waktu yang lebih lama yaitu 90 menit dengan kapasitas penyerapan yang lebih rendah dibanding ion Cd(II) dan terjadi penurunan yang signifikan ketika waktu kontak 120 menit. Hal ini dapat dikaitkan dengan keelektropositifan dari kedua ion logam, ion Cd dengan keelektropositifan yang lebih besar maka tidak membutuhkan waktu yang lama untuk berikatan dengan sisi aktif dibanding ion Zn.

3.3. Pengaruh massa adsorban terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) dan Zn(II)

Gambar 4 memperlihatkan pengaruh massa biosorben terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cd dan Zn. Peningkatan massa biosorben menyebabkan penurunan kapasitas penyerapan ion Cd(II) dan Zn(II). Kapasitas penyerapan lebih besar saat massa biosorben lebih rendah, ini bisa disebabkan perbandingan antara ion logam



Gambar 4. Pengaruh massa biosorben terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) pada pH 5 dan konsentrasi awal 3000 mg/L selama 15 menit , Zn(II) pada pH 4 dan konsentrasi awal 2000 mg/L selama 90 menit masing-masing dengan kecepatan pengadukan 100 rpm.

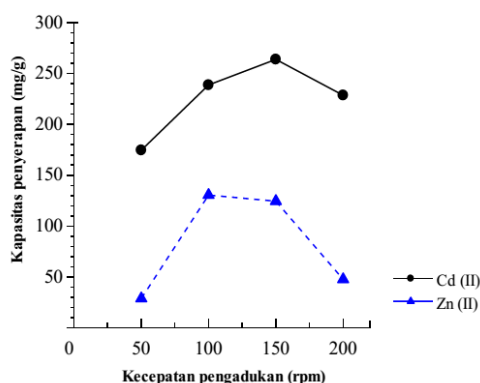
dan biosorben sehingga menghasilkan gumpalan dari biomassa dan mungkin menyebabkan gangguan pada sisi aktif atau juga bisa disebabkan ketidakcukupan ion logam dalam larutan terhadap sisi aktif yang tersedia.¹⁶ Ketika konsentrasi dari biosorben rendah, ion logam dalam larutan tidak akan hanya terserap ke permukaan biomassa, tapi juga akan masuk kedalam bagian intraseluler.¹⁸

3.5. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) dan Zn(II)

Hasil pengukuran dari pengaruh kecepatan pengadukan terhadap penyerapan ion Cd(II) dan Zn (II) ditunjukkan pada gambar 5 di bawah ini.

Sebagaimana yang ditunjukkan oleh gambar 5, kapasitas penyerapan ion Cd(II) meningkat dari 174,75 menjadi 264 mg/g dengan peningkatan kecepatan pengadukan 50 sampai 150 ppm. Penurunan kapasitas penyerapan terjadi pada kecepatan 200 rpm dan hasil yang sama oleh penyerapan *Sugarcane bagasse*.¹⁹ Hal ini dikarenakan kecepatan difusi ion Cd(II) dari *bulk liquid* ke lapisan pembatas cairan yang mengelilingi

partikel meningkat ketika kecepatan pengadukan ditingkatkan karena semakin kuatnya tumbukan dan menyebabkan penurunan ketebalan dari lapisan pembatas cairan dan pada kecepatan pengadukan yang terlalu besar nantinya akan menyebabkan ion logam terlepas dari permukaan biosorben.



Gambar 5. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) pada pH 5 dan konsentrasi awal 3000 mg/L selama 15 menit , Zn(II) pada pH 4 dan konsentrasi awal 2000 mg/L selama 90 menit, masing-masing dengan massa biosorben 0,1 g.

Sementara itu, ion Zn(II) juga terserap lebih sedikit pada kecepatan 50 rpm. Pada kecepatan yang lebih rendah, penyebaran biosorben dalam larutan lebih kecil sehingga menurunkan kemampuan antara permukaan biosorben dan ion logam untuk berkontak satu sama lain karena terjadi penggumpalan partikel dari biosorben sehingga membutuhkan waktu yang lama untuk mencapai kesetimbangan.¹⁷ Namun kecepatan optimum untuk penyerapan ion Zn(II) dicapai pada kecepatan 100 rpm dan mengalami penurunan ketika kecepatan pengadukan ditingkatkan. Ini juga bisa dikaitkan dengan sifat elektropositif ion Zn yang lebih kecil dibanding ion Cd, sehingga kekuatan ikatan antara ion Zn dengan gugus fungsi pada biosorben lebih lemah.

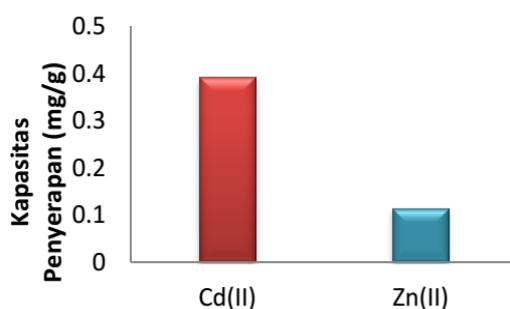
3.6. Aplikasi pada sampel air Batang Arau kota Padang

Dengan menggunakan kondisi optimum yang didapat pada penelitian ini maka diaplikasikan untuk menganalisa dan mereduksi ion logam Cd(II) dan Zn(II) pada sampel air Batang Arau kota Padang. Sebelum kondisi optimum diaplikasikan ke dalam sampel air Batang Arau, terlebih dahulu diukur konsentrasi awal dari sampel air Batang Arau tersebut dan didapatkan :

Tabel 1. Data pH dan konsentrasi ion logam dalam sampel air Batang Arau

Ion logam	Cd (II)	Zn(II)
Konsentrasi awal (mg/L)	1.664	0.6156
Konsentrasi akhir (mg/L)	0.0357	0.1578

Hasil dari aplikasi kondisi optimum ditunjukkan pada gambar 6 di bawah ini.



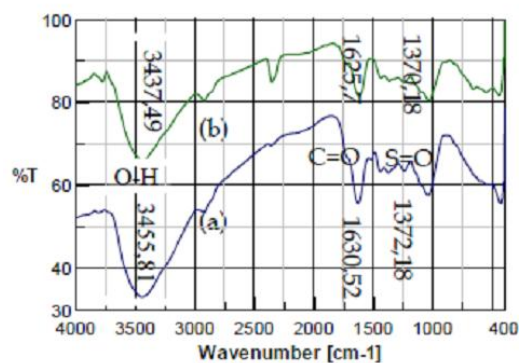
Gambar 6. Kapasitas Penyerapan dari aplikasi pada air limbah muaro dengan perlakuan kondisi optimum ion Cd(II) dan Zn(II).

Pada gambar 6 terlihat bahwa perlakuan air Muaro dengan biosorben kulit jengkol menunjukkan bahwa efisiensi penyerapan ion Cd(II) lebih tinggi dibanding ion Zn(II). Seperti yang telah disebutkan pada diskusi sebelumnya bahwa ion Cd(II) memiliki sifat yang lebih elektropositif dibanding ion Zn(II). Pada penyerapan ion Cd(II) didapatkan efisiensi penyerapan sebesar 94,29 % dengan kapasitas penyerapan 0,3922 mg/g sedangkan ion Zn(II) sebesar 74,37 % dengan kapasitas penyerapan 0.1144 mg/g.

Dari hasil pengukuran dapat dilihat bahwa efisiensi penyerapan tidak mencapai 100 % walaupun konsentrasi dari ion Cd dan Zn sangat kecil dalam sampel air Batang Arau tersebut, hal ini mungkin disebabkan adanya ion logam lain sehingga terjadi kompetisi selama penyerapan pada kulit jengkol yang menyebabkan sisi aktif dari biosorben telah terisi oleh ion logam lain.

3.7. Analisa FT-IR

FT-IR dilakukan untuk menganalisa gugus fungsi yang berperan selama proses penyerapan, karena gugus fungsi merupakan salah satu kunci untuk mengetahui mekanisme dari ikatan logam pada permukaan biosorben. Gambar 7 di bawah ini merupakan hasil pengukuran FT-IR dari biosorben kulit jengkol sebelum dan sesudah dikontakkan dengan ion logam Cd. Dari spektrum FT-IR yang didapatkan terlihat adanya pergeseran pita dan perubahan intensitas dari beberapa gugus fungsi yang berperan selama proses penyerapan. Pergeseran pita pada angka gelombang menunjukkan bahwa adanya proses pengikatan logam yang berlangsung pada permukaan adsorban.



Gambar 7. Hasil Pengukuran FT-IR biosorben kulit jengkol sebelum (a) dan sesudah (b) dikontakkan dengan ion Cd(II).

Adanya pita kuat and lebar pada 3780-3000 cm^{-1} (Gbr a dan Gbr b) menandakan adanya gugus -OH dan -NH. Pergeseran pita pada 3455,81 cm^{-1} (gbr. a) menjadi 3437,49 cm^{-1} (gbr. b) menandakan pengikatan kadmium

pada gugus hidroksil, hal yang sama juga dilaporkan oleh peneliti sebelumnya.²¹

Peningkatan regangan yang semakin tajam disertai pergeseran pita 1630.52 cm⁻¹ (gbr. a) dan 1625.7 cm⁻¹ (gbr.b) menunjukkan daerah

ciri khas dari gugus C=O dari asam karboksilat, seperti yang dilaporkan oleh peneliti sebelumnya.¹⁴ Adanya pita pada 1036.55 cm⁻¹ (gbr. a) dan 1034.62 cm⁻¹ (gbr. b) juga menandakan adanya gugus fungsi C-O dari alkohol dan asam karboksilat. Gugus sulfonil S=O juga terlibat ditandai dengan adanya pergeseran pita pada 1372 cm⁻¹, hal ini juga dilaporkan oleh peneliti sebelumnya.¹⁷ Dari spektrum FT-IR memberikan informasi bahwa gugus hidroksil, karboksil, sulfonil terlibat selama proses penyerapan ion Cd.

3.8. Analisa Isoterm Biosorpsi

Model isoterm adsorpsi digunakan untuk mengkarakterisasi interaksi dari ion Cd dan Zn dengan biomassa kulit jengkol. Model Langmuir berdasarkan asumsi bahwa penyerapan maksimum terjadi ketika sebuah lapisan monolayer dari molekul padat yang tersedia telah jenuh pada permukaan adsorben, energi penyerapan konstan dan tidak ada interaksi dari molekul adsorbat di sekitar lapisan permukaan adsorben. Sementara itu Model Freundlich berdasarkan hubungan empiris dimana mengasumsikan energi penyerapan logam pada permukaan adsorban bergantung apakah sisi di sekitarnya telah terisi atau tidak.²⁰

Persamaan isoterm Freundlich :

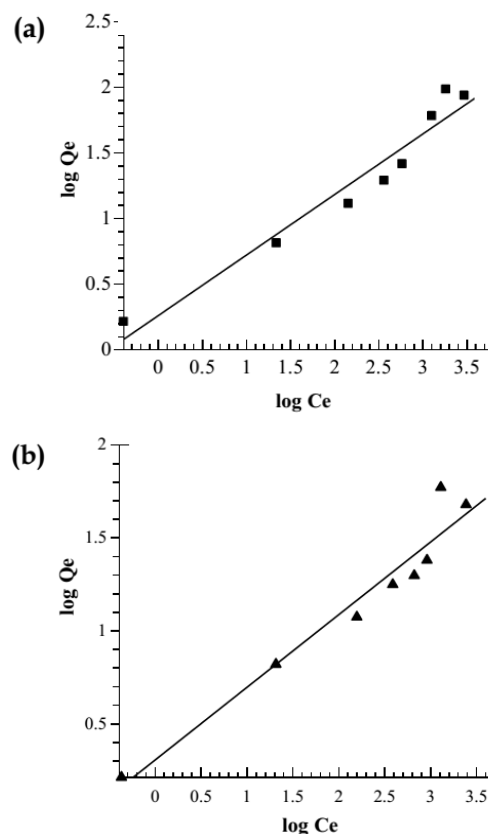
$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Persamaan isoterm Langmuir :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}K_L} \frac{1}{C_e}$$

Gambar 8 merupakan plot dari log Ce dengan log Qe berdasarkan model isoterm Freundlich untuk mendapatkan nilai

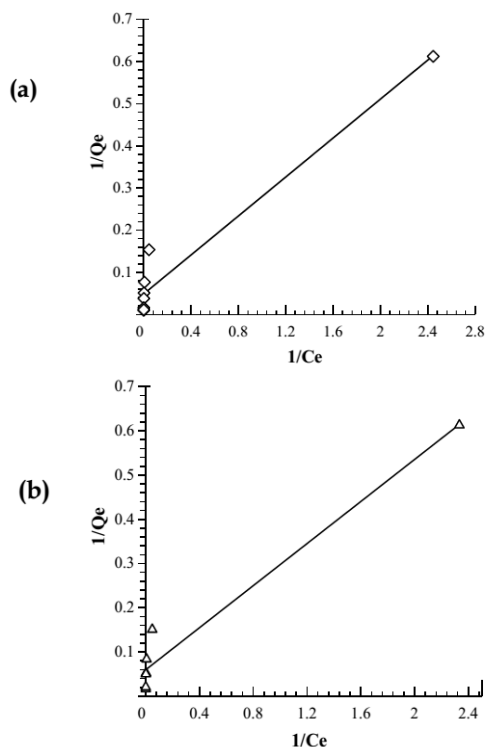
intersep K_F dan slop n. Sementara itu Model langmuir ditunjukkan pada gambar 9 dengan plot antara 1/Ce dengan 1/Qe untuk mengetahui kapasitas penyerapan maksimum yang dihubungkan dengan konstanta Q_{max} dan afinitas penyerapan K_L yang mana didapatkan dari intersep dan slope pada gambar 9.



Gambar 8. Isoterm Freundlich untuk penyerapan ion Cd (a) dan Zn (b) oleh kulit jengkol.

Pada tabel 2 dapat kita lihat bahwa Koefisien korelasi yang lebih bagus ditunjukkan pada model Langmuir baik untuk ion Cd maupun ion Zn. Ini dapat diasumsikan bahwa penyerapan ion Cd dan Zn dengan kulit jengkol melalui mekanisme kimisorpsi dengan terbentuknya lapisan homogen. Namun berdasarkan nilai n pada model Freundlich, juga dapat dikatakan bahwa penyerapan terjadi melalui fisisorpsi. Ini juga didukung dengan nilai n > 1 (tabel 2) yang menandakan proses fisisorpsi. Nilai n mengindikasikan derajat non-linear antara

konsentrasi larutan dan penyerapan, jika $n = 1$ maka penyerapannya linear; $n < 1$ penyerapan melalui proses kimia; $n > 1$ adalah proses fisika.²¹



Gambar 9. Isoterm Langmuir untuk penyerapan ion Cd (a) dan Zn (b) oleh kulit jengkol.

Tabel 2. Koefisien isoterm Langmuir dan Freundlich pada penyerapan ion Cd dan Zn dengan kulit jengkol.

Logam	Langmuir			Freundlich		
	Q_{max} (mg/g)	K_L	R^2	K_f	n	R^2
Cd	20,32	0,213	0,9762	1,8316	2,17	0,9719
Zn	16,67	0,252	0,9807	2,0258	2,56	0,9708

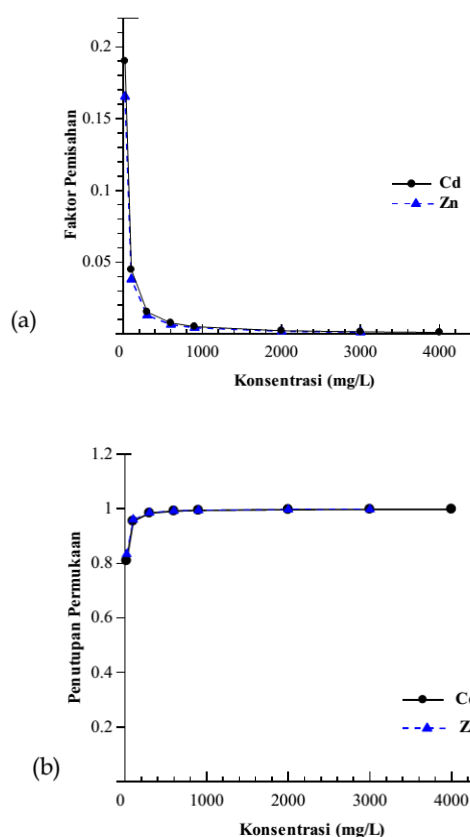
Selain itu karakter utama dari isoterm langmuir yang bisa digunakan untuk memprediksi afinitas antara sorbat dan sorben menggunakan faktor pemisahan (R_L). Nilai faktor pemisahan (R_L) menyediakan informasi penting mengenai proses penyerapan. Nilai R_L menentukan jenis isoterm Langmuir irreversibel ($R_L=0$), baik ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L=1$) atau tidak baik ($R_L > 1$).²¹ Nilai R_L yang didapatkan untuk

ion Cd maupun ion Zn antara 0,02-0,5 untuk konsentrasi ion logam 20-4000 mg/L, maka dapat dikatakan bahwa nilai tersebut menandakan penyerapan yang baik.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)}$$

Tingkat penutupan permukaan dapat dihitung dengan rumus :

$$\Theta = \frac{K_L C_0}{1 + K_L C_0}$$



Gambar 10. Plot faktor pemisahan (R_L) (a) dan penutupan permukaan (Θ) (b) terhadap konsentrasi ion logam Cd(II) dan Zn (II)

Konstanta dari isoterm langmuir yang penting lainnya adalah Q_{max} . Ini memberikan informasi mengenai kapasitas penyerapan maksimum dari kulit jengkol terhadap penyerapan ion Cd dan Zn. Pada tabel 3 dapat dilihat bahwa kapasitas penyerapan untuk ion Cd lebih besar

dibanding ion Zn. Hasil yang sama juga didapatkan dari peneliti sebelumnya dengan biomaterial *Sargassum sp.*²² Namun nilai konstanta K_L ion Zn lebih besar dibanding ion Cd, dimana afinitas atau energi penyerapan ion Zn lebih besar dibanding ion Cd, karena nilai konstanta K_L yang lebih besar yang diinginkan. Hasil yang sama juga didapatkan dari peneliti sebelumnya dengan biomaterial *Sargassum sp.*²²

Tabel 3 di bawah ini merupakan nilai kapasitas penyerapan maksimum dari beberapa biomaterial dan dapat dilihat bahwa kulit jengkol memiliki kapasitas penyerapan yang cukup besar:

Tabel 3. Nilai Q_{max} dari beberapa biomaterial

Logam	Biomaterial	Q_{max} (mg/g)	Lit.
Cd	Kulit <i>Pithecellobium jiringa</i>	20,32	Penulis
	<i>Sugarcane bagasse</i>	6,79	2
	<i>Ipomea aquatica</i>	9,54	23
	Daun <i>Psidium guajava</i>	4,28	24
	Daun <i>Eriobotrya japonica</i>	29,240	25
Zn	Kulit <i>Cocos nucifera L</i>	285,7	26
	<i>Pithecellobium jiringa</i>	16,67	Penulis
	Tangkai jagung	30,30	4
	<i>Cocos nucifera L</i>	17,857	27
	Abu <i>Cedrus Deodara</i>	125	28

IV. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan didapatkan beberapa kesimpulan yaitu kulit jengkol dapat digunakan sebagai biosorben untuk ion logam Cd(II) dan Zn(II). Kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) sebesar 264 mg/g pada pH 5, konsentrasi awal 3000 mg/L, massa biosorben 0,1 g dan kecepatan pengadukan 150 rpm selama 15 menit. Kapasitas penyerapan ion logam Zn(II) sebesar 130,65 mg/g pada pH 4, konsentrasi awal 2000 mg/L, massa biosorben 0,1 g dan kecepatan pengadukan 100 rpm selama 90 menit.

Menurut isotherm Langmuir, kapasitas penyerapan maksimum ion Cd(II) dan Zn

(II) masing-masing 20,3165 mg/g dan 16,6697 mg/g. Berdasarkan koefisien n dari isotherm Freundlich, interaksi yang terjadi selama proses penyerapan melalui fisisorpsi dengan nilai $n > 1$.

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada Analis-analis Laboratorium Jurusan Kimia yang turut membantu selama penelitian ini.

Referensi

1. Munaf, E., Suhaili, R., Anwar, Y., Indrawati, and Zein, R., **2009**, Dynamic Removal of Toxic Metals from Wastewater using Perlite as Sorbent. *Asian Journal of Chemistry*, 21 (3), 2059-2066,.
2. Deswati, Munaf, E., Zein, R., Suhaili, R., Agusti, S., **2000**, Pemanfaatan lumut (Musci) sebagai penyerap ion logam besi, kadmium, tembaga, kromium, dan seng dalam air limbah, *J. Kimia Andalas*, 2000, 6, 14-20.
3. Suhaili, R., Munaf, E., Zein, R., Deswati, Kayora, E. **2000**, The use of Salak husk for removal iron, cadmium, chromium, zinc, and copper from waste water, *J. Kimia Andalas*, 6, 49-53.
4. El-Sayed, G. O., Dessouki, H. A., and Ibrahim, S. S., **2011**, Removal of Zn(II), Cd(II) and Mn(II) from aqueous solutions by adsorption on maize stalks. *The Malaysian J. of Analytical Sciences*, 15(1), 8-21.
5. Grayson M., and Othumer K., **1978**. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 43rd ed., John Wiley & Sons.
6. Rao, K. S., Mohapatra, M., Anand, S., and Venkateswarlu, P., **2010**, Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International J. Eng., Science and Tech.*, 2(7), 81-103.
7. Freshney, P. A., **2008**, *Earts's core v 1.1 beta/August 9th*.
8. Israel, U., and Eduok, U. M., **2012**, Biosorption of zinc from aqueous solution using coconut (*Cocos nucifera L*)

- coir dust. *Archives of Applied Science Research*, 4 (2), 809-819.
9. Chunping, Y., Wang, J., Lei, M., Xie, G., Zeng, X., Luo, S., **2010**, Biosorption of zinc(II) from aqueous solution by dried activated sludge, *J. Environmental sciences*, 22(5), 675-680.
 10. <http://repository.usu.ac.id/bitstream/123456789/29342/1/Appendix.pdf>. Diakses 22 Oktober **2012**, 15:22.
 11. Hashim, M. A, Chu, K. H., **2004**, Biosorption of Cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal*, , 97, 249-255.
 12. Arbanah, M, Najwa, M. R. M., Ku, K. H., and Halim, **2012**, Biosorption of Cr(III), Fe(II), Cu(II), Zn(II) ions from Liquid Laboratory Chemical Waste by *Pleurotus ostreatus*. *Int. Journal of Biotechnology for Wellness Industries*, 2012, 1, 152-162.
 13. Namdeti, R., and Pulipati, K., **2013**, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamics Studies on Biosorption of Zinc (II) by *Ficus hispida* Leaf Powder. *Int. Research Journal of Biotechnology*. 2013. 4 (1). 15-26.
 14. Sheng, P.X, Ting, Y-P., Chen, J. P., and Hong, L., **2004**, Sorption of Lead, Copper, Cadmium, Zinc, and Nickel by Marine Algal Biomass: Characterization of Biosorptive Capacity and Investigation Mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275, 131-141
 15. Ganji, M. T, Khosravi M., and Rakshae, R., **2005**, Biosorption of Pb, Cd, Cu and Zn from the wastewater by treated *Azolla filiculoides* with $H_2O_2/MgCl_2$. *Int. Journal of Environmental Science & Technology*, 1 (4), 265-271.
 16. Yong, W., **2012**, Optimization of Cadmium, Zinc, and Copper Biosorption in aqueous Solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *Int. Journal of Chemistry*, 01.
 17. Pavasant, P., Apiratikul, P., and Sungkhum, V., **2006**, Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , using dried marine green macroalga *Caulerpa lentilifera*, 97, 2321-2329.
 18. Kumar, U., and Padhyay, M. B., **2005**, Sorption of Cadmium from aqueous solution using pre-treated rice husk. *Bioresource Technology*, 97, 104-109.
 19. Ibrahim, S. C., Hanafiah M. A. K. M and Yahya, M. Z. A., **2006**, Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Adsorption onto Sugarcane Bagasse. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Scie*, 1 (3), 179-184.
 20. Tuzun, I., Bayramoglu, G., and Yalcun, E., **2005**, Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II), and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Journal of Environmental Management*, 77, 85-92.
 21. Awwad, A. M., and Ahlam, M. F. Equilibrium, **2012**, Kinetic and Thermodynamics of Biosorption of Lead (II), Copper(II) and Cadmium (II) ions from Aqueous Solutions onto Olive Leaves Powder. *American Journal of Chemistry*, 2(4), 238-244
 22. Valdman, E., and Leite, S. G. F., Biosorption of Cd, Zn, and Cu by *Sargassum* sp. waste biomass. *Bioprocess Engineering*, 22 (2), 171-173.
 23. Suc, N. V., and Nguyen, M. L., **2011**, Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Spinach (*Ipomea aquatica*). *Global Journal of Environmental Research*, 5 (1), 01-07
 24. Varma, D. S., Srinivas, C., Nagamani, C., PremSagar, T., Rajsekhar, M., **2010**, Studies on Biosorption of Cadmium on *Psidium guajava* Leaves Powder Using Static Experimental Design. *J. Chem. Pharm. Res.*, 2 (5), 29-44
 25. Al-Dujalli A. H., Awwad, A. M., and Nida M. S., **2012**, Biosorption of Cadmium (II) onto Loquat Leaves (*Eriobotrya japonica*) and their ash from aqueous solution, equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Int. Journal of Industrial Chemistry*, 3 : 22
 26. Pino, G.H., Luciana M. S., Mauricio L.T., and Gustavo, A. S., **2006**, Biosorption of Cadmium by Green Coconut Shell Powder. *Minerals Engineering*, 2006, 19, 380-387.

27. Israel, U., and Eduok U. M., **2012**, Biosorption of Zinc from Aqueous Solution Using Coconut (*Cocos nucifera* L) coir dust. *Archives of Applied Science Research*, 4 (2), 809-819.
28. Mishra, V., Chandrajit, B., and Vijay, K. A., **2011**, Biosorption Of Zn(II) Ion onto Surface of Surface Deodara Sawdust : Studies on Isotherm Modelling and Surface Characterization. *Int. Journal of Chemical Sciences and Application*, 2 (3), 179-185.

KESTABILAN SEL SURYA DENGAN FOTOSENSITIZER EKSTRAK ZAT WARNA KULIT JENGKOL (*Pithecellobium lobatum* Benth.)

Ari Diana, Hermansyah Aziz, dan Admin Alif

Laboratorium Foto/Elektrokimia, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: aridiana91@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

The stability of solar cell using the extract jengkol's dyes as photosensitizer has been investigated. Their components consisting of working electrode TiO_2 , counter electrode graphite 2B pencil, and electrolyte I^-/I_3^- . Dye extract was characterized by using UV-Vis Spectrophotometer. It had been shown that the dye obtained have wider absorption in visible light range. A series of solar cell were measured for their voltage value and current electricity, based on the variation of time of soaking from 10 until 60 minutes. Result indicated that voltage and current electricity at 60 minutes of soaking gave better performance with 420 mV and 0,0148 mA, respectively. The stability of the solar cell was measured based on its life duration. Addition of TiO_2 gave absorbance from 1,111 – 0,632 where as without addition of the oxide then the absorbance are shifted from 1,680 – 0,570 measured at 530 nm.

Keywords: solar cells, dye, TiO_2 .

I. Pendahuluan

Sel surya tersensitisasi zat warna (DSSC) dikembangkan sebagai konsep alternatif piranti fotovoltaik konvensional (sel surya *p-n* silikon). Beberapa keuntungan sistem sel surya tersensitisasi *dye* ini adalah proses pabrikasinya lebih mudah dan sederhana tanpa menggunakan peralatan canggih dan mahal sehingga dapat ditekan biaya pembuatannya, disamping itu bahan dasarnya mudah diperoleh di pasaran dan relatif lebih murah¹. Sistem sel surya ini pertama kali dikembangkan oleh Gratzel *et.al.* sehingga disebut juga sel Gratzel. konversi yang dihasilkan dari sel surya TiO_2 tersensitisasi *dye* telah mencapai 10-11%².

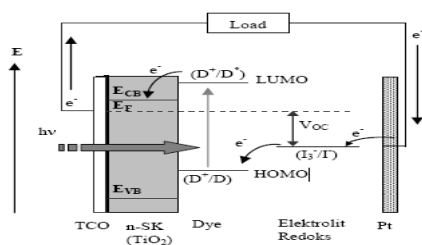
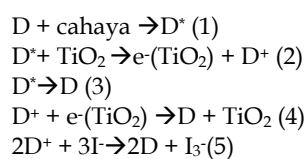
Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) adalah jenis sel surya yang tersusun dari 3 komponen utama yaitu elektroda kerja (*working electrode*), elektroda lawan (*counter electrode*) dan larutan elektrolit. Elektroda

kerja umumnya terbuat dari lapisan tipis TiO_2 yang ditumbuhkan pada substrat kaca *Transparent Conductive Oxide* (TCO). Dalam lapisan TiO_2 ditanam sensitizer (*dye*) yang berfungsi untuk menyerap cahaya³.

Sejauh ini *dye* yang digunakan sebagai sensitizer dapat berupa *dye* sintesis maupun *dye* alami. *Dye* sintesis umumnya menggunakan organik logam berbasis ruthenium kompleks, *dye* sintesis ini cukup mahal. Sedangkan *dye* alami dapat diekstrak dari bagian-bagian tumbuhan seperti daun, bunga atau buah. Berbagai jenis ekstrak tumbuhan telah digunakan sebagai fotosensitizer pada sistem sel surya tersensitisasi *dye*. Sebuah kelompok peneliti di Jepang telah mencoba lebih dari dua puluh jenis *dye* alami dari ekstrak tumbuhan sebagai fotosensitiser pada sistem sel surya ini, diantaranya adalah kol merah, kunyit, the hijau, dan sebagainya⁴. Kelompok lain

dari nigeria juga intensif mengembangkan sel surya berbasis *dye* alami, dari daun bayam⁵, mengkudu (*Morinda Lucida*)⁶ dan pacar kuku (*lawsonia inermis L.*)⁷. Dalam penelitian ini digunakan kulit jengkol sebagai sumber *dye* yang memiliki pigmen alami yang mudah diekstrak salah satunya adalah flavonoid.

Prinsip kerja sel surya TiO₂ tersensitisasi *dye* ditunjukkan secara skematik pada Gambar 1, sedangkan urutan proses yang terjadi di dalam sel surya dirangkum pada persamaan (1-5). *Dye* (D) menyerap sebuah foton mengakibatkan elektron tereksitasi dari level HOMO ke LUMO pada molekul *dye*. *Dye* tereksitasi (D*) menginjeksi sebuah elektron kedalam pita konduksi semikonduktor (TiO₂) yang berada sedikit lebih tinggi daripada level konduksi TiO₂. Elektron tersebut melintas melewati partikel-partikel TiO₂ menuju kontak belakang berupa lapisan konduktif transparan ITO (*Indium Tin Oxide*), selanjutnya ditransfer melewati rangkaian luar menuju elektroda lawan. Elektron masuk kembali ke dalam sel dan mereduksi sebuah donor teroksidasi (I⁺) yang ada di dalam elektrolit. *Dye* teroksidasi (D⁺) akhirnya menerima sebuah elektron dari donor tereduksi (I₃⁻) dan tergenerasi kembali menjadi molekul awal (D). Rangkaian reaksi kimia didalam sel adalah sebagai berikut⁸:



Gambar 1. Skema kerja sel surya tersensitisasi zat warna yang telah diteliti oleh Rachmawati ,dkk⁸.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah TiO₂, Poli Vinil Alkohol (PVA), Kalium Iodida (KI) (Merck), Iodin (I₂) (Merck), Etanol 95% p.a (Merck), asam asetat p.a (Merck), asetonitril p.a (Merck), aquadest dan kulit jengkol.

Alat yang dipakai adalah gelas kimia, pipet tetes, kaca konduktif (TCO) jenis FTO, mortal, pensil grafit 2B, kertas saring, scotch tape 3M, pinset, batang pengaduk, magnetik stirer (Heidolph), hot plate (Heidolph), neraca digital, multimeter (UNI-T), potensiometer (10 K), lux meter (Lutron LX 107), Spektrofotometer (Carry-50) dan sumber cahaya yaitu cahaya matahari.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Pembuatan Pasta Titanium Oksida (TiO₂)

Pasta TiO₂ dibuat dari 3,08 gram Poli Vinil Alkohol (PVA) ditambahkan ke dalam 30 mL aquadest, kemudian diaduk hingga homogen menggunakan magnetic stirrer dengan temperatur 40°C selama 30 menit. Suspensi yang terbentuk ditambahkan 3,15 gram bubuk TiO₂ sambil diaduk menggunakan magnetic stirrer pada temperatur 40°C hingga terbentuk pasta yang baik untuk dilapiskan.

2.2.2. Preparasi Larutan *Dye*

Ditimbang 10,08 gram kulit jengkol yang telah dipotong kecil-kecil dengan pisau, digerus dengan mortal hingga halus, selanjutnya ditambahkan 25 mL etanol 95%, 4 mL asam asetat dan 21 mL aquadest (25: 4: 21). Kemudian direndam selama 24 jam, selanjutnya ekstrak *dye* disaring menggunakan kertas saring Whatman dan disimpan dalam botol gelap.

2.2.3. Preparasi Larutan Elektrolit

Larutan elektrolit I⁻ dan I₃⁻ yang digunakan adalah 0,5 M. Ditimbang 0,84 gram kalium iodida (KI) dicampurkan ke dalam 10 mL asetonitril, kemudian diaduk. Ditambahkan 0,127 gram iodin (I₂) kedalam larutan

tersebut dan diaduk, larutan yang telah siap disimpan didalam botol tertutup.

2.2.4 Febrikasi DSSC

FTO dipotong menjadi ukuran 2,8 x 2,8 cm dan dibentuk area untuk letak TiO₂ yang dideposisikan dengan bantuan *scotch tape* pada bagian kaca konduktif hingga membentuk area sebesar 1,8 x 1,8 cm. Scotch tape berfungsi sebagai pengatur ketebalan pasta TiO₂. Pasta TiO₂ dideposisikan diatas area yang telah dibuat pada kaca konduktif dengan metode *doctor blade* yaitu dengan bantuan batang pengaduk untuk meratakan pasta. Kemudian lapisan dikeringkan lebih kurang selama 10 menit dan dipanaskan diatas hotplate listrik pada temperatur 200°C selama 2-5 menit. Lapisan TiO₂ kemudian direndam ke dalam larutan *dye* selama 10, 20, sampai 60 menit. Kaca FTO lalu dibilas dengan aquadest dan etanol kemudian dikeringkan. *Counter-electrode* karbon kemudian diletakkan di atas lapisan TiO₂ dengan struktur *sandwich*, dimana masing-masing ujung diberi offset 0,5 cm untuk kontak elektrik. Kemudian agar struktur selnya mantap dijepit selnya dengan klip pada kedua sisi. Larutan elektrolit kemudian diteteskan kira-kira 2-3 tetes kepada ruang antara kedua elektroda dan sel surya siap untuk diuji.

2.2.4 Pengujian dan Karakterisasi

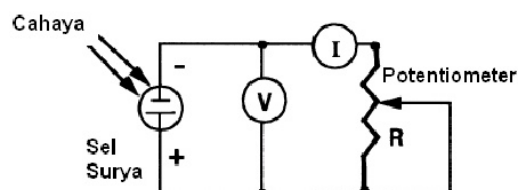
a. Pengujian absorpsi dye

Absorpsi dye dianalisa dengan menggunakan UV-Vis spektrofotometer dengan panjang gelombang cahaya yang digunakan antara 400 - 700 nm.

b. Pengujian arus listrik

Sel surya yang telah dirangkai dilakukan pengujian tegangan dan arus yang terukur dari sel surya dengan menggunakan potentiometer sebagai hambatan yang divariasikan dan dilihat perubahannya. Sumber cahaya yang digunakan adalah sinar matahari langsung. Skema rangkaiannya seperti gambar berikut

ini:

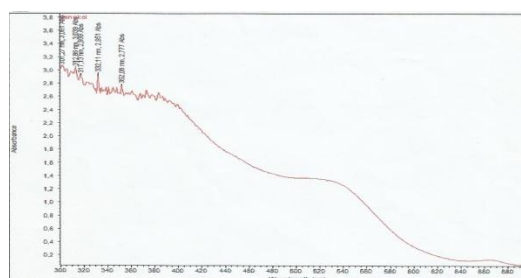


Gambar 2. Skema rangkaian listrik pengujian sel surya

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Analisa Absorpsi UV-Vis Dye Kulit Jengkol

Ekstrak *dye* kulit jengkol diuji sifat absorpsinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Spektrum absorpsi diukur pada rentang panjang gelombang 300 - 680 nm. Hasil karakterisasi spektrum diperlihatkan pada gambar 3.



Gambar 3. Hasil spektrum UV-Vis absorpsi dye kulit jengkol.

Dari spektrum tersebut dapat dilihat bahwa spektrum serapan ekstrak *dye* kulit jengkol memiliki profil yang cukup lebar yaitu sekitar 300 - 600 nm dengan 2 daerah serapan yaitu pada λ 400 dan λ 530 nm dengan λ_{maks} 530 nm. Dengan spektrum yang lebar ini, jenis *dye* bias menyerap sebagian besar cahaya tampak dari matahari sehingga baik digunakan untuk DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*).

Pada spektrum dye ekstrak kulit jengkol karakteristik panjang gelombang memperlihatkan hasil ekstraksi yaitu flavonoid. Berdasarkan literatur yang diperoleh adanya senyawa flavonoid dalam ekstrak kulit jengkol mempunyai kecenderungan untuk dapat menyerap (mengabsorb) sinar tampak, yaitu pada 400 -700 nm. Senyawa flavonoid mengandung

gugus kromofor atau adanya ikatan rangkap yang terkonjugasi. Selain itu, syarat pemilihan zat warna dalam DSSC adalah adanya gugus karbonil (C=O) atau gugus hidroksil (-OH) yang bertindak sebagai ligan padasasi Ti(IV) pada permukaan TiO₂.

3.2 Pengukuran Arus dan Tegangan

Sel surya yang telah difabrikasi maka dilakukan pengujian langsung kemampuan konversi energinya dengan iluminansi dari cahaya matahari. Sel surya berhasil mengkonversi energi cahaya matahari menjadi listrik yang ditunjukkan dengan nilai tegangan dan arus listrik. Pengukuran penyinaran oleh matahari secara langsung yang diukur antara pukul 11.00 hingga 13.00. Hal ini bertujuan untuk mendapatkan intensitas cahaya matahari maksimum. Pengukuran dilakukan di dekat alat pengukur intensitas matahari (lux meter). Hasil pengukuran disajikan pada table 1.

Tabel 1. Hasil pengukuran tegangan dan arus sel surya Menggunakan sumber cahaya matahari

Lama Perendaman (Menit)	Tegangan (mV)	Arus (mA)
10	187	0,0011
20	230	0,0027
30	380	0,0032
40	396	0,0054
50	401	0,0084
60	420	0,0148



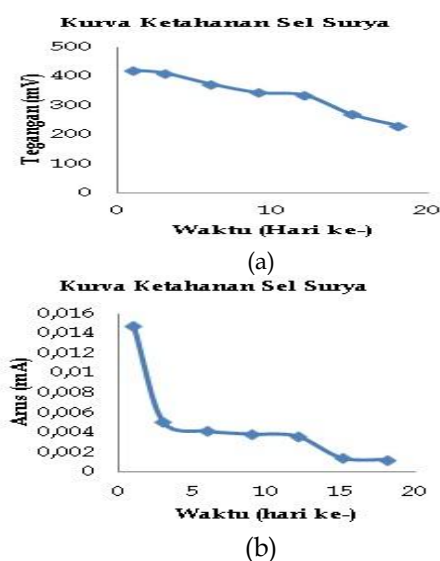
Gambar 4. Kurva (a) Tegangan dan (b) arus terhadap lama perendaman dalam larutan dye

Dari kurva diatas dapat diketahui bahwa nilai tegangan terbesar adalah pada perendaman selama 60 menit dengan nilai 420 mV dan nilai arus terbesar diperoleh sebesar 0,0148 mA. Kurva untuk sampel dengan lama perendaman 60 menit lebih tinggi dari sampel yang direndam 10, 20, 30, 40 dan 50 menit. Hal ini menunjukkan bahwa dengan perendaman yang lebih lama memiliki performa yang lebih baik untuk penggunaan *dye* kulit jengkol pada penelitian ini. Ini berarti bahwa jumlah tegangan semakin meningkat dengan lamanya perendaman. Begitu juga dengan nilai arus listrik yang didapat, bahwa arus yang dihasilkan meningkat dengan lamanya perendaman.

Hasil arus maksimum yang didapat pada penelitian ini cukup bagus yaitu pada lama perendaman 60 menit sebesar 0,0148 mA dibandingkan dengan penelitian yang dilakukan oleh Maddu (2007) yang memperoleh arus sebesar 0,0056 mA dan Hariyadi (2010) yang memperoleh arus sebesar 0,0034 mA dan 0,008 mA. Nilai arus terukur kecil karena belum optimalnya fungsi *dye* dalam pembangkitan dan injeksi elektron keelektroda TiO₂, demikian juga transfer elektron di dalam lapisan fotoelektroda belum berjalan baik termasuk karena hambatan lapisan yang sangat besar, jika resistansi besar akan mengakibatkan transfer electron dari *dye* teroksidasi di dalam lapisan TiO₂ belum berjalan baik sehingga jumlah elektron yang mengalir ke rangkaian luar menjadi kecil.

3.3 Kestabilan Sel Surya

Gambar 5 memperlihatkan kestabilan dari sel surya, dimana pengukuran dilakukan antara pukul 11.00 - 13.00 WIB dengan selang waktu tiga hari. Kuat arus dan tegangan yang dihasilkan oleh sel surya semakin menurun seiring dengan bertambahnya waktu dan pada hari kedelapan belas arus yang dihasilkan dari elektroda semakin kecil yaitu 0,0012 mA dan tegangan yang dihasilkan 229 mV.



Gambar 5. Kurva (a) Tegangan dan (b) arus dari ketahanan sel surya

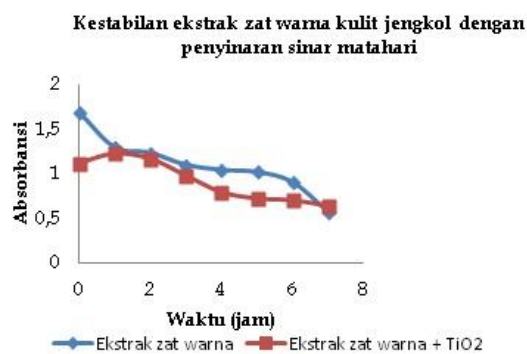
Ketahanan elektroda hanya bertahan sampai hari ke-delapan belas disebabkan karena zat warna kulit jengkol tidak stabil terhadap cahaya dan elektrolit yang digunakan pada DSSC disini elektrolit cair. Salah satu kekurangan DSSC menggunakan elektrolit cair adalah stabilitasnya rendah akibat degradasi atau kebocoran. Elektrolit cair tidak stabil karena pelarut yang digunakan asetonitril serta proses penyinaran menimbulkan panas, sehingga menyebabkan kehilangan elektron yang berarti pewarna tidak dapat tergenerasi kembali dan proses pengubahan energi matahari menjadi listrik terhenti sehingga arus yang dihasilkan tidak ada.

3.4 Uji Kestabilan Ekstrak Zat Warna

Hasil pengamatan stabilitas ekstrak zat warna kulit jengkol tanpa penambahan TiO_2 terhadap penyinaran dengan sinar matahari secara langsung memiliki absorban antara 1,680 - 0,570 sedangkan nilai absorban ekstrak kulit jengkol dengan penambahan TiO_2 antara 1,111 - 0,632 pada panjang gelombang 530 nm.

Tabel 2. Nilai absorbansi warna ekstrak kulit jengkol terhadap penyinaran matahari

Waktu (Jam)	Absorban ekstrak zat warna Tanpa TiO_2	Absorban ekstrak zat warna + TiO_2
0	1,680	1,111
1	1,287	1,219
2	1,226	1,161
3	1,093	0,973
4	1,036	0,785
5	1,013	0,713
6	0,901	0,693
7	0,570	0,632



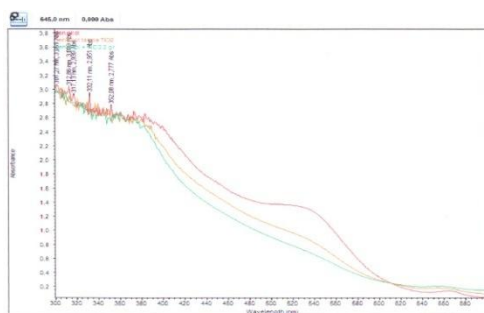
Gambar 6. Kurva kestabilan ekstrak zat warna kulit jengkol dengan penyinaran matahari

Pada penelitian ini adsorban dari ekstrak zat warna kulit jengkol tanpa penambahan TiO_2 semakin kecil dengan lamanya penyinaran matahari seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6. Hal ini disebabkan karena adanya sinar matahari khususnya sinar UV menyebabkan degradasi pigmen yang ditunjukkan penurunan absorbansi, dimana

secara visual perubahan pigmen semakin berkurang dengan ditandai dengan terjadinya pemucatan dari warna ekstrak kulit jengkol.

Sedangkan nilai adsorban dari ekstrak zat warna kulit jengkol dengan penambahan TiO_2 nilai adsorbannya lebih kecil dari ekstrak zat warna kulit jengkol tanpa penambahan TiO_2 terhadap lamanya penyinaran matahari. Hal ini disebabkan karena zat warna diserap oleh TiO_2 sehingga menyebabkan warna tersebut lebih pucat dibandingkan dengan ekstrak zat warna tanpa penambahan TiO_2 serta TiO_2 juga bias berfungsi sebagai katalis pada proses fotodegradasi zat warna.

Karakteristik absorban zat warna yang telah disinari dengan sinar matahari langsung masing-masing diukur tanpa penambahan TiO_2 dan ditambahkan TiO_2 pada rentang panjang gelombang 300 – 680 nm. Hasil karakterisasi spektrum diperlihatkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Hasil spektrum UV-Vis absorpsi Dye kulit jengkol
Merah = zat warna tanpa disinari
Kuning = zat warna yang disinari tanpa TiO_2
Hijau = zat warna yang disinari + TiO_2

Dari spektrum tersebut dapat dilihat bahwa spektrum absorban ekstrak kulit jengkol yang disinari dan spectrum absorban ekstrak kulit jengkol yang disinari dan ditambah TiO_2 mengalami perubahan spektrum. Hasil pengukuran spectrum memperlihatkan bahwa spektrum semakin

turun sehingga adsorban yang dihasilkan kecil yang mengidentifikasi terjadinya kerusakan dari zat warna. Zat warna jika disinari semakin lama maka zat warna tersebut bias hilang, ini menandakan zat warna kulit jengkol relatif tidak stabil terhadap cahaya matahari.

IV. Kesimpulan

Hasil spektra UV-Vis ekstrak kulit jengkol menunjukkan range daerah serapan panjang gelombang 300 – 600 nm dengan 2 daerah serapan pada panjang gelombang 400 nm dan panjang gelombang 530 nm. Hasil pengukuran menunjukkan tegangan dan arus pada perendaman 60 menit memiliki kinerja sel yang menghasilkan performa lebih baik dengan tegangan 420 mV dan arus 0,0148 mA. Kestabilan sel surya diukur berdasarkan lama pakai (hari ke-), dimana penelitian ini hanya bertahan sampai hari ke-18. Kestabilan arus sangat dipengaruhi oleh kestabilan zat warna dimana dari hasil pengamatan terlihat bahwa zat warna kulit jengkol relatif tidak stabil terhadap cahaya matahari.

V. Ucapan terima kasih

Terima kasih kepada analis Laboratorium Fotokimia-Elektrokimia Jurusan Kimia FMIPA Unand..

Referensi

1. Maddu, A., Zuhri, M., dan Irmansyah., **2007**, Penggunaan Ekstrak Antosianin Kol Merah Sebagai Fotosensitizer Pada Sel Surya TiO_2 Nanokristalin Tersensitisasi Dye, *J. Makara Teknologi*, Vol. 11. No. 2, hal 78-84
2. Gratzel, M., **2003**, Review Dye-Sensitized Solar Cell., *Photochemistry and Photobiology C Journal: Photochemistry Reviews*, pp 145-153
3. Nuryadi, R., **2011**, Efek Adsorpsi Dye Ke dalam Lapisan TiO_2 Dengan Metode Elektroforesis: DSSC Berbasis Lapisan TiO_2 Terbuat Dengan Metode Slip Casting Dan Metode Elektroforesis, *J. Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, Vol. 8. No.1, hal 35-40

4. Zhou, H., Wu, L., Gao, Y., and Ma, T., **2011**, Dye- Sensitized Solar Cells Using 20 Natural Dyes as Sensitizers, *Photochemistry and Photobiology A Journal* , pp 188-194
5. Aduloju, K. A., and Shitta, M. B., **2012**, Dye Sensitized Solar Cell Using Natural Dyes Extracted From Red Leave Onion, *Physical Sciences. International Journal*, pp 709-712
6. Alaba, A. A., 2012, Utilization Of Natural Morinda Lucida as Photosensitizers For Dye-Sensitized Solar Cell, *Archives Of Applied Science Research*, pp 419-425
7. Jasim, K. E., Al-Dallal, S., and M. Hassan, A., **2012**, Henna (Lawsonia inermis L.) Dye-Sensitized Nanocrystalline Titania Solar Cell, *Nanotechnology Journal*
8. Yuwono, A. H., Dhaneswara, D., Ferdiansyah, A., dan Rahman, A., **2011**, Sel Surya Tersensitisasi Zat Pewarna Berbasis Nanopartikel TiO₂ Hasil Proses Sol-Gel Dan Perlakuan Pasca-Hidrotermal, *J, Material dan Energi Indonesia*, Vol. 01. No. 03, hal 127-140

PENENTUAN Cu DAN Zn PADA BUAH STROBERI (*Fragaria*) DAN BUAH NAGA (*Hylocereus undatus*) DENGAN METODA VOLTAMMETRI STRIPING ANODA (VSA)

Veby Ristia Sari, Zamzibar Zuki, dan Umiati Loekman

Laboratorium Analisis Terapan Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: vebyristia@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Research about determination of Cu, Zn in strawberry (*Fragaria*) and dragon fruit (*Hylocereus undatus*) by Anodic Stripping voltammetry method have been conducted. Studied accumulation potential and accumulation time as the optimum parameters used in this method. The results were obtained optimum conditions 0,3 V accumulation potential and accumulation time of 120 seconds. At the optimum conditions obtained relative standard deviation of Cu 1,02% and Zn 4,43%. This method was applied to the determination of Cu and Zn on strawberry fruit and dragon fruit. After the measurements of the two samples, found in strawberry 0,014 ug/g Cu and 0,012 ug/g Zn, the dragon fruit is 0,014 ug/g Cu and 0,010 ug/g Zn. Recovery values of Cu 101,3% and Zn 105,8%. Limit of detection (LOD) of Cu and Zn is equal to 0,008 ppb and 0,026 ppb while quantitation limit (LOQ) for Cu and Zn is 0,596 ppb and 0,496 ppb.

Keywords: copper, zinc, anodic stripping voltammetry.

I. Pendahuluan

Penelitian ini dilatarbelakangi oleh pentingnya Cu dan Zn di dalam tubuh manusia dalam konsentrasi tertentu. Cu dan Zn merupakan dua dari beberapa ion logam yang terkandung dalam buah-buahan. Salah satu fungsi dari ion logam tersebut adalah membantu tubuh dalam menciptakan hubungan dengan jaringan otot, tulang, dan gigi, pembuluh darah. serta bertindak sebagai antioksidan yang menciptakan sistem kekebalan tubuh terhadap senyawa radikal bebas, dengan cara demikian dapat mencegah kerusakan jaringan tubuh. Ion logam Cu dan Zn tersebut terdapat pada buah stroberi dan buah naga.

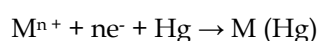
Penentuan logam telah banyak dilakukan dalam berbagai metoda analisis seperti

metode spektrofotometri serapan atom,¹ spektrometri serapan atom elektrotermal setelah pre-konsentrasi,² ICP-OES yang diikuti dengan langkah pre-konsentrasi,³ *solid phase extraction* dan HPLC,⁴ analisis stripping potensiometri⁵ dan voltametri striping anoda (ASV)⁶. Kelemahan metoda yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya untuk penentuan logam yaitu tidak dapat mengukur hingga konsentrasi terkecil seperti ppb dan ppt, tidak dapat mengukur logam secara simultan dan pengoperasian alat yang cukup rumit. Kelemahan tersebut tidak terdapat pada metoda analisa stripping karena metoda ini adalah salah satu metoda yang paling baik dalam analisa logam, karena hampir semua metoda penentuan tembaga dan seng dalam jumlah yang sangat kecil memerlukan waktu yang cukup lama pada tahap pre-konsentrasi sebelum pengukuran. Pada metoda ASV

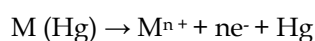
tahap pre-konsentrasinya (adsorpsi) lebih singkat, umumnya kurang dari 1 menit.⁷

Voltametri Striping Anoda (ASV) merupakan salah satu metode elektrokimia yang sangat sensitif dan paling luas digunakan untuk mendeteksi logam runtu (*trace metal*) karena memiliki kemampuan untuk mengukur konsentrasi yang sangat rendah dan pengoperasiannya sederhana. Metode ini efektif digunakan untuk logam yang dapat larut dalam merkuri membentuk amalgam. Elektroda yang digunakan adalah elektroda kerja, elektroda pembantu dan elektroda pembanding. Elektroda kerja yang biasa digunakan yaitu elektroda air raksa menggantung (HMDE), sedangkan elektroda pembantu yang digunakan yaitu Pt dan elektroda pembanding adalah KCl 3M. Dalam metode Voltametri Striping Anoda terdapat dua tahapan, yaitu :

1. Tahap pertama yaitu tahap pre-konsentrasi atau deposisi analit pada permukaan elektroda melalui reaksi reduksi. Dalam tahap ini elektroda diatur pada potensial tertentu (tetap) dan ion logam dalam larutan dibiarkan terdeposisi (tereduksi dipermukaan elektroda). Selama proses deposisi analit ion logam akan membentuk amalgam dengan merkuri.



2. Tahap kedua adalah tahap pelepasan (*stripping*) analit yang telah dideposikan di permukaan elektroda tadi melalui reaksi oksidasi. Dalam tahap ini ion logam yang telah tereduksi selanjutnya dioksidasi kembali dengan memberikan potensial yang lebih positif sehingga arus anodik (arus oksidasi) dapat diukur. Arus anodik yang terukur ini ditampilkan sebagai suatu voltamogram dan besarnya arus anodik akan sebanding dengan konsentrasi ion logam dalam larutan.



Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kandungan Cu dan Zn di dalam buah stroberi dan buah naga. Keakuratan dari metoda yang digunakan untuk menganalisis kandungan Cu dan Zn tersebut didasarkan pada parameter sebagai berikut yaitu standar deviasi relatif, nilai batas deteksi dan batas kuantisasi serta nilai perolehan kembali¹².

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sebagai berikut, buah Stroberi, buah Naga, Asam sulfat (H_2SO_4) 96% (Merck), Asam peroksida (H_2O_2) 30% (Merck), gas nitrogen, Natrium Hidroksida (NaOH) (Merck), aquabides, tembaga(II) sulfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) p.a (Fluka), seng (II) sulfat heptahidrat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) p.a (Fluka).

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Voltammeter (Metrohm 797 Computrace) dengan elektroda kerja HMDE, elektroda pembanding berupa Ag/AgCl/ KCl 3 M, dan elektroda Pt sebagai elektroda pendukung, dan neraca analitis (Mettler AE 200, Toledo OH-USA), Heavy Metal Digestion, serta peralatan gelas yang biasa digunakan laboratorium.

2.2. Prosedur penelitian

Penentuan kondisi optimum dengan variasi potensial akumulasi

Dilakukan pengukuran larutan dengan variasi potensial akumulasi 0 V; 0,1 V; 0,2 V; 0,3 V; 0,4 V dan 0,5 V, dengan waktu akumulasi 60 detik. Kemudian dialurkan kurva antara potensial akumulasi Vs arus puncak (I_p) dan didapatkan potensial akumulasi optimum .

Penentuan kondisi optimum dengan variasi waktu akumulasi

Diatur potensial akumulasi optimum yang didapatkan. Selanjutnya dilakukan pengukuran larutan dengan variasi waktu akumulasi 30, 60, 90, 120, 150, 180 detik. Kemudian dialurkan kurva antara potensial

akumulasi Vs arus puncak (I_p) dan didapatkan waktu akumulasi optimum.

Penentuan standar deviasi relatif

Dilakukan pengukuran larutan standar dengan menggunakan potensial dan waktu akumulasi optimum yang didapatkan dengan pengulangan sebanyak 8 kali. Kemudian ditentukan nilai standar deviasi relatif.

Batas deteksi dan batas kuantisasi

Penentuan batas deteksi dan batas kuantisasi dari Zn dan Cu dilakukan dengan pengukuran dari masing-masing larutan standar dengan rentang konsentrasi yaitu 10 ppb hingga 10,8 ppb dengan pengulangan sebanyak 2 kali untuk setiap larutan standar. Kemudian ditentukan batas deteksi dan batas kuantisasinya.

Destruksi sampel

Ditimbang dengan teliti 5 g sampel dan dimasukkan kedalam labu destruksi. Kemudian ditambahkan 4 mL H_2SO_4 96% dan dicampurkan dipanaskan hingga suhu 200°C. Ketika semua air telah menguap dan campuran telah berwarna cokelat, ditambahkan 1 mL H_2O_2 30%. Setelah reaksi selesai dan larutan akan berwarna cokelat lagi, lalu ditambahkan 1 mL H_2O_2 30%. Kemudian campuran dipanaskan hingga suhu 350 sampai 400 °C. Penambahan H_2O_2 diulangi pada temperatur ini sampai larutan berwarna bening. Jumlah penambahan H_2O_2 sebanyak 5 mL untuk menyempurnakan proses destruksi sampel.

Setelah didinginkan, larutan dalam labu destruksi diencerkan dalam labu ukur 100 mL dengan aquabides. Larutan sampel siap digunakan untuk penentuan logam menggunakan Voltammeter.

Analisis sampel

Dilakukan pengukuran sampel dengan menggunakan waktu akumulasi optimum dan potensial akumulasi optimum, yang didapatkan pada kedua prosedur di atas. Kemudian dilakukan pengukuran dengan menggunakan metoda standar adisi untuk

mendapatkan konsentrasi Cu dan Zn dalam sampel.

Penentuan Perolehan Kembali

Dilakukan pengukuran dengan menggunakan potensial akumulasi optimum dan waktu akumulasi optimum yang telah didapatkan sebelumnya. Kemudian dilakukan pengukuran dengan menggunakan d'spike untuk mendapatkan konsentrasi Cu dan Zn dalam larutan tersebut.

III. Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini dilakukan penentuan hubungan antara potensial akumulasi dengan arus puncak dari Cu dan Zn yang diuji pada variasi potensial 0 V; 0,1 V; 0,2 V; 0,3 V; 0,4 V dan 0,5 V. Potensial akumulasi adalah potensial pada saat analit terdeposisi pada elektroda kerja⁸, dimana pada setiap variasi potensial akumulasi yang diuji, memberikan nilai arus puncak yang berbeda. Potensial akumulasi optimum yang didapatkan sebesar 0,3 V.

Waktu akumulasi adalah waktu pada saat analit terakumulasi atau terdeposisi pada permukaan elektroda kerja berupa Elektroda Merkuri Tetes Menggantung (HMDE)⁹. Semakin lama waktu akumulasi maka semakin banyak analit yang terakumulasi atau terdeposisi pada elektroda merkuri, sehingga arus yang dihasilkan besar. Waktu deposisi berpengaruh pada saat tahap akumulasi. Pada tahap prekonsentrasi waktu akumulasi berguna untuk meningkatkan sensitivitas dan menurunkan limit deteksi¹⁰. Variasi waktu akumulasi yang diberikan pada penelitian ini yaitu 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 150 s dan 180 s.

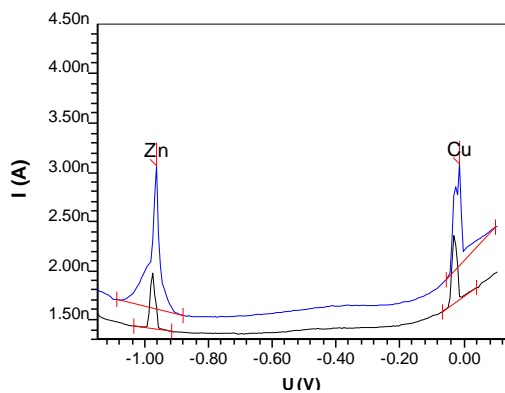
Standar deviasi relatif dilakukan untuk menentukan ketelitian suatu metoda pada kondisi yang sama dengan jarak waktu yang tidak terlalu berbeda¹¹. Pengukuran SDR dilakukan 8 kali pengulangan, dimana konsentrasi Cu adalah 10 $\mu\text{g/L}$ dan

konsentrasi Zn adalah 15 mg/L. Kondisi pengukuran yang digunakan adalah kondisi optimum Cu dan Zn secara simultan yang telah didapat sebelumnya, yaitu: potensial akumulasi optimum 0,3 V dan waktu akumulasi optimum 120 s. Dari hasil perhitungan didapatkan standar deviasi relatif metoda voltametri stripping anoda untuk larutan standar Zn 15 mg/L sebesar 4,4298 %, sedangkan standar deviasi relatif metoda voltametri stripping anoda untuk larutan standar Cu 10 µg/L didapatkan sebesar 1,0228 %.

Dari hasil perhitungan diperoleh batas deteksi Cu dan Zn adalah sebesar 0,008 ppb dan 0,026 ppb sedangkan batas kuantisasi untuk Cu dan Zn adalah 0,596 ppb dan 0,496 ppb.

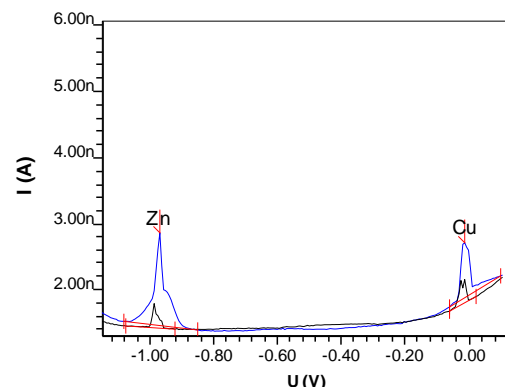
Aplikasi pada sampel

Aplikasi metoda ini dalam penentuan Cu dan Zn dilakukan pada sampel buah stroberi dan buah naga yang telah didestruksi terlebih dahulu menggunakan alat *Heavy Metal Digester*. Proses destruksi membutuhkan waktu selama satu jam, hingga menghasilkan sampel berupa larutan bening tanpa serat. Larutan sampel dianalisa kandungan logam Cu dan Zn menggunakan voltammeter dengan kondisi optimum pengukuran yang telah didapatkan, yaitu pada potensial akumulasi 0.3 V dan waktu akumulasi 120 detik. Pengukuran sampel dilakukan dengan menggunakan metoda standar adisi.



Gambar 1. Voltammogram sampel buah stroberi, dengan metoda standar adisi

Hasil pengukuran sampel untuk penentuan Cu dan Zn pada buah stroberi dan buah naga dapat dilihat pada Gambar 1. Voltammogram pengukuran sampel buah stroberi dengan metoda standar adisi menggunakan alat voltammeter *Methrom 797 Computrace*, dengan kondisi pengukuran yang diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya yaitu potensial akumulasi 0.3 V dan waktu akumulasi 120 s. Dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa terjadi kenaikan arus setelah penambahan adisi larutan standar Cu dan Zn. Hal ini membuktikan bahwa sampel tersebut mengandung Cu dan Zn. Konsentrasi larutan sampel buah stroberi yang didapatkan dari kurva kalibrasi standar adisi yaitu Zn sebesar 0,605 µg/L dan Cu sebesar 0,746 µg/L. Kemudian dari konsentrasi larutan sampel tersebut dapat dihitung kandungan masing-masing logam Zn dan Cu dalam sampel buah stroberi yaitu sebesar 0,0121 µg/g Zn dan 0,0149 µg/g Cu.



Gambar 2. Voltammogram sampel buah naga, dengan metoda standar adisi

Gambar 2 memperlihatkan voltammogram pengukuran sampel buah naga dengan metoda standar adisi menggunakan alat voltammeter *Methrom 797 Computrace*, dengan kondisi pengukuran yang diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya yaitu potensial akumulasi 0.3 V dan waktu akumulasi 120 s. Dari gambar dapat dilihat bahwa terjadi kenaikan arus setelah penambahan adisi larutan standar Cu dan Zn. Hal ini

membuktikan bahwa sampel tersebut mengandung Cu dan Zn.

Konsentrasi larutan sampel buah naga yang didapatkan dari kurva kalibrasi standar adisi Zn sebesar 0,539 µg/L dan Cu sebesar 0,744 µg/L Cu. Kemudian dari konsentrasi larutan sampel tersebut dapat dihitung kandungan masing-masing logam Zn dan Cu dalam sampel buah naga yaitu sebesar 0,0108 µg/g Zn dan 0,0149 µg/g Cu.

Nilai konsentrasi yang diperoleh dari buah stroberi dan buah naga lebih besar dari nilai batas kuantisasi (LoQ), sehingga dapat dinyatakan bahwa metoda ini memiliki kriteria cermat dan seksama.

Untuk mengetahui tingkat ketepatan metoda ini perlu dilakukan penentuan nilai perolehan kembali. Dari perhitungan didapatkan nilai perolehan kembali Zn dan Cu dengan metoda Voltametri Stripping Anoda dan diatur pada kondisi optimum yang telah diteliti adalah 105,8 % untuk Zn dan 101,3 % untuk Cu.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan didapatkan potensial akumulasi 0,3 V dan waktu akumulasi 120 detik. Standar deviasi relatif untuk larutan standar Cu dan Zn adalah sebesar 1,0228 % dan 4,4298 %. Konsentrasi Cu dan Zn yang didapatkan dalam larutan sampel stroberi adalah 0,0149 µg/g dan 0,0121 µg/g dan konsentrasi Cu dan Zn yang didapatkan dalam sampel buah naga adalah 0,0149 µg/g dan 0,0108 µg/g. Nilai perolehan kembali yang didapat untuk Cu 101,3 % dan Zn 105,8%. Nilai batas deteksi Cu dan Zn adalah sebesar 0,008 ppb dan 0,026 ppb, sedangkan batas kuantisasi Cu dan Zn adalah 0,596 ppb dan 0,496 ppb.

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Analisis Terapan Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas.

.Referensi

1. Handayani, **2010**, Analisa Logam Cu dan Zn pada Jajanan Anak Sekolah Dasar di Bandung dengan spektrofotometri Serapan Atom (SSA). *Skripsi*. Institut Teknologi Bandung; Bandung. 2010.
2. Stafilov, **2011**, Determination of Selenium in Human Blood Serum by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Chemical Sciences Journal*. Vol. 2: CSJ-46.
3. Andrezj, B., **2010**, ICP-OES Determination of Select Metals in Surface Water – a Metrological Study. *Polish J. of Environ.* Vol. 19: 59-64.
4. Jikai, L., **2003**, Simultaneous Determination of Tin, Nickel, Lead, Cadmium and Mercury in Cigarette Material by Solid Phase Extraction and HPLC. *Bull korean chem. soc.* Vol 24
5. Kalicanin, Biljana and Nikolic, R., **2008**, The Application of the Potentiometric Stripping Analysis to Determine Traces of M(II) Metals (Cu, Zn, Pb and Cd) in Bioinorganic and Similar Materials. *University of Nis/Faculty Of Scinences*. Serbia.
6. Vladimirovna, and Anna, Z., **2006**, The Improvement of Anodic Stripping Voltammetric (ASV) Method of Cadmium and Mercury Detemination. *Master's Thesis*.
7. Amini, M. K and Kabiri, M., **2005**, Determination of trace amounts of nickel by differential pulse adsorptive cathodic stripping voltmmetry using calconcarboxylic acid as a chelating agent. *Journal of the Iranian Chemical Society*. Vol 2: 32-39.
8. Hilfi, P., **2012**, Optimasi Penentuan Pb dan Cu secara Serentak dengan Voltametri Stripping Adsorptif (Adsv). *Skripsi*. Universitas Andalas. Padang.
9. Deswati, Suyani, S., Ritonga, Y. S., dan Buhatika, C., **2012**, Optimization of Determination Cd(II), Cu(II) and Pb(II) in the Sea Water Using Calcon as complexing agent by Voltametri Stripping Adsorptif (AdSV). *Article*. *Universitas Andalas*. Padang.

10. Wang, J., **2000**, Analytical Electro chemistry. 2nd -ed. *A John Willey and Sons, Inc., Publication*, New York, pp. 81-84 and 108-110.
11. Merry, **2012**, Optimasi PH, Komposisi serta Laju Alir Fasa Gerak pada Penentuan Kadar Natrium Benzoat dan Kalium Sorbat dalam Bahan Makanan dengan Teknik HPLC. *Skripsi*. Universitas Indonesia. Depok.
12. Harmita, **2004**, Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*. Vol 1: No 3 : 117-135.

ADSORPSI ATOM ALUMINIUM PADA PERMUKAAN GRAFENA DENGAN METODE AM1 DARI PAKET HYPERCHEM

Rikha Septiani Yuda, Imelda, Emdeniz

Laboratorium Kimia Komputasi Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: rikhaseptianiyuda@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Graphene has future prospect for electronic industries. By adding some substituents this material can be turned like a conductor or semiconductor. The study of aluminium atoms adsorption on graphene surface ($C_{24}H_{12}$) by AM1 method of Hyperchem program using a computer Intel Core I5-3240 processor 2.4 GHz, 2 GB of RAM had been done. Aluminium atoms 2 and 4 atoms were dropped on three position : on top, bridge, hollow on the graphene surface. The result of computation showed that some of aluminium atoms could be adsorbed in the form of bridge tilted and top tilted on the graphene surface and the others were desorbed from that surface forming Al_2 acyclic compounds; Al_3 and Al_4 cyclic and acyclic compounds. It was observed that the Bonding Energy (BE) of graphene surface was -4630.8 kcal/mol and -4672.4 until -4898.2 kcal/mol before and after aluminium atoms adsorption respectively. While the band gap energy (ΔE) of graphene surface was 7.2 eV and 3.4 - 6.0 eV at the condition previous. So, aluminium atoms are potentially to change the graphene property from insulator to semiconductor. Graphene also can be used as catalyst to form aluminium compounds.

Keywords: Adsorption, aluminium, graphene, semiconductor, AM1

I. Pendahuluan

Seiring dengan perkembangan nanoteknologi, grafena adalah nama yang diberikan pada lapisan atom karbon tunggal yang memenuhi struktur *benzene-ring*. Grafena merupakan pembentuk grafit, *carbon nanotube* dan *fullerene*. *Carbon nanotube* dianggap sebagai lembaran grafena yang menggulung membentuk silinder berukuran nano, sedangkan *fullerene* dianggap sebagai lembaran grafena yang menggulung membentuk seperti bola berukuran nano. Grafena merupakan senyawa karbon yang mempunyai struktur satu lapisan. Berbagai macam unsur kimia dapat diserap oleh lapisan ini. Proses penyerapan suatu adsorbat pada grafena tentu tidak berbeda banyak dengan sikloheksena maupun tabung karbon

ukuran nano. Tetapi kemampuan adsorpsi grafena terhadap unsur kimia berbeda-beda. Hal ini disebabkan karena sifat dasar dan kemampuan untuk membentuk ikatan dengan grafena yang berbeda. Grafena dapat diatur sifat daya hantar listriknya. Kita dapat membuatnya menjadi bahan isolator, semikonduktor, dan konduktor dengan cara memasukkan atom ke dalam struktur grafena tersebut. Grafena itu sendiri bersifat isolator dan memiliki daya adsorpsi terhadap beberapa unsur kimia¹⁻³.

Untuk mendapatkan material baru dengan sifat yang lebih unggul daripada induknya, pada induk perlu ditambahkan gugus fungsi (substituen). Adanya substituen pada dinding tabung karbon dapat menurunkan penyerapan karena adanya interaksi antara adsorbat dengan adsorben. Dinding tabung

karbon yang diaddisi dengan substituen tidak bersifat logam lagi tetapi semikonduktor sebab sebaran elektron π sudah rusak⁴⁻⁷.

Adsorpsi atom seperti hidrogen, silikon, fosfor, nitrogen, dan karbon pada permukaan grafena dengan paket *HyperChem*⁸ metoda AM1 telah dilakukan. Dengan melihat dari penelitian-penelitian sebelumnya tersebut, paket *HyperChem* adalah salah satu metode komputasi yang cukup sering digunakan. Di dalam *HyperChem* itu sendiri terdapat berbagai macam metoda selain semiempiris diantaranya DFT⁹ dan *ab initio*¹⁰. Oleh karena itu, penulis tertarik untuk mempelajari adsorpsi atom aluminium pada tiga posisi diantaranya pusat heksagonal (*hollow*), tegak lurus (*on top*), dan posisi jembatan dua (*bridge*) pada grafena. Pada penelitian ini grafena digunakan sebagai pengadsorpsinya (adsorben). Berdasarkan uraian di atas maka dilakukan penelitian tentang adsorpsi atom aluminium pada permukaan grafena menggunakan program komputasi *HyperChem* dengan metoda semiempiris AM1.

Secara umum tujuannya untuk mempelajari pengaruh adsorpsi atom aluminium pada permukaan grafena terhadap energi gab (E) dan energi ikatan (BE) grafena serta sifat daya hantar listrik grafena.

Diharapkan penelitian ini dapat memberikan informasi pola adsorpsi aluminium pada permukaan grafena dan memberikan masukan dalam melakukan penelitian terhadap interaksi aluminium dengan grafena.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Peralatan dan instrumentasi

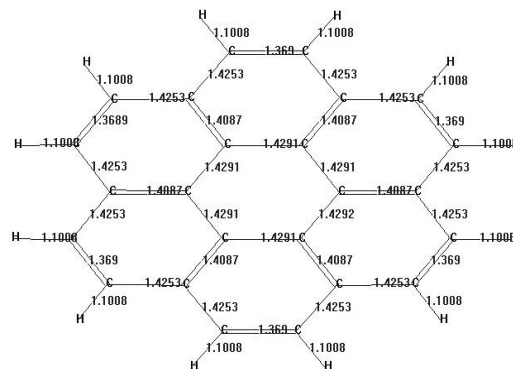
Alat-alat yang digunakan yaitu Sebuah laptop TOSHIBA Intel Core I5-3240 Processor 2.4GHz, 2GB of RAM, 4GB DDR3, 640 GB HDD, Printer Canon PIXMA MP258, Compact Disc paket Program *HyperChem pro 8.0* (Metoda AM 1).

2.2. Prosedur penelitian

Penelitian ini menggunakan grafena sebagai substrat yang akan menyerap atom-atom aluminium. Grafena ini terdiri dari beberapa atom karbon yang tersusun rapat membentuk 7 cincin benzena, dengan rumus molekul $C_{24}H_{12}$. Model grafena ini dibuat dengan panjang ikatan awal sebelum dilakukan optimasi yaitu¹¹:

- C-C = 1,416 Å
- C-H = 1,2 Å
- \angle (C-C-C) = 120°
- \angle (H-C-C) = 120°

Kemudian $C_{24}H_{12}$ dioptimasi dengan AM1 dengan hasil optimasi memperlihatkan pada Gambar 1.



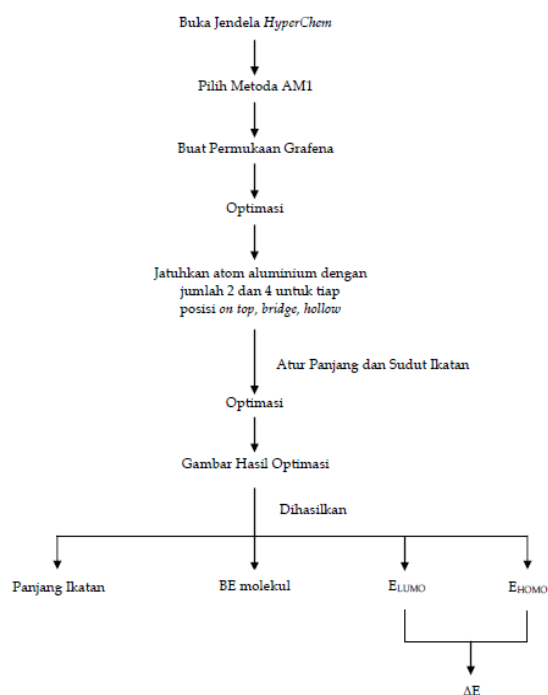
Gambar 1. Permukaan Grafena setelah optimasi

Dan permukaan grafena inilah yang akan dijatuhkan dengan atom-atom aluminium (Al) yang kemudian dioptimasi kembali, sehingga didapatkan keadaan yang optimal untuk setiap penjatuhan atom aluminium. Gambar 1 memperlihatkan adanya elektron π yang terlokalisasi sepanjang ikatan 1,369 Å dan 1,4087 Å yang digambarkan dengan ikatan ganda dua. Selanjutnya gambar 1 ini digambarkan sebagai bentuk tanpa ikatan ganda dua. Permukaan grafena inilah yang akan dijatuhkan atom-atom aluminium yang kemudian dioptimasi kembali sehingga didapatkan keadaan yang optimum.

Pada penelitian ini, permukaan grafena akan dijatuhkan sebanyak 2 dan 4 atom aluminium. Posisi penjatuhan atom

aluminium pada permukaan grafena dilakukan secara aksial. Ada tiga posisi yang mungkin yaitu, di atas salah satu atom karbon, di atas pusat ikatan C-C, dan di atas salah satu pusat heksagonal cincin karbon. Ketiga posisi penjatuhan ini dikenal dengan posisi:

- a. *On-top*,
Panjang ikatan C-Al yaitu 2,0 Å dengan besar sudut penjatuhan 90°.
- b. *Bridge* (jembatan dua),
Panjang ikatan C-Al yaitu 2,0 Å dengan besar sudut penjatuhan 69°.
- c. *Hollow* (pusat heksagonal)
Panjang ikatan C-Al yaitu 2,0 Å dengan besar sudut penjatuhan 30°.



Nilai HOMO dan LUMO digunakan untuk menentukan sifat elektronik molekul, yang dihubungkan dengan nilai ΔE .

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

dimana :

$\Delta E > 3,5$ eV, molekul bersifat isolator

$\Delta E = 1-3,5$ eV, molekul bersifat semikonduktor

$\Delta E < 1$ eV, molekul bersifat konduktor

Di sini juga ditentukan energi ikatan dari atom aluminium yang dijatuhkan pada

grafena. Energi ikatan atom aluminium ini dihitung berdasarkan rumus :

$$BE(Al)/n = [BE \text{ grafena } (C_{24}) - BE \text{ sistem } (C_{24} + nAl)] / n$$

dimana :

n = jumlah atom aluminium yang dijatuhkan pada grafena

BE = bonding energi (energi ikatan)

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Optimasi Permukaan Grafena

Penelitian ini mengamati adsorpsi atom aluminium yang dijatuhkan pada permukaan grafena dengan menggunakan metoda kimia kuantum semiempiris Austin Model 1 dari program *HyperChem*. Jumlah atom yang akan dijatuhkan pada permukaan grafena divariasikan begitu juga posisi jatuhnya atom aluminium (Al). Permukaan grafena dengan rumus molekul $C_{24}H_{12}$ satu lapis mempunyai :

$$Total \ Energy = -74651,7778 \text{ (kcal/mol)}$$

$$Total \ Energy = -118,9628 \text{ (a.u.)}$$

$$Binding \ Energy(BE) = -4630,8333 \text{ (kcal/mol)}$$

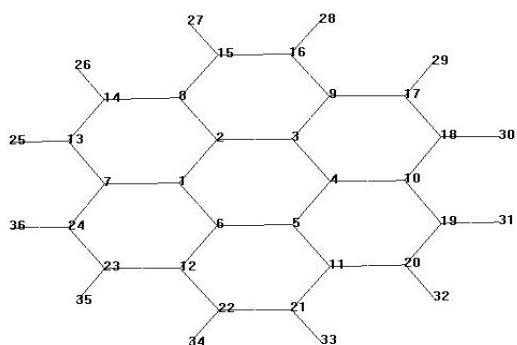
$$E_{HOMO} = -8,1883 \text{ eV}$$

$$E_{LUMO} = -0,9790 \text{ eV}$$

$$\Delta E = 7,2093 \text{ eV}$$

Pengelompokkan atom C pada grafena didasarkan pada *net charge* masing-masing atom pada molekul $C_{24}H_{12}$. Berikut pembagian kelompok permukaan grafena :

- 1) C kelompok 1 : C1, C2, C3, C4, C5, C6
- 2) C kelompok 2 : C7, C8, C9, C10, C11, C12
- 3) C kelompok 3 : C13, C14, C15, C16, C17, C18, C19, C20, C21, C22, C23, dan C24



Gambar 2. Penomoran Pada Grafena

3.2. Permukaan Grafena dengan Adanya Penjatuhan Atom Al

Struktur aluminium yang diikat permukaan grafena terdiri dari bentuk *top tilted* dan *bridge tilted*. Struktur *top tilted* diasumsikan seperti ikatan C-Al yang tegak lurus terhadap permukaan grafena, sedangkan struktur *bridge tilted* diasumsikan seperti ikatan C-Al-C sedikit condong miring terhadap permukaan grafena.

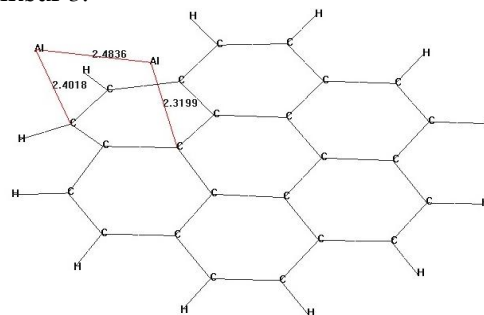
Dalam penelitian ini juga dapat diasumsikan jenis ikatan C-Al dan Al-Al yang dibentuk, jenis ikatan ini didasarkan panjang ikatan C-Al yang diperoleh sebagai berikut:

1. Ikatan kimia, terbentuk pada panjang ikatan C-Al < 2,6 Å dan Al-Al < 3,3 Å. Ini juga dapat diasumsikan sebagai adsorpsi kimia.
2. Ikatan fisika, panjang ikatan C-Al yang terbentuk antara 2,7 - 3,0 Å dan Al-Al antara 3,4 - 3,8 Å. Ini juga dapat diasumsikan sebagai adsorpsi fisika.
3. Tidak terikat/lepas, pada permukaan grafena terbentuk pada panjang ikatan C-Al > 3,0 Å dan Al-Al > 3,8 Å. Ini juga dapat diasumsikan bahwa aluminium sudah tidak terikat lagi pada grafena.

3.3. Penjatuhan 2 Atom Aluminium pada Permukaan Grafena

Penjatuhan dua atom aluminium pada posisi *on top* membentuk struktur membentuk struktur *bridge tilted* dan *top tilted*. Pada umumnya masih terikat pada permukaan grafena namun ada beberapa posisi juga yang sudah lepas dari permukaan grafena. Struktur *top tilted* akan

terbentuk jika setelah optimasi atom Al yang dijatuhkan tidak mengalami difusi dan membentuk tegak lurus terhadap permukaan grafena seperti halnya posisi *on top* sebelum dioptimasi, namun jika atom itu berdifusi ke atom karbon tetangga umumnya akan membentuk struktur jembatan dua (*bridge tilted*) terlihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Penjatuhan 2 atom aluminium posisi *on top* pada atom C terpisah oleh 1 atom C lain

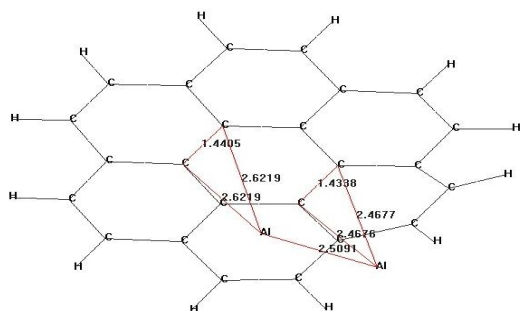
Dari hasil optimasi, kedua atom aluminium yang masih terikat satu sama lain secara kimia pada permukaan grafena membentuk Al₂ dengan r_{Al-Al} sekitar 2,4836 Å membentuk senyawa grafena-Al₂ (Gambar 3). Nilai ΔE rata-rata yang didapatkan sekitar 4,9010 eV (Tabel 1). Terlihat bahwa dengan adanya 2 atom Al sudah dapat menurunkan nilai energi gab grafena. Sedangkan nilai energi ikatan (BE) molekul berkisar antara -4675,3 kcal/mol sampai -4693,98 kcal/mol.

Tabel 1. Data hasil nilai ΔE rata-rata

Jumlah atom Al	On top (eV)	Bridge (eV)	Hollow (eV)
0 atom	7,2093		
2 atom	4,9010	4,8254	5,0128
4 atom	4,5837	4,4024	4,6425

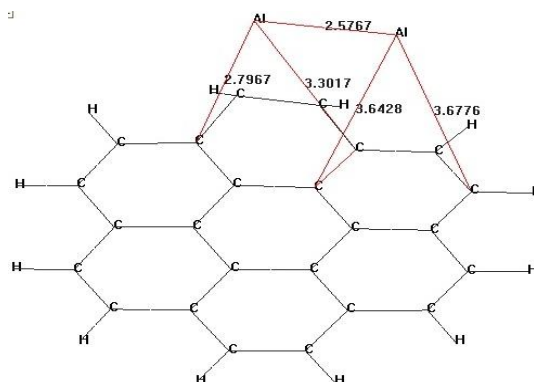
Jin-Cheng Zheng, et al juga mempelajari struktur elektronik dari aluminium didapatkan bahwa Al₂ terbentuk sangat baik dengan panjang ikatan 2,38 Å. Namun Jin-Cheng Zheng, et al menggunakan metoda semiempiris *ab initio pseudopotensial*¹⁰

Penjatuhan dua atom aluminium pada permukaan grafena dengan posisi *bridge* memberikan struktur *bridge tilted*. Struktur *bridge tilted* ini terbentuk jika atom berdifusi ke atom karbon tetangga lain yang cenderung condong ke kiri atau ke kanan. Difusi yang terjadi pada posisi *bridge* ini dari C6 ke C2 dengan C2 berjarak 2,4426 Å. Ikatan Al - Al pada Al₂ hasil optimasi masih saling terikat secara kimia dengan r_{Al-Al} 2,5091 Å membentuk senyawa grafena- Al₂ (Gambar 4). Nilai ΔE rata-rata yang didapatkan dari hasil optimasi sudah menurunkan nilai ΔE grafena awal sebesar 4,8254 eV (Tabel 1). Dari tabel tersebut terlihat dengan adanya penambahan atom aluminium makin menurunkan nilai ΔE , didapatkan nilai ΔE rata-rata terkecil pada penjatuhan 4 atom dengan nilai 4,4024 eV. Nilai energi ikatan (BE) molekul berkisar antara -4672,44 kcal/mol sampai -4694,92 kcal/mol.



Gambar 4. Penjatuhan 2 atom aluminium posisi *bridge*

Penjatuhan dua atom pada posisi *hollow* (pusat heksagonal) membentuk *bridge tilted* dan terikat secara fisika oleh permukaan grafena. Kedua atom Al tersebut masih ada interaksi secara fisika dengan permukaan grafena karena ada satu atom C-Al yang masih berikatan secara fisika dengan permukaan grafena pada posisi C8 dengan r_{Al-Al} 2,5767 Å (Gambar 5). Nilai ΔE rata-rata sebesar 5,01278 eV. Nilai energi ikatan (BE) molekul berkisar antara -4688,69 kcal/mol sampai -4718,21 kcal/mol.



Gambar 5. Penjatuhan 2 atom aluminium posisi *hollow* masih terikat secara fisika pada permukaan grafena

Nilai energi ikatan (BE) molekul menunjukkan daya ikat atom aluminium pada permukaan grafena. Tanda negatif yang dihasilkan menunjukkan reaksi eksotermis. Semakin besar nilai BE molekul maka atom aluminium makin terikat kuat pada permukaan grafena. Akibatnya daya adsorpsi aluminium terhadap permukaan grafena semakin besar. Semakin banyak atom aluminium yang dijatuhkan pada permukaan grafena, atom aluminium tersebut makin terikat kuat dan sulit lepas dari permukaan grafena. Hal ini menunjukkan korelasi dimana dengan bertambah banyak atom aluminium yang dijatuhkan mampu merubah struktur awal grafena.

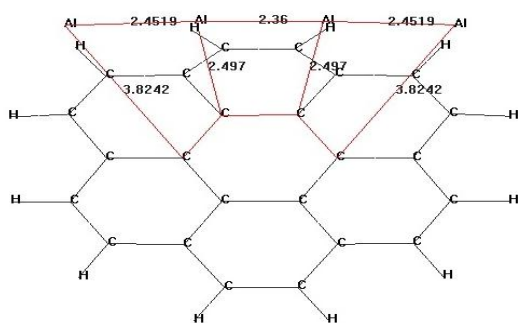
Tabel 2. Data hasil nilai energi ikatan (BE) molekul rata-rata (kcal/mol)

Jumlah atom Al	On top	Bridge	Hollow
0 atom	-4630,83		
2 atom	-4684,08	-4687,47	-4690,87
4 atom	-4802,84	-4803,53	-4806,24

3.4. Penjatuhan 4 Atom Aluminium pada Permukaan Grafena

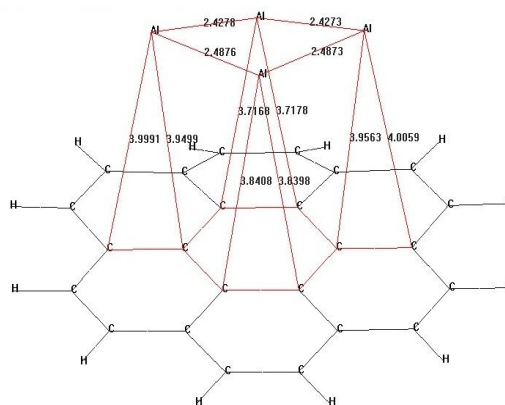
Penjatuhan empat atom aluminium pada posisi *on top* pada permukaan grafena memberikan struktur *bridge tilted* dan *top tilted* yang diikat pada permukaan. Ikatan tersebut ada yang terikat secara kimia maupun terikat secara fisika. Pada kondisi ini banyak terbentuk senyawa Al₄ siklik

maupun Al₄ namun ada juga yang membentuk senyawa Al₃ asiklik. Senyawa Al₄ lebih dominan terbentuk bila atom aluminium terikat pada atom C kelompok 1 dan 2 dimana ikatan yang terjadi harus berada pada satu cincin atom C. Ikatan Al-Al pada Al₄ asiklik berkisar antara 2,36 – 2,4519 Å (Gambar 6). Terlihat pada gambar bahwa pada C1 dan C4 memiliki panjang C-Al 3,8242 Å, panjang ikatan ini dapat diasumsikan bahwa atom Al sudah lepas, namun pada posisi C2 dan C3 masih berada pada range ikatan kimia sehingga dapat dikatakan bahwa senyawa Al₄ asiklik yang terbentuk masih terikat secara fisika pada permukaan grafena. Nilai energi ikatan molekul berkisar antara -4762,063 kcal/mol sampai -4828,491 kcal/mol. Nilai ΔE rata-rata sebesar 4,58369 eV (Tabel 1).



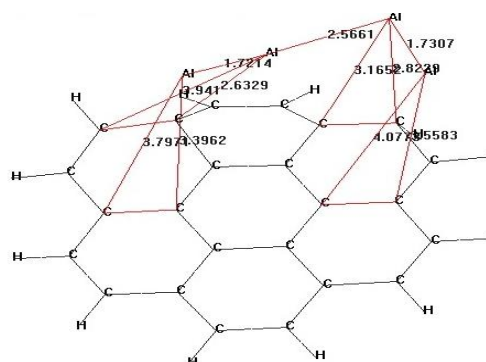
Gambar 6. Penjatuhan 4 atom aluminium posisi *on top* pada atom C saling berdekatan dengan atom C lain

Penjatuhan empat atom aluminium pada posisi *bridge* membentuk struktur *top tilted* dan *bridge tilted* yang cenderung lepas dibandingkan terikat pada permukaan grafena (Gambar 7). Pada bentuk *bridge tilted* ini empat atom aluminium saling berikatan satu sama lain membentuk Al₄ siklik dengan panjang ikatan Al-Al berkisar antara 2,4273 – 2,4876 Å. Tidak ada ikatan C-Al yang terbentuk baik secara fisika maupun kimia yang berarti senyawa Al₄ siklik yang terbentuk terlepas dari permukaan grafena. Panjang ikatan C-Al berkisar antara 3,7168 – 4,0059 Å yang lebih besar dari 3,0 Å. Hal ini juga dapat diasumsikan bahwa permukaan grafena pada kondisi ini dapat berfungsi sebagai katalis yang membentuk senyawa Al₄ siklik karena terjadinya desorpsi aluminium.



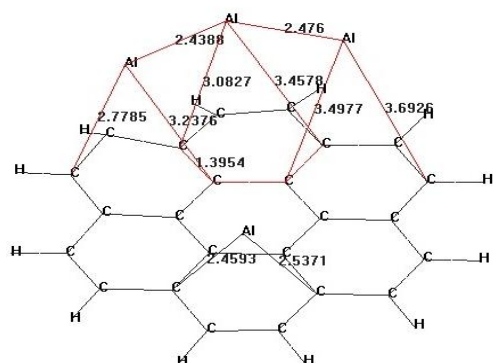
Gambar 7. Penjatuhan 4 atom aluminium posisi *bridge* pada atom C berdekatan membentuk Al₄ siklik

Pada pembentukan senyawa Al₄ asiklik (Gambar 8), terbentuk dari 2 cincin atom C dengan posisi simetri yang sama. Pada pembentukan Al₄ asiklik, empat atom aluminium terikat membentuk ikatan kimia dan fisika dengan range panjang ikatan 2,6329 – 4,0773 Å. Nilai energi ikatan untuk penjatuhan empat atom posisi *bridge* ini berkisar antara 4785,471 kcal/mol hingga 4898,242 kcal/mol. Nilai ΔE rata-rata sebesar 4,401235 eV (Tabel 1). Terlihat pada tabel tersebut bahwa pada posisi ini merupakan nilai ΔE minimum karena pada penjatuhan empat atom posisi *bridge* ini mampu menghasilkan nilai ΔE sebesar 3,4641 eV. Posisi ini diasumsikan sangat cocok untuk menurunkan nilai energi gab dari permukaan grafena untuk dijadikan bahan semikonduktor.



Gambar 8. Penjatuhan 4 atom aluminium posisi *bridge* menghasilkan nilai ΔE terkecil pada 2 cincin atom C

Sedangkan pada posisi *hollow* untuk penjatuhan empat atom membentuk *bridge tilted* dan ada yang terikat secara fisika oleh permukaan grafena. Ketiga atom aluminium tersebut membentuk senyawa Al_3 asiklik namun masih ada interaksi secara fisika dengan permukaan (Gambar 9). Nilai ΔE rata-rata sebesar 4,2739 eV (Tabel 1). Nilai energi ikatan (BE) molekul berkisar antara -4782,588 kcal/mol sampai -4815,1589 kcal/mol.



Gambar 9. Penjatuhan 4 atom aluminium posisi *hollow* membentuk senyawa Al_3 asiklik

Nilai energi ikatan per atom (Al/n) untuk posisi *bridge* empat atom mampu menaikkan nilai BE per atom kembali dimana pada posisi dua atom masih bernilai kecil. Berbeda halnya pada penjatuhan empat atom ini yang cenderung naik dengan bertambahnya jumlah atom yang dijatuhkan pada permukaan grafena. Semakin banyak atom yang dijatuhkan pada permukaan grafena maka semakin tinggi juga nilai BE per atom aluminium (Al/n). Hal ini menunjukkan nilai yang sebanding antara jumlah atom yang dijatuhkan dengan nilai BE per atom aluminium (Al/n) yang dihasilkan nantinya setelah dilakukan optimasi.

Tabel 3. Data hasil energi ikatan (BE) per atom aluminium rata-rata (kcal/mol)

Jumlah atom Al	On top	Bridge	Hollow
2 atom	27,67326	28,31876	31,05548
4 atom	43,00913	43,1734	43,85199

Dari semua data penjatuhan atom aluminium pada permukaan grafena, nilai ΔE yang didapatkan untuk menurunkan ΔE grafena berkisar antara 3,4641 - 6,0301 eV. Nilai ΔE dari permukaan grafena planar memiliki $\Delta E = 7.2093$ eV (bersifat isolator). Bila dibandingkan antara ΔE permukaan grafena planar diketahui bahwa penyerapan atom aluminium pada permukaan grafena mampu menurunkan nilai ΔE grafena dengan adanya adsorpsi atom aluminium. Diramalkan bahwa aluminium berpotensi mengubah sifat grafena dari isolator menjadi semikonduktor sampai adsorpsi 4 atom aluminium pada permukaan grafena.

IV. Kesimpulan

Dari hasil analisa yang sudah dijelaskan maka dapat disimpulkan bahwa untuk mengetahui adsorpsi atom aluminium pada permukaan grafena planar dapat dilakukan analisa terlebih dahulu melalui kimia komputasi program *HyperChem* (AM1) dengan posisi tegak lurus (*on top*), jembatan dua (*bridge*), dan pusat heksagonal (*hollow*). Terlihat dari gambar struktur yang dihasilkan tidak semua atom aluminium dapat diserap, kebanyakan atom aluminium akan dilepas (desorpsi) dan ada juga yang mampu merubah struktur grafena awal. Penyerapan aluminium oleh permukaan grafena mampu dapat menurunkan ΔE grafena. Penjatuhan 2 dan 4 atom aluminium menghasilkan nilai ΔE yang berkisar antara 3,4641 - 6,0301 eV. Diramalkan aluminium berpotensi mengubah sifat grafena dari isolator menjadi semikonduktor. Penjatuhan 4 atom aluminium didapatkan nilai ΔE minimum yakni pada posisi *bridge* menghasilkan nilai ΔE terkecil sebesar 3,4641 eV. Pada umumnya terbentuk senyawa Al_2 asiklik serta Al_3 dan Al_4 siklik maupun asiklik yang terbentuk pada permukaan grafena. Terjadinya desorpsi atom aluminium sehingga grafena bisa berfungsi sebagai katalis untuk membentuk beberapa molekul aluminium.

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih diberikan kepada Dosen Pembimbing Ibu Imelda, M.Si dan Bapak Emdeniz, MS yang sudah mengarahkan dan membimbing dalam melakukan penelitian ini serta kepada PT. Semen Gresik Tbk yang sudah memberikan beasiswa pendidikan serta kepada rekan-rekan yang telah membantu memberikan dukungannya.

Referensi

1. Geim A.K and Novoselov K. S. **2007**. The Rise of Graphene. *Nature Materials*. pp. 183-190 Vol 6.
2. Kusuma T.S, Emdeniz, dan Arif T.S. **2007**. Pengaruh Logam Li pada Adsorpsi Atom-atom H oleh Permukaan Grafena Planar. *J. Ris. Kim.* Vol. 1 No. 1.
3. Halford B. **2006**. Graphene Exed as The Next Big Thing in Carbon-Based Electronics. *Chemistry and Engeneering*. April 17, Vol. 34.
4. Lier G.V, et.al. **2005**. Theoretical Analysis of Flourine Addition to Single Walled Carbon Nantubes; Functiona- lization Routes and Addition Patterns. *J. Phys. Chem. B* 109, pp. 6153-6158.
5. Zhao X. B, Xiau B, Fletcher A. J, and Thomas K. M. **2005**. Hydrogen Adsorption on Functionalized Nano- porous Activated Carbons. *J. Phys. Chem. B* 109, pp. 8880 - 8888.
6. Park K. A, Seo K, and Lee Y. H. **2005**. Adsorption of Atomic Hydrogen on Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 109, pp. 8967 - 8972.
7. Bermudez V. M. **2005**. Adsorption on Carbon Nanotubes Studied Using Polarization Modulated Infared Reflection-Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 109, pp. 9970 - 9970.
8. Parnowo H.D. **2002**. Kimia Komputasi. Pusat Kimia Komputasi Indonesia- Austria UGM: Yogyakarta , hal 147 - 168.
9. Zhu Z. H, Lu G. Q, and Wang F. Y. **2005**. Why H Atom Prefers the On Top Site and Alkali Metals Favor the Middle Hollow Site on The Basal Plane of Graphite. *J. Phys. Chem. B* 109, pp. 7923 - 7927.
10. Zheng J.C, et al. **2002**. Structural and Electronic Properties of Al Nanowires: an Ab Initio Pseudopotential Study. *International Journal of Nanoscience*, 1(2): pp. 159-169.
11. Syukri, S. **1999**. Kimia Dasar 1. Penerbit ITB : Bandung , hal. 203-204.

PRODUKSI BIOGAS DARI LIMBAH PASAR DENGAN MENGGUNAKAN STARTER KOTORAN KUDA (*EQQUS CABALLUS*)

Prima Fitria Hillman^a, Zulkarnain Chaidir^a, Admin Alif^b

^aLaboratorium Biokimia Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

^bLaboratorium Elektrokimia Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: primafitriah@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Waste processing into biogas is one solution to the garbage problem. In this study, the waste processed is derived from Pasar Raya, Padang. By mixing the waste market and horse manure can increase the C/N ratio of manure and the biogas production. A variety of composition of manure (M) : waste of market (WM) is as follows 1:1, 1:2, 1:2.5, and 1:3. From these composition the C/N ratio will be respectively 22.62, 27.24, 29.55 and 31.86. The volume of biogas produced is measured every day. Optimum biogas production obtained at M : WM (1:2.5) is 10.02 L. Thus, the methane content was also measured by means absorption method after the purification of 0.5 M NaOH and found to be 86.17%. From this work it was also obtained the total solid (TS) for the initial mixture and slurry, and they are respectively 4.79% and 5.7%, while for the volatile solids (VS) obtained respectively 79.96% and 72.30%.

Keywords: biogas, waste market, manure, ratio of C/N, purification

I. Pendahuluan

Meningkatnya harga bahan bakar fosil dan ketersediannya yang tidak konstan di pasaran, telah menyebabkan keterbatasan energi bagi masyarakat, kebutuhan masyarakat akan bahan bakar yang sangat tinggi maka sebagai konsekuensinya suatu keharusan untuk mencari sumber lain. Solusi yang tepat adalah pemanfaatan limbah menjadi biogas, yang merupakan energi yang layak digunakan baik secara teknis, sosial maupun ekonomis terutama untuk mengatasi masalah energi di pedesaan¹.

Sampah merupakan limbah yang dapat menyebabkan pencemaran lingkungan, juga dapat berpengaruh langsung terhadap kesehatan dan keamanan. Apabila sampah

tidak diolah dengan baik, maka akan timbul berbagai macam penyakit. Selain masalah kesehatan, sampah yang tidak diolah dapat menyebabkan terjadinya banjir diberbagai daerah dan kota. Banjir dapat terjadi akibat penumpukan sampah².

Pengolahan sampah menjadi biogas merupakan salah satu pemecahan masalah terhadap sampah. Pada penelitian ini, sampah atau limbah yang akan diolah merupakan limbah pasar yang berasal dari Pasar Raya, Padang. Hal ini mengingat mayoritas sampah pasar merupakan sampah organik yang dapat digunakan sebagai bahan baku biogas seperti sampah sayur-sayuran.

Pemilihan kotoran kuda sebagai starter pada penelitian ini dikarenakan kotoran

kuda memiliki rasio C/N yang paling baik bila dibandingkan dengan kotoran hewan ternak yang lain dan menurut penelitian yang telah dilakukan oleh Endang (2008), produksi biogas dari limbah buah dan sayuran dengan menggunakan starter kotoran sapi menghasilkan gas yang kecil.

Biogas merupakan sumber *renewable energy* yang mampu memberikan andil dalam usaha mengurangi penggunaan bahan bakar fosil seperti minyak bumi. Bahan baku proses produksi energi biogas merupakan bahan non fosil, umumnya adalah biomass yang mengandung bahan organik tersedia sangat melimpah di Indonesia, diantaranya sumber daya pertanian (sampah buah, sayur, dan lain-lain) dan peternakan³.

Biogas adalah gas yang dihasilkan secara mikrobiologi anaerobik dari limbah organik. Proses pencernaan anaerobik ditandai oleh serangkaian transformasi biokimia yang dilakukan oleh sekelompok bakteri. Pertama, bahan organik dari substrat seperti selulosa, hemiselulosa, lignin harus dicairkan dengan enzim ekstraseluler. Tingkat hidrolisis tergantung pada pH, temperatur, komposisi dan konsentrasi senyawa. Kemudian komponen organik terlarut yang termasuk produk hidrolisis diubah menjadi asam organik, alkohol, hidrogen dan karbon dioksida oleh bakteri *Acidogenic*. Produk asidogenesis akan diubah menjadi asam asetat, hidrogen dan karbon dioksida. Metana diproduksi oleh bakteri metanogen dari asam asetat, hidrogen dan karbon dioksida⁴⁻⁵.

Kandungan biogas didominasi oleh gas metana (CH₄), kemudian disusul oleh karbondioksida (CO₂).

II. Metodologi Penelitian

2.1. *Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi*
Alat yang digunakan adalah seperangkat alat distilasi, spektrofotometer UV-VIS, oven, kertas saring, alumunium foil, desikator, serta peralatan gelas yang umum digunakan dalam laboratorium, pH meter, termometer,

selang plastik, galon air, kran, balon penampung gas, neraca, buret, kayu pengaduk, ember, korek api, gelas piala 1 L, jirigen 20 L.

Tabel 1. Komposisi biogas secara umum⁶

Komposisi Biogas	Jumlah
Metana (CH ₄)	55 - 70 %
Karbon dioksida (CO ₂)	30 - 45 %
Nitrogen (N ₂)	0 - 0.3 %
Hidrogen Sulfida (H ₂ S)	1 - 5 %

Bahan-bahan yang digunakan adalah sampah pasar (limbah buah-buahan dan sayuran) yang didapatkan dari Pasar Raya Padang, kotoran kuda yang didapatkan dari kuda delman yang ada di Pasar Raya Padang, aquades, aquabides, asam sulfat pekat (H₂SO₄), asam klorida (HCl), *selenium mixture*, natrium dioksida (NaOH), asam borat (H₃BO₃), kalium dikromat (K₂Cr₂O₇), glukosa (C₆H₁₂O₆), indikator *metil red*, dan air (H₂O).

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Persiapan Sampel

2.2.1.1 Persiapan Limbah Pasar

Sampel berupa limbah buah dan sayuran (tomat, wortel, ubi ungu dan sawi) dipotong kecil-kecil kemudian dihaluskan dengan blender.

2.2.1.2 Fermentasi Kotoran Kuda

Kotoran kuda dikeringkan kemudian diencerkan dengan air kran perbandingan 1:1, diaduk. Masukkan ke dalam jirigen 20 L (diisi setengahnya). Jirigen ditutup rapat dan difermentasi secara *anaerob* selama 7 hari. Kotoran kuda yang telah difermentasi dijadikan sebagai inokulum.

2.2.1.3 Analisis Kadar Karbon (C- Organik Walkley & Black)

Sampel yang telah dihaluskan ditimbang 0,1 g, ditambahkan berturut - turut 5 mL larutan K₂Cr₂O₇ 2 N, kemudian dikocok dan ditambah 7 mL H₂SO₄ pekat, dikocok lagi,

dibiarkan dingin. Masukkan ke dalam labu ukur 100 mL, diencerkan sampai tanda batas. Dibiarkan 30 menit, sambil sesekali dikocok, dikerjakan hal yang sama untuk blanko (5 mL $K_2Cr_2O_7$ 2 N dan 7 mL H_2SO_4 pekat) dan larutan standar 50, 100, 150, 200 dan 250 ppm. Kemudian didinginkan, dan diencerkan dengan aquabides sampai batas. Campuran dibiarkan semalam agar larutan homogen. Kemudian diukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 651 nm.

2.2.1.4 Penetapan Kadar Air

Sampel ditimbang sebanyak 10,000 g, kemudian dimasukkan ke dalam cawan yang sebelumnya telah ditimbang terlebih dahulu. Setelah itu dimasukkan dalam oven yang telah diset pada temperatur 105°C selama 1 jam, lalu diangkat masukkan dalam desikator selama \pm 10 menit dan ditimbang. Pengeringan, pendinginan, dan penimbangan dilakukan sampai berat massa sampel konstan.

2.2.1.5 Analisis Kadar Nitrogen (N-Kjedahl)

Sampel ditimbang 1 g, kemudian dimasukkan kedalam labu *Kjedahl*, ditambahkan 10 mL H_2SO_4 pekat dan 1 g *selenium mixture*. Campuran dikocok agar homogen. Kemudian disiapkan blanko berisi 1 g *selenium mixture* dan 10 mL H_2SO_4 pekat, dimasukkan kedalam labu *Kjedahl*. Setelah itu didestruksi sampai keluar uap putih dan ekstrak jernih (sekitar 4 jam), kemudian dibiarkan sampai larutan dingin, setelah itu hasil destruksi diencerkan dengan aquades sampai 100 mL, dikocok sampai homogen. Didapatkan ekstrak jernih untuk pengukuran N. Ekstrak sampel kemudian dimasukkan dalam labu didih 500 mL, tambahkan sedikit batu didih. Setelah itu ditambahkan NaOH 40% sebanyak 5 mL, kemudian dihubungkan dengan alat destilasi. Destilat yang dibebaskan ditampung dengan Erlenmeyer 100 mL yang berisi 19 mL asam borat 4% dan 3 tetes indikator *metil red*. Destilasi dihentikan apabila sudah tidak ada lagi gelembung yang terbentuk pada labu didih. Destilat dititrasi menggunakan HCl 0.01 N

hingga warna merah muda, kemudian dicatat volume HCl pentiter untuk sampel dan blanko.

2.2.1.6 Pengukuran pH

Sebanyak 10 mL sampel (limbah pasar, kotoran kuda, campuran dan slurry) dimasukkan ke *baker glass* lalu diukur pH sampel dengan menggunakan kertas pH *universal*. Kemudian catat pH sampel.

2.2.1.7 Pengukuran Total Solid (TS)

Sampel sebanyak 10 g diletakkan di dalam cawan porselen yang sebelumnya telah dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C dan diketahui berat konstan. Kemudian dimasukkan ke dalam oven suhu 103-105°C selama 1 jam, Setelah 1 jam masukkan ke dalam desikator selama 10 menit kemudian ditimbang. Dilakukan sampai didapatkan berat konstan.

2.2.1.8 Pengukuran Volatile Solid (VS)

Disiapkan cawan porselen yang telah dibersihkan kemudian dikeringkan di dalam oven bersuhu 103-105°C selama 1 jam. Porselen tersebut lalu dimasukkan ke dalam desikator. Setelah beberapa saat, porselen ditimbang dan didapatkan bobot porselen yang dilambangkan dengan (B). Sampel sebanyak 10 g dimasukkan ke dalam oven bersuhu 103-105°C selama satu jam, lalu didinginkan menggunakan desikator hingga mencapai suhu dan bobot seimbang. Bobot setelah desikator dilambangkan dengan (A). Sampel (A) diambil dan dipanaskan dalam tanur dengan suhu 550 °C selama satu jam hingga seluruh bahan organik terabukan. Setelah itu, sampel didinginkan menggunakan desikator hingga mencapai suhu dan bobot seimbang. Bobot ini dilambangkan dengan (C).

2.2.2 Pelaksanaan Produksi biogas

2.2.2.1 Rangkaian Bioreaktor

Instalasi biogas (bioreaktor) yang digunakan dalam penelitian ini berkapasitas skala laboratorium yaitu digester sistem *batch* (hanya sekali pengisian bahan baku). Satu

unit bioreaktor tersebut terdiri dari : galon air volume 19 liter. Galon sebagai bioreaktor dihubungkan dengan pipa PVC yang bercabang 3 dimana gas akan mengalir menuju balon penampung gas, tabung yang telah diisi air yang kemudian dihubungkan dengan buret, dan kran untuk pengujian nyala.

2.2.2.2 Penyiapan Substrat dan Starter

Substrat yang digunakan berupa sampah pasar yang terdiri dari buah-buahan dan sayuran yang telah busuk dan starter yang digunakan berupa kotoran kuda. Selanjutnya dianalisis pH bahan menggunakan kertas pH *universal*, kadar air, kadar karbon organik menggunakan metoda *Walkey and Black*, total nitrogen menggunakan metoda *Kjedahl (Kjeltec Auto Distillation)*, *total solid* dan *volatile solid*.

2.2.2.3 Produksi Biogas

Bioreaktor diisi dengan campuran substrat dan inokulum hingga mencapai volume total isian 13 L. Dengan perbandingan inokulum dan substrat berturut-turut 1:1 ; 1:2 ; 1:2,5 dan 1:3. Bioreaktor ditutup rapat untuk menjaga kondisi *anaerob*. Kemudian bioreaktor yang telah berisi campuran diguncang satu kali 24 jam, agar tidak ada gelembung gas atau gas yang terperangkap dalam campuran. Kemudian volume biogas dihitung satu kali 24 jam dengan melihat perubahan tinggi air yang terjadi pada buret ketika gas dialirkan.

2.2.3 Uji Nyala

Uji nyala dilakukan dengan cara membuka kran yang tersambung dengan selang, kemudian dinyalakan api, diamati warna api. Hal ini dilakukan untuk uji kualitatif dari produksi biogas.

2.2.4 Pemurnian Biogas

Pemurnian biogas dilakukan dengan mengganti air pada tabung yang terhubung ke buret dengan larutan NaOH 0,5 M. Dilihat penurunan volume NaOH pada buret. Kemudian dicatat volume NaOH yang masih tertinggal pada buret setelah

penyerapan NaOH terhadap CO₂ membentuk natrium karbonat (Na₂CO₃).

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Hasil Analisis Kadar C/N

Hasil analisis kadar C/N yang terdapat dalam limbah pasar dan kotoran kuda, serta campurannya dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Kadar C/N pada sampel dan campuran Kotoran Kuda (KK) : Limbah Pasar (LP)

No	Sampel	Kadar C/N
1.	Limbah Pasar	4,64
2.	Kotoran Kuda	18
3.	KK:LP _(1:1)	22,62
4.	KK:LP _(1:2)	27,24
5.	KK:LP _(1:2.5)	29,55
6.	KK:LP _(1:3)	31,86

Menurut Suriawiria dan Sastramihardja (1980) kadar C/N yang terdapat dalam kotoran kuda yaitu sebesar 25 namun pada penelitian ini kadar C/N kotoran kuda yang didapatkan yaitu sebesar 18. Ini bisa jadi disebabkan oleh lingkungan hidup dari kuda yang diambil kotorannya itu. Makanan yang dikonsumsi oleh kuda juga dapat mempengaruhi kandungan C/N yang terdapat di dalam kotoran kuda tersebut.

Untuk kadar C/N yang terdapat di dalam limbah pasar, menurut Biswas (2007) yaitu sebesar 9,5 namun pada penelitian ini kadar C/N limbah pasar yang didapatkan yaitu sebesar 4,64. Ini bisa jadi disebabkan dari perbedaan tempat hidup dan jenis buah dan sayuran yang digunakan. Unsur yang terkandung di dalam tanah tempat hidup buah dan sayuran sangat mempengaruhi kandungan karbon dan nitrogen yang terdapat di dalamnya.

Rasio C/N yang paling baik untuk memproduksi biogas yaitu berkisar antara 25-30. Ini dikarenakan Bakteri mencerna unsur C 30 kali lebih cepat daripada unsur N, oleh karena itu perbandingan C/N yang baik adalah 30.

Untuk menaikkan rasio C/N dari kotoran kuda maka dilakukan penambahan substrat dimana substrat yang digunakan pada penelitian ini adalah limbah pasar. Untuk menemukan rasio C/N yang terbaik maka dilakukan variasi pada penambahan limbah pasar dimana variasi komposisi yang dilakukan yaitu KK:LP_(1:1), KK:LP_(1:2), KK:LP_(1:2.5), dan KK:LP_(1:3). Dari hasil analisa yang dilakukan maka terlihat bahwa komposisi yang baik terdapat pada perbandingan KK:LP_(1:2.5) dimana didapatkan rasio C/N sebesar 29,55. Rasio C/N pada perbandingan ini mendekati 30 dimana merupakan rasio yang paling baik untuk digunakan untuk produksi biogas.

Bahan organik yang mempunyai kandungan C/N yang terlalu tinggi akan menyebabkan proses penguraian yang terlalu lama. Sebaliknya jika C terlalu rendah maka sisa nitrogen akan berlebih sehingga terbentuk amonia. Kandungan amonia yang berlebihan dapat meracuni bakteri.

3.2. Hasil Pengukuran Derajat Keasaman (pH)

Tabel 3. Hasil pengukuran pH sampel dan *slurry*

No	Sampel	pH
1.	Limbah Pasar	4
2.	Kotoran Kuda	7
3.	KK:LP _(1:1)	5
4.	KK:LP _(1:2)	5
5.	KK:LP _(1:2.5)	5
6.	KK:LP _(1:3)	5
7.	<i>Slurry</i>	5

Perubahan pH memainkan peran penting dalam pertumbuhan metabolisme mikroba, kondisi lingkungan yang baik dapat mempengaruhi perkembangan mikroba. Tingkat pH yang tidak cocok juga dapat mempengaruhi kerja dari mikroorganisme dalam pembentukan biogas. Bakteri-bakteri anaerob membutuhkan pH optimal antara 6,2- 7,6⁷.

3.3. Produksi Biogas

Data produksi biogas dapat dilihat pada tabel 4. Dari data tersebut dapat dilihat produksi biogas tertinggi pada perbandingan KK:LP_(1:2.5). Hal ini

disebabkan kadar C/N dari campuran ini cukup bagus yaitu 29,55 mendekati 30. Ketika perbandingan ditingkatkan menjadi KK:LP_(1:3), produksi biogas menjadi menurun ini disebabkan karena kadar C/N yang terlalu tinggi sedangkan untuk komposisi KK:LP_(1:1) dan KK:LP_(1:2) produksi biogas belum optimum dikarenakan rasio C/N yang masih rendah.

Produksi biogas yang paling rendah yaitu pada perbandingan KK:LP_(1:1), ini dikarenakan rendahnya kandungan air yang terdapat di dalam digester. Hal ini menyebabkan bakteri metan tidak dapat berkembang dengan baik sehingga menghambat proses pembentukan gas.

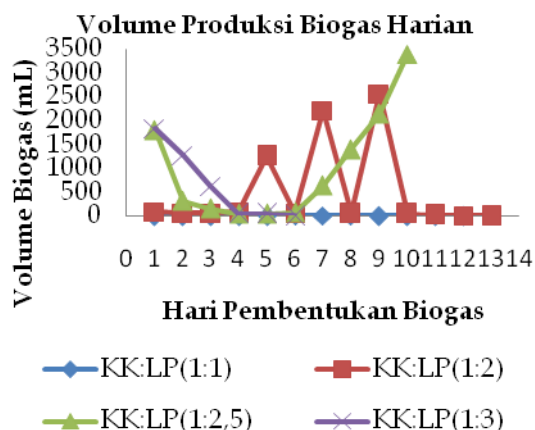
Jika terlalu rendah jumlah air didalam campuran, maka akan terjadi akumulasi asam-asam asetat yang menyebabkan terjadinya hambatan pada saat fermentasi berlangsung, yang pada akhirnya mempengaruhi produksi biogas, disamping itu akan terbentuk kerak di dinding biodigester.

Seperti diungkapkan oleh Tryatno (2007) bahwa mikroorganisme selalu membutuhkan air dalam kehidupannya. Kadar air yang terkandung dalam bahan harus tepat. Dan di dalam proses biologis, air berperan penting dalam pembuatan biogas artinya jangan terlalu banyak (berlebihan) juga jangan terlalu sedikit (kekurangan). Hal ini menyebabkan produksi biogas menurun, karena bakteri metan tidak mendapatkan suplai nutrisi yang cukup, karena adanya bakteri lain yang berkembang dalam biodigester⁷.

Tabel 4. Perbandingan antara C/N dengan volume total biogas

No.	Perlakuan	Kadar C/N	Volume Total Biogas (mL)
1.	KK:LP _(1:1)	22,62	10,5
2.	KK:LP _(1:2)	27,24	6526,5
3.	KK:LP _(1:2.5)	29,55	10023,5
4.	KK:LP _(1:3)	31,86	3834,5

Dari tabel 4 di atas menunjukkan bahwa komposisi optimum untuk pembentukan biogas dengan campuran kotoran kuda dan limbah pasar yaitu pada perbandingan KK:LP_(1:2,5) dengan volume total produksi sebanyak 10,02 L. Adapun volume produksi biogas perharinya dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Volume produksi biogas harian dengan variasi komposisi

Dari gambar 1 terlihat bahwa volume optimum pembentukan biogas yaitu di hari ke-10 dengan perbandingan isian KK:LP_(1:2,5) dimana didapatkan volume biogas harian yang didapatkan pada hari itu sebanyak 3,401 L.

3.4. Hasil Uji Nyala

Uji nyala dilakukan untuk menguji kualitas dari biogas yang terbentuk. Jika warna api yang timbul ketika dibakar biru, maka gas metan yang dominan terkandung dalam biogas, namun jika warna api yang timbul berwarna merah berarti CO₂ lebih dominan terdapat dalam biogas tersebut. Hasil pengamatan dapat dilihat pada tabel 5.

Dari perlakuan yang ada dapat dilihat bahwa semua perlakuan menghasilkan nyala api yang berbeda-beda, tergantung seberapa besar kandungan metan yang ada dalam masing-masing perlakuan. Menurut Luthfianto (2012), diperoleh warna nyala api menjadi biru, karena telah terbentuk gas metana (CH₄). Pada umumnya apabila gas

metana ini dibakar maka akan berwarna biru dan menghasilkan banyak energi panas. Energi yang terkandung dalam biogas tergantung dari konsentrasi metana. Semakin tinggi kandungan metana maka semakin besar kandungan energi (nilai kalor) pada biogas⁸.

Tabel 5. Hasil Pengamatan Uji Nyala Pada Biogas

Perlakuan	Hari Terbentuknya	Warna
KK:LP _(1:1)	Hari ke 4	Merah
KK:LP _(1:2)	Hari ke 7	Biru
KK:LP _(1:2,5)	Hari ke 8	kemerahan
KK:LP _(1:3)	-	Biru
		Tidak terbentuk nyala

3.5 Hasil Pemurnian Biogas

Pada tahap metanogenesis akan menghasilkan CH₄, H₂S dan CO₂. Adanya CO₂ menyebabkan efisiensi panas yang dihasilkan rendah, sehingga kualitas nyala api kurang optimal. Untuk mengurangi kadar CO₂ perlu dilakukan pemurnian. Pada penelitian ini pemurnian dilakukan dengan melakukan penyerapan CO₂ menggunakan NaOH 0,5 M. Gas CO₂ akan langsung bereaksi dengan NaOH membentuk Na₂CO₃ dan H₂O. dari pengamatan yang dilakukan didapatkan hasil seperti yang terlihat pada tabel 7.

Dari tabel 6 di atas terlihat bahwa setelah dilakukan penyerapan terhadap CO₂ yang terkandung di dalam biogas yang terbentuk maka nyala api yang terbentuk berwarna biru. Dimana ini menandakan bahwa gas yang terkandung di dalam biogas tersebut merupakan gas metana.

Dari tabel di atas juga terlihat bahwa kandungan metana optimum yaitu pada hari ke 10 dengan kandungan metana sebesar 86,17 %. Ini menandakan bakteri metanogen bekerja optimum pada hari ke 10. Setelah itu kandungan metana menurun secara drastis dikarenakan kemampuan

kerja bakteri metanogen yang mulai menurun.

Tabel 6. Kandungan metana dan nyala api setelah pemurnian

No.	Hari Pembentukan	Pengamatan	
		% Gas Metana	Warna Nyala
1.	1	1.94	Biru
2.	2	16.14	Biru
3.	3	82.76	Biru
4.	4	10.60	Biru
5.	5	20.80	Biru
6.	6	20.92	Biru
7.	7	32.78	Biru
8.	8	36.35	Biru
9.	9	82.07	Biru
10.	10	86.17	Biru
11.	11	57.14	Biru
12.	12	0	-

3.6 Hasil Pengukuran Kadar Air, TS dan VS
 Penurunan *total solid* dan *volatil solid* berindikasi dengan peningkatan produk biogas/kadar gas metana yang dihasilkan. *Volatile solid* merupakan substrat bagi mikroorganisme non metanogen yang bekerja pada tahap awal produksi biogas. Penurunan *volatile solid* menunjukkan bahwa di dalam biodigester terjadi proses degradasi senyawa organik oleh mikroorganisme non metanogen.

Kandungan kadar air juga berpengaruh dalam proses produksi biogas, terlebih pada penentuan *Total Solid (TS)* sehingga perlu dilakukan penentuan kadar air.

Tabel 7. Kandungan TS, VS dan kadar air pada campuran awal dan *slurry*

	TS (%)	VS (%)	Kadar air (%)
Campuran awal	4,79	79,96	95,21
<i>Slurry</i>	5,7	72,30	94,30

Pada tabel 7 di atas terlihat bahwa terjadi peningkatan pada *total solid*. Menurut Irma dkk (2008), pada awalnya total solid akan cenderung menurun karena bahan-bahan organik mengalami degradasi pada saat

proses hidrolisis¹⁰. Kenaikan nilai *total solid* pada *slurry* diakibatkan oleh sel-sel mikroorganisme (biomassa) yang terbentuk semakin banyak. Biomassa yang keluar akan terukur sebagai bahan padatan berupa *total solid*. Terlihat bahwa terjadi peningkatan nilai total solid sebesar 0,91% pada *slurry* menandakan bahwa sel-sel mikroorganisme (biomassa) yang bekerja dalam proses pembentukan biogas tersebut telah terukur sebagai bahan padatan. Ini berbanding terbalik dengan yang terjadi pada kadar air, dimana kadar air mengalami kenaikan sebesar 0,91%. Ini memperlihatkan bahwa kadar air dan *Total Solid (TS)* memiliki hubungan yang berbanding terbalik.

Sementara itu pada tabel 7 dapat kita lihat bahwa nilai *volatile solid* mengalami penurunan sebesar 7,66%. Penurunan nilai VS terjadi akibat adanya proses biodegradasi sampah organik oleh mikroorganisme, baik yang berasal dari sampah itu sendiri maupun yang berasal dari biostarter.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan bahwa limbah pasar berupa sayuran dan buah-buahan dapat dijadikan bahan dasar pembentukan biogas dengan dicampurkan dengan kotoran kuda. Perbandingan optimum campuran kotoran kuda dan limbah pasar untuk produksi biogas ini yaitu berturut-turut 1 : 2,5 dimana pada perbandingan ini didapatkan rasio C/N optimum sebesar 29,55 dan volume total produksi biogas sebesar 10,0235 L. Besarnya volume biogas tidak menjamin kualitas gas yang dihasilkan untuk itu dilakukan pemurnian terhadap komposisi optimum yang telah didapatkan. Dari pemurnian yang dilakukan didapatkan persentase kadar metana optimum yaitu sebesar 86,17% dimana dengan melakukan pemurnian maka didapatkan nyala api yang berwarna biru yang menyatakan bahwa biogas yang terbentuk memiliki kadar metana yang tinggi. Besarnya *total solid* dari campuran awal dan *slurry* berturut-turut

yaitu sebesar 4,79% dan 5,7% sedangkan untuk *volatile solid* berturut-turut yaitu sebesar 79,96% dan 72,30%.

Biomassa Limbah Peternakan Ayam .
Bioteknologi 9 (1), 18-25.

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih diberikan kepada analis laboratorium Biokimia Jurusan Kimia FMIPA Unand.

Referensi

1. Mara, I. M., **2012**, Analisis Penyerapan Gas Karbondioksida (CO₂) Dengan Larutan NaOH Terhadap Kualitas Biogas Kotoran Sapi. *Jurnal Dinamika Teknik Mesin*, Volume 2 No.1, 38-46.
2. Yulistiawati, E., **2008**, Pengaruh Suhu dan C/N Rasio Terhadap Produksi Biogas Berbahan Baku Sampah Organik Sayuran. *Skripsi*. Fakultas Teknologi Pertanian. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
3. Sjafrudin, R., **2011**, Produksi Biogas Dari Substrat Camuran Sampah Buah Menggunakan Starter Kotoran Sapi. *Jurnal Teknologi Media Perspektif*. Vol.11 Nomor 2, 62 - 67.
4. Herawati, D. A. dan Andang, A. W., **2010**, Pengaruh *Pretreatment* Jerami Padi pada Produksi Biogas dari Jerami Padi dan Sampah Sayur Sawi Hijau Secara *Batch*. *Jurnal Rekayasa Proses*, Vol. 4, No. 1, 25-29.
5. Fantozzi, F. dan Cinzia, B., **2009**, Biogas Production From Different Substrates In An Experimental Continuously Stirred Tank Reactor Anaerobic Digester. *Bioresource Technology* 100, 5783-5789.
6. Irvan dan Irma, S., **2012**, Pembuatan Biogas Dari Berbagai Limbah Cair Pabrik Kelapa Sawit. *Jurnal Teknik Kimia USU*, Vol. 1, No. 1, 45-48.
7. Triyatno., **2007**, Pengaruh Perbandingan Kandungan Air Dengan Kotoran Sapi Terhadap Produktifitas Biogas Pada Digester Bersekat .
8. Luthfianto, D., **2012**, Pengaruh Macam Limbah Organik dan Pengenceran Terhadap Produksi Biogas Dari Bahan

STUDI TOKSISITAS FLOROFENOL BERDASARKAN HUBUNGAN KUANTITATIF STRUKTUR-AKTIVITAS (HKSA) HALOGEN FENOL

Norra Andriani, Emdeniz, Imelda

Laboratorium Kimia Komputasi Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: no_norra@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Analysis of Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) phenol derivatives has been carried out based on multilinear regression analysis. The dependent variable in the form $-\log IC_{50}$ (toxic activity) and the independent variables in the form of the electronic structures (qC_1 , qO , E_{HOMO} , E_{LUMO} , polarizability, $\log P$ and the dipole moment (μ)). Structural parameters calculation using AM1 and PM3 methods. QSAR equation that structural parameters were calculated using AM1 method is better than PM3 method. Best QSAR equation is:

$$-\log IC_{50} \text{ pred} = -69,690 + (-34,743) (qC_1) + (-88,050) (qO) + 0,520 (Pol) + 0,105 (\log P) + 0,098 (\mu) \\ + (-4,854) (E_{HOMO}) + (-0,511) (E_{LUMO}) \\ (n = 12; R^2 = 0,989; SD = 0,897)$$

Florophenol toxic activity was calculated based on the best QSAR equation with values in a row as follows: 5,6-diflorophenol; 2,4-diflorophenol; 3,4,5,6-tetraflorophenol; 2,3,4,5 tetraflorophenol; 3,4-diflorophenol; 2,4,5-triflorophenol; 3,4,5-triflorophenol; 2,3,5-triflorophenol; 2,5-diflorophenol are 0,967863; 0,585684; 0,559526; 0,088798; -0,215937; -0,252640; -0,415751; -0,527312; -0,891544.

Keywords: phenol, toxicity, QSAR, AM1, PM3

I. Pendahuluan

Fenol merupakan bahan pencemar yang terdeteksi dalam lingkungan laut Indonesia, dengan konsentrasi berkisar antara 0,002-5,25 mg/L. Limbah yang mengandung fenol antara lain dihasilkan oleh industri minyak bumi dan gas, pabrik resin sintetik, pemurnian minyak bumi, industri tekstil, industri kimia dan industri pengolahan dan pengawetan kayu. Senyawa fenol dan turunannya merupakan bahan yang berbahaya, dengan tingkat toksisitas bervariasi menurut tipenya. Banyaknya jenis industri yang

menghasilkan air limbah yang mengandung fenol, serta langkanya data toksisitas fenol, tidak heran jika telah dilakukan beberapa penelitian mengenai toksisitas fenol¹.

Senyawa fenol dan turunannya misalnya *p*-klorofenol, dalam perairan diketahui sebagai polutan yang berbahaya karena bersifat karsinogenik (pemicu kanker) dan beracun. Fenol terdiri dari rantai dasar benzen aromatik dengan satu atau lebih kelompok hidroksil. Tingkat toksisitas fenol beragam tergantung dari jumlah atom atau molekul yang melekat pada rantai

benzennya. Untuk fenol terklorinasi, semakin banyak atom klorin yang diikat rantai benzena maka semakin toksik rantai tersebut. Klorofenol lebih bersifat toksik pada biota air, seperti akumulasi dan lebih persisten dibanding dengan fenol sederhana. Fenol sederhana seperti cresol dan xilenol mudah larut dalam air dan lebih mudah didegradasi. Senyawa fenol dapat didegradasi oleh mikroorganisme pengurai fenol, namun jumlah dan kemampuan mikroorganisme pengurai fenol sangat terbatas karena sifat toksiknya^{2,3}.

Kimia komputasi adalah salah satu cabang ilmu kimia berkembang dengan pesat seiring dengan perkembangan sains komputasi khususnya untuk pemecahan masalah perhitungan *molecular* yang berbasis kimia kuantum. Salah satu aplikasi dari kimia komputasi dalam bidang kimia medisinal adalah kajian analisis Hubungan Kuantitatif Struktur dan Aktivitas (HKSA). Kajian HKSA dikenal sebagai analisis Hansch, yang berkembang dari pemikiran bahwa interaksi senyawa dengan reseptor terjadi karena adanya efek gaya-gaya intermolekular seperti interaksi hidrofobik, interaksi polar, interaksi elektrostatik dan efek sterik senyawa. Gambaran interaksi tersebut direpresentasikan sebagai struktur dari senyawa dan selanjutnya dikaji sebagai fungsi linear dari struktur senyawa. Berdasarkan analisis Hansch, toksisitas merupakan variabel tak bebas sebagai fungsi dari struktur elektronik senyawa. Dengan metode analisis HKSA, senyawa yang akan disintesis dapat didesain terlebih dahulu berdasarkan model hubungan antara struktur dan aktivitas seri senyawa tersebut. Dengan menggunakan hubungan tersebut, aktivitas teoritik senyawa baru dapat diprediksi sehingga fokus riset dapat dipersempit, biaya dan waktu dapat lebih efisien^{4,5}.

Pada penelitian ini dilakukan analisis studi toksisitas senyawa-senyawa turunan fenol berdasarkan HKSA, yang bertujuan untuk memprediksi nilai toksisitas senyawa-senyawa turunan fenol yang belum

diketahui data eksperimennya. Analisis ini menggunakan variabel sifat fisika-kimia senyawa yang diperoleh dari struktur hasil optimasi geometri menggunakan metode semiempirik AM1 dan PM3. Parameter (*descriptor*) yang akan dihitung antara lain : muatan pada atom C₁ yang berikatan dengan O (q_{C_1}), muatan atom O pada gugus fenol (q_O), E_{HOMO} , E_{LUMO} , *polarizability*, log P dan momen dipol (μ). Hubungan kuantitatif antara variabel terikat dengan variabel bebas ini diolah dengan menggunakan metode statistik multilinear menggunakan program SPSS for windows 17.0. Hasil lebih jauh diharapkan dapat digunakan sebagai parameter untuk penelitian selanjutnya.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah satu seri senyawa derivat fenol serta nilai aktivitas toksik ($-\log IC_{50}$)⁶. Peralatan yang digunakan adalah perangkat keras berupa komputer dengan *processor Intel® Atom™ N570 1.66 GHz, memory 2.00 GB*, perangkat lunak kimia komputasi program *Hyperchem™ for windows* versi 7.0 dan perangkat lunak statistic program *Statistical Package for Service Solutions (SPSS) for Windows* versi 17.0.

2.2. Prosedur penelitian

Pada penelitian ini, untuk menggambarkan struktur yang sebenarnya setiap senyawa dibuat model struktur 3D menggunakan paket program *Hyperchem*. Proses selanjutnya adalah melakukan optimasi geometri molekul berupa minimasi energi molekul untuk memperoleh konformasi struktur paling stabil. Perhitungan dilakukan dengan metode semiempirik AM1 dan PM3 dengan RMS gradient 0.001 kkal/Å mol dan *maximum cycle* 500. Metode optimasi dilakukan berdasarkan algoritma Polak-Ribiero. Keadaan struktur paling stabil ditandai dengan didapatkan energi total terendah. Untuk mendapatkan luaran data dilakukan perhitungan *single point* terhadap masing-masing molekul yang telah dioptimasi. Tentukan nilai parameter muatan pada atom C₁ yang berikatan

dengan qC_1 , muatan atom O pada gugus fenol (qO), E_{HOMO} , E_{LUMO} , *polarizability*, $\log P$ dan momen dipol (μ). Aktivitas toksik hasil eksperimen derivat fenol ($-\log IC_{50\text{ eksp}}$) pada *Tetrahymena Pyriformis* yang digunakan sebagai variabel terikat tercantum pada Tabel 1⁶.

Tabel 1. Nilai aktivitas toksik senyawa derivat fenol hasil eksperimen⁶

No.	Senyawa	$-\log IC_{50\text{ eksp}}$
1	2-florofenol	0,19
2	4-florofenol	0,02
3	4-klorofenol	0,55
4	4-bromofenol	0,68
5	2,6-diklorofenol	0,73
6	2,3-diklorofenol	1,28
7	2,4,6-triklorofenol	1,41
8	2,3,5-triklorofenol	2,37
9	2,6-dikloro-4-florofenol	0,80
10	2,3,4,5-tetraklorofenol	2,71
11	pentaflorofenol	1,64
12	fenol	-0,21

Tahap selanjutnya dari penelitian ini adalah menentukan korelasi antara aktivitas toksik hasil eksperimen ($-\log IC_{50\text{ eksp}}$) yang telah diteliti oleh Mark T.D Cronin, dkk dan dilaporkan oleh Peny Yan-Fen dan Liu Tian-Bao dengan masing-masing deskriptor, dihitung dengan metode analisis regresi linear menggunakan perangkat lunak SPSS 17 dengan metode enter. Selanjutnya dari 7 variabel bebas yang tersedia dibuat variasi variabel bebas, sehingga akan didapatkan beberapa bentuk alternatif model persamaan. Untuk setiap model persamaan alternatif didapat beberapa parameter statistik seperti R , R^2 , SD dan F . Dari semua bentuk persamaan yang didapatkan dipilih beberapa persamaan yang dianggap baik berdasarkan nilai parameter statistik. Persamaan yang diperoleh digunakan untuk menghitung aktivitas toksik prediksi. Untuk mengetahui kualitas dan kemampuan memprediksi dari setiap model persamaan, maka dihitung harga PRESS-nya.

Nilai PRESS didapatkan dari persamaan :

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (Y_{pred} - Y_{eksp})^2$$

Persamaan yang mempunyai nilai PRESS terkecil dipilih sebagai persamaan yang terbaik untuk memprediksi nilai $-\log IC_{50}$ menurut metode HKSA. Bila semua parameter statistik dan nilai PRESS belum memberikan gambaran yang nyata untuk memilih model terbaik, maka dilakukan uji statistik antara nilai aktivitas toksik prediksi yang dihitung berdasarkan persamaan model dengan nilai $-\log IC_{50\text{ eksp}}$ yang tercantum pada Tabel 1.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Korelasi Parameter Struktural dengan Aktivitas Toksik ($-\log IC_{50}$)

Uji korelasi multilinear dilakukan untuk mengetahui hubungan linear antara aktivitas toksik ($-\log IC_{50}$) dengan parameter-parameter struktural, yang dianalisa dengan metode AM1 dan PM3. Korelasi multilinear ini melibatkan dua variabel yaitu variabel terikat dan variabel bebas. Variabel terikat berupa aktivitas toksik ($-\log IC_{50}$) dari molekul dan variabel bebas berupa deskriptor-deskriptor struktur elektronik dari beberapa derivat senyawa fenol. Deskriptor tersebut berupa muatan C_1 yang berikatan dengan $-OH$ (qC_1), muatan O pada $-OH$ (qO), $\log P$, *polarizability* (Pol), momen dipol (μ), E_{HOMO} , dan E_{LUMO} .

Tabel 2. Koefisien korelasi antara variabel-variabel bebas dan variabel terikat ($-\log IC_{50}$)

Variabel bebas	$-\log IC_{50}$	
	AM1	PM3
qC_1	0,540	0,734
qO	0,697	0,530
Pol	0,759	0,759
$\log P$	-0,402	-0,402
Momen dipol	0,201	0,035
E_{HOMO}	-0,677	-0,025
E_{LUMO}	-0,763	-0,663

Pada Tabel 2, dapat terlihat besarnya koefisien korelasi dari parameter-parameter yang dihitung dan pengaruhnya terhadap $-\log IC_{50}$ (aktivitas toksik). Pada metode AM1 dan PM3, nilai *polarizability* (Pol) memiliki nilai yang besar terhadap $-\log$

IC₅₀, yang mana nilai korelasinya sebesar 0,759 dan dapat dikatakan bahwa *polarizability* memiliki pengaruh yang besar untuk menentukan aktivitas toksik suatu senyawa. Nilai korelasi yang bertanda negatif menunjukkan arah yang berlawanan atau variabel bebas berbanding terbalik dengan variabel terikat (-log IC₅₀). Nilai korelasi terendah terhadap -log IC₅₀ pada metode AM1 adalah nilai momen dipol (μ) sebesar 0,201 sedangkan pada metode PM3 adalah nilai E_{HOMO} sebesar -0,025.

3.2. Analisis Regresi Multilinear

Untuk menentukan persamaan regresi terbaik, dibuat beberapa model persamaan terpilih untuk melihat kemungkinan apakah dengan menggunakan variabel bebas seminimal mungkin, kita sudah dapat menentukan persamaan regresi terbaik, sehingga perlu dilihat parameter-parameter statistik untuk setiap model persamaan. Parameter-parameter statistik tersebut berupa R, R², AR², F dan SD. Beberapa parameter statistik model persamaan terpilih disajikan pada Tabel 3 dan 4.

Tabel 3. Model persamaan terpilih dengan menggunakan metode AM1

Model persamaan	R	R ²	AR ²	F	SD
$y = k + ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_6 + gx_7$	0,994	0,989	0,969	50,246	0,897
$y = k + ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_6$	0,994	0,988	0,974	69,611	0,897
$y = k + ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5$	0,969	0,939	0,888	18,523	0,874
$y = k + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_6 + gx_7$	0,982	0,965	0,924	23,151	0,886
$y = k + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5$	0,968	0,937	0,900	25,840	0,873
$y = k + ax_1 + bx_2 + ex_5 + fx_6 + gx_7$	0,950	0,903	0,822	11,159	0,857
$y = k + ax_1 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_6 + gx_7$	0,950	0,902	0,785	7,703	0,857

Tabel 4. Model persamaan terpilih dengan menggunakan metode PM3

Model persamaan	R	R ²	AR ²	F	SD
$y = k + ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_6 + gx_7$	0,978	0,957	0,882	12,759	0,883
$y = k + ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_6$	0,978	0,957	0,905	18,504	0,882
$y = k + ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5$	0,978	0,957	0,921	26,515	0,882
$y = k + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_6 + gx_7$	0,961	0,923	0,831	10,045	0,867
$y = k + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5$	0,957	0,915	0,867	18,948	0,863
$y = k + ax_1 + bx_2 + ex_5 + fx_6 + gx_7$	0,974	0,948	0,905	21,849	0,878
$y = k + ax_1 + bx_2 + ex_5 + fx_6 + gx_7$	0,977	0,955	0,901	17,778	0,882

Selanjutnya dilakukan uji PRESS untuk melihat penyimpangan paling kecil dan uji PRESS ini merupakan uji statistik terakhir untuk memilih persamaan regresi terbaik.

Tabel 5. Nilai PRESS model persamaan terpilih metode AM1 dan PM3

Model Persamaan Terpilih	PRESS	
	AM1	PM3
$y = k + ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_6 + gx_7$	0,100675	0,383796
$y = k + ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_6$	0,105912	0,385831
$y = k + ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5$	0,544734	0,387647
$y = k + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_6 + gx_7$	0,311078	0,685852
$y = k + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5$	0,567879	0,756966
$y = k + ax_1 + bx_2 + ex_5 + fx_6 + gx_7$	0,869312	0,466127
$y = k + ax_1 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_6 + gx_7$	0,874041	0,400881

Keterangan :

$y = -\log IC_{50 \text{ ekp}}$; $x_1 = qC_1$; $x_2 = qO$; $x_3 = \text{Pol}$; $x_4 = \log P$; $x_5 = \text{momen dipol}$; $x_6 = E_{\text{HOMO}}$ (eV); $x_7 = E_{\text{LUMO}}$ (eV)

Setelah uji PRESS dilakukan, dapat diketahui persamaan regresi terbaik terdapat pada model persamaan terpilih dengan nilai PRESS terkecil. Untuk metode AM1 dan PM3, nilai PRESS terkecil didapatkan pada model persamaan dengan tujuh variabel bebas yang terlibat dengan nilai masing-masingnya 0,100675 dan 0,383796. Jadi, model persamaan dengan tujuh variabel bebas yang terlibat untuk kedua metode diduga sebagai persamaan regresi terbaik.

Dari hasil analisis regresi multilinear yang dilakukan antara aktivitas toksik ($-\log IC_{50}$) dengan qC_1 , qO , Pol , $\log P$, momen dipol, E_{HOMO} dan E_{LUMO} sebagai variabel bebas, maka diperoleh persamaan regresi terpilih (persamaan HKSA). Berikut persamaan HKSA yang didapatkan :

1. Metode AM1

$$y = -69,690 + (-34,743) (qC_1) + (-88,050) (qO) + 0,520 (\text{Pol}) + 0,105 (\log P) + 0,098 (\mu) + (-4,854) (E_{\text{HOMO}}) + (-0,511) (E_{\text{LUMO}})$$

(n = 12; $R^2 = 0,989$; SD = 0,897)

2. Metode PM3

$$y = -8,005 + 25,360 (qC_1) + (-12,310) (qO) + 0,179 (\text{Pol}) + (-0,580) (\log P) + 0,438 (\mu) + (-0,041) (E_{\text{HOMO}}) + (-0,304) (E_{\text{LUMO}})$$

(n = 12; $R^2 = 0,957$; SD = 0,883)

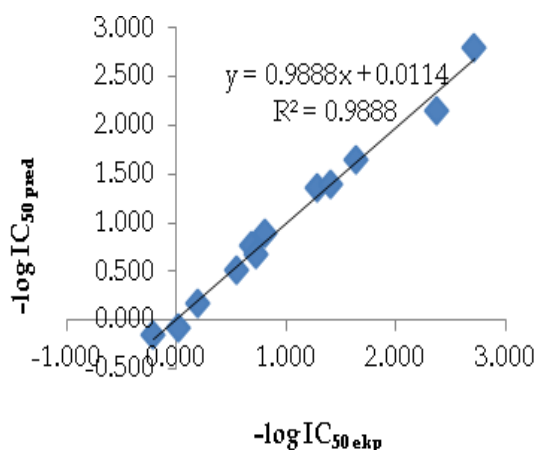
Untuk memastikan persamaan HKSA terpilih dilakukan uji terhadap data eksperimen dengan cara membuat kurva persamaan regresi linear dari data $-\log IC_{50}$ eksperimen dan $-\log IC_{50}$ prediksi. Data $-\log IC_{50}$ eksperimen dan $-\log IC_{50}$ prediksi dapat dilihat pada Tabel 6 dan 7 dan hubungan linearnya dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2.

Tabel 6. Data $-\log IC_{50}$ eksperimen dan $-\log IC_{50}$ prediksi metode AM1

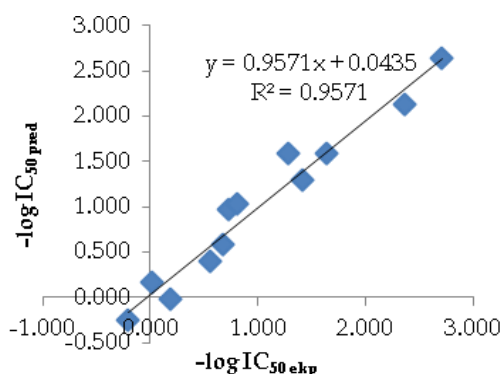
Senyawa derivat fenol	$-\log IC_{50 \text{ ekp}}$	$-\log IC_{50 \text{ pred}}$
2-florofenol	0,190000	0,170131
4-florofenol	0,020000	-0,080456
4-klorofenol	0,550000	0,519723
4-bromofenol	0,680000	0,770196
2,6-diklorofenol	0,730000	0,677034
2,3-diklorofenol	1,280000	1,360578
2,4,6-triklorofenol	1,410000	1,398765
2,3,5-triklorofenol	2,370000	2,146429
2,6-dikloro-4-florofenol	0,800000	0,890669
2,3,4,5-tetraklorofenol	2,710000	2,804256
Pentaflorofenol	1,640000	1,656784
fenol	-0,210000	-0,144109

Tabel 7. Data $-\log IC_{50}$ eksperimen dan $-\log IC_{50}$ prediksi metode PM3

Senyawa derivat fenol	$-\log IC_{50 \text{ ekp}}$	$-\log IC_{50 \text{ pred}}$
2-florofenol	0,190000	-0,017999
4-florofenol	0,020000	0,170989
4-klorofenol	0,550000	0,407528
4-bromofenol	0,680000	0,589856
2,6-diklorofenol	0,730000	0,977898
2,3-diklorofenol	1,280000	1,590469
2,4,6-triklorofenol	1,410000	1,303145
2,3,5-triklorofenol	2,370000	2,125340
2,6-dikloro-4-florofenol	0,800000	1,029396
2,3,4,5-tetraklorofenol	2,710000	2,645029
pentaflorofenol	1,640000	1,596709
fenol	-0,210000	-0,248362



Gambar 1. Grafik hubungan nilai $-\log IC_{50}$ eksp dengan nilai $-\log IC_{50}$ pred senyawa derivat fenol dengan metode AM1



Gambar 2. Grafik hubungan nilai $-\log IC_{50}$ eksp dengan nilai $-\log IC_{50}$ pred senyawa derivat fenol dengan metode PM3

Dari kurva di atas diketahui bahwa analisis regresi linear dengan menggunakan metode AM1 didapatkan nilai $y = 0,9888x + 0,0114$ dan $R^2 = 0,9888$ sedangkan hasil analisis regresi linear untuk metode PM3 ialah $y = 0,9571x + 0,0435$ dan $R^2 = 0,9571$. Maka didapatkan metode AM1 relatif lebih baik dibandingkan metode PM3 karena kemiringan/slope mendekati satu yaitu 0,9888. Dari beberapa analisis yang telah dilakukan, didapatkan persamaan regresi terpilih yaitu dengan menggunakan metode AM1. Hal ini juga sesuai dengan penelitian Sudarmanto (2002) tentang HKSA seri senyawa analog kurkumin sebagai antioksidan yang menyatakan

bahwa dibanding metode PM3, metode AM1 memberikan hasil analisis HKSA yang lebih baik⁷.

Dari data yang terlihat pada Tabel 6 dan 7, dan persamaan regresi terbaik yang telah diperoleh yaitu persamaan HKSA metode AM1 maka selanjutnya dilakukan optimasi geometri struktur senyawa yang akan dihitung aktivitas toksiknya ($-\log IC_{50}$) yaitu derivat florofenol yang belum ada data eksperimennya, dimana data optimasi geometri struktur itulah yang nantinya akan disubstitusikan ke dalam persamaan regresi terpilih untuk didapatkan nilai $-\log IC_{50}$ nya.

Tabel 8. Hasil prediksi nilai $-\log IC_{50}$ senyawa derivat florofenol

No.	Senyawa	$-\log IC_{50}$ pred
1	2,5-diflorofenol	-0,891544
2	3,4,-diflorofenol	-0,215937
3	5,6-diflorofenol	0,967863
4	2,4-diflorofenol	0,585684
5	2,3,5-triflorofenol	-0,527312
6	2,4,5-triflorofenol	-0,252640
7	3,4,5-triflorofenol	-0,415751
8	2,3,4,5-tetraflorofenol	0,088798
9	3,4,5,6-tetraflorofenol	0,559526

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, baik analisis parameter statistik untuk persamaan regresi multilinear antara $-\log IC_{50}$ dengan parameter struktural maupun analisis regresi linear antara $-\log IC_{50}$ prediksi dengan $-\log IC_{50}$ eksperimen, didapatkan persamaan HKSA toksik derivat fenol metode AM1 relatif lebih baik digunakan dibandingkan dengan metode PM3.

Persamaan HKSA tersebut adalah:

$$-\log IC_{50} \text{ prediksi} = -69,690 + (-34,743) (qC_1) + (-88,050) (qO) + 0,520 (Pol) + 0,105 (\log P) + 0,098 (\mu) + (-4,854) (E_{HOMO}) + (-0,511) (E_{LUMO})$$

(n = 12; R² = 0,989; SD = 0,897)

Nilai aktivitas toksik senyawa derivat florofenol tertinggi dan terendah yang didapat dengan metode AM1 berturut-turut ialah 5,6-diflorofenol dan 2,5 diflorofenol dengan nilai 0,967863 dan -0,891544.

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada analis Laboratorium Kimia Komputasi FMIPA Universitas Andalas yang telah membantu dalam menyelesaikan penelitian ini.

Referensi

1. Diana, R., Haeruddin, dan Rejeki, S., **2003**, Efek Fenol Terhadap Tingkat Kerja Osmotik Udang Windu, *Panaeus monodon* Fab, *Riset Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan Universitas Diponegoro*, hal. 1-2.
2. Mukaromah, A.H., dan Irawan, B., Pemanfaatan Reaktor Membran Fotokatalitik dalam Mendegradasi Fenol dengan Katalis TiO₂ dengan Adanya Ion Logam Fe(III) dan Cu(II), *J. Riset Universitas Muhammadiyah Semarang*, hal. 308-322.
3. Dewilda, Y., Afrianita, R., dan Iman, F.F., **2012**, Degradasi Senyawa Fenol Oleg Mikroorganisme Laut, *Jurnal Teknik Lingkungan Unand*, 9 (1), hal. 59-73.
4. Puspitasari, N.S., Tahir, I., dan Mudasir, **2005**, Aplikasi Principal Component Regresion Untuk Analisis QSAR Senyawa Antioksidan Turunan Flavon/Falovonol Menggunakan Deskriptor Elektronik Hasil Perhitungan Metode AM1, *Paper submitted of The Komputasi Sains of The Indonesian Computational Society*, hal. 1-6.
5. Alim, S., Tahir, I., dan Pradipta M.F., **2000**, Terapan Analisis Hansch Pada Hubungan Struktur Dan Toksisitas Senyawa Fenol Berdasarkan Parameter Teoritik, *Makalah Seminar Nasional Kimia Fisik I*, hal. 1-8.
6. Yan-Fen, P., and Tian-Bao, L., **2009**, QSAR Study of Halogen Phenols

Toxicity to *Tetrahymena Pyriformis*, *Chinese J. Struct. Chem* Vol. 28 No. 2 : 218-222.

7. Istyastono, E.P., dan Martono, S., **2005**, Hubungan Kuantitatif Struktur-Aktivitas Kurkumin dan Turunannya Sebagai Inhibitor GST Kelas μ , *Majalah Farmasi Indonesia*, 16 (4), hal. 204-213.

OPTIMASI TRANSPOR ASAM SALISILAT MELALUI TEKNIK MEMBRAN CAIR FASA RUAH

Velly Yulistia, Djufri Mustafa, Refinel

Laboratorium Foto/Elektrokimia, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: vellyiu@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Transport of salicylic acid can be done through bulk liquid membrane technique phase consisted of a solution of salicylic acid 1.5×10^{-4} M as the source phase, NaOH solution as feed phase and chloroform as the membrane phase. Concentration of salicylic acid that transport to feed phase and remaining in the source phase remaining was determined using UV-VIS spectrophotometer at 296.19 nm. The phenol concentration was also determined using UV-VIS spectrophotometer with reagent 4-aminoantipirin at 510 nm. Technical operations assisted experiments with a magnetic stirrer stirring at 340 rpm. The result showed that the optimum conditions for the transport of salicylic acid at pH 2 in the source phase, 0.2 M NaOH concentration for the feed phase, the transport time 60 minutes and salicylic acid which transport to feed phase was 78.17%, while remaining in source phase of 10.89%. Phenol is transported at optimum conditions where the source phase containing phenol at pH 2 with concentration of 2.1276×10^{-4} M, 0.1 M NaOH feed phase, the transport time of 120 minutes, stirring speed at 340 rpm and time of 15 minutes equilibrium percentage obtained phenol phase transport to receiving 92% and the percentage of remaining phenol in source phase of 3.21%.

Keywords: Salicylic acid, Phenol, Through Bulk Liquid Membrane Technique

I. Pendahuluan

Asam salisilat merupakan senyawa yang memberikan efek yang kurang baik pada kesehatan. Menurut hasil statistik Mortalitas di Inggris tahun 1992 asam salisilat dalam obat merupakan urutan ketujuh terbesar penyebab kematian akibat kelebihan dosis / keracunan¹.

Walaupun dalam dosis yang tinggi asam salisilat sangat berbahaya, tetapi dalam dosis yang telah ditentukan atau disesuaikan asam salisilat mempunyai manfaat yang banyak. Asam salisilat digunakan sebagai bahan baku utama pada industri pembuatan karet dan resin kimia. Dan Indonesia masih termasuk negara

pengimpor asam salisilat, maka dari itu diperlukan cara untuk memisahkan asam salisilat dari limbah cair dan maupun limbah padat².

Asam salisilat merupakan turunan dari fenol. Fenol merupakan salah satu senyawa organik yang berasal dari buangan industri yang berbahaya bagi lingkungan dan manusia. Dalam konsentrasi tertentu senyawa ini dapat memberikan efek yang buruk bagi manusia, antara lain berupa kerusakan hati dan ginjal, penurunan tekanan darah, pelemahan detak jantung, bahkan kematian³. Limbah yang mengandung fenol antara lain dihasilkan oleh industri minyak bumi dan gas, pabrik

resin sintetik, pemurnian minyak bumi, industri tekstil, industri kimia, dan industri pengolahan dan pengawetan kayu⁴.

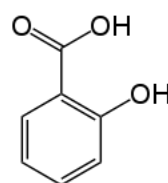
Didalam perairan, jumlah fenol yang tinggi dapat menurunkan kadar oksigen terlarut sehingga fenol dianggap sebagai polutan. Pada proses klorinasi, fenol dapat berubah menjadi klorofenol yang menyebabkan bau dan rasa air minum tidak enak. Untuk itu diperlukan sekali suatu teknik pemisahan agar dapat memisahkan senyawa fenol dari air limbah baik sebagai air buangan industri ataupun pencemaran lingkungan lainnya⁵. Kandungan fenol yang dibolehkan untuk air minum yaitu 2 ppb, sedangkan pada limbah industri obat - obatan berkisar antara 10-1000 ppb⁶.

Pada hakikatnya senyawa fenol dan turunannya di alam ditemukan dalam keadaan bercampur. Untuk memisahkan senyawa fenol dan turunannya dari perairan dilakukan suatu pemisahan terhadap campuran tersebut. Metoda pemisahan senyawa fenol dan turunannya dari larutan air atau campurannya telah banyak dilakukan dan lazim digunakan adalah metoda ekstraksi pelarut. Metoda ini didasarkan pada pemisahan ion atau molekul dengan cara mengekstraknya dari pelarut air ke dalam pelarut organik dan kemudian diekstraksi kembali ke dalam pelarut air⁷. Bila ditinjau dari aspek ekonomis metoda ini kurang efektif karena selain membutuhkan bahan-bahan kimia relatif banyak juga waktu pemisahan yang lama. Oleh hal tersebut maka dicari suatu alternatif lain untuk proses pemisahan, yang salah satunya adalah dengan teknik membran cair fasa ruah.

Fenol merupakan senyawa dengan rumus Ar-OH dimana Ar merupakan fenil yang tersubstitusi. Senyawa ini mempunyai berat molekul 94 g/mol dengan rumus kimianya C₆H₅OH. Dalam keadaan murni fenol mempunyai titik leleh 43°C, titik didih 132°C, serta kelarutan dalam air pada suhu 25°C 8.2 g/100 mL. Reaksi yang terjadi antara senyawa fenol dalam pelarut air

dengan pereaksi 4-aminoantipirin oleh adanya garam kalium ferisianida terjadi pada pH = 10⁸. Asam salisilat yang merupakan turunan fenol memiliki rumus molekul C₇H₆O₃ dengan berat molekul berat molekul 138,123 g/mol berwarna putih dalam bentuk powder / bubuk dimana titik lelehnya 157-159 °C dan titik didihnya 211 °C. Kelarutan Asam salisilat di dalam air yaitu 2 g/L dimana densitasnya 1,443 g/cm³.

Asam salisilat disintesis dengan proses karboksilasi dengan bahan baku fenol, NaOH, CO₂, dan H₂SO₄. Proses Karboksilasi masih merupakan proses tunggal hingga saat ini karena merupakan proses pembuatan paling murah⁹. Rumus kimia dari senyawa ini adalah C₇H₆O₃, termasuk turunan senyawa aromatik yang mempunyai 2 gugus fungsi, yaitu: gugus hidroksi dan gugus karboksilat dengan struktur yang dapat dilihat sebagai berikut :



Gambar 1. Struktur Asam Salisilat

Asam salisilat bersifat hidrofil, berkhasiat fungisid terhadap banyak fungi pada konsentrasi 3-6 % dalam salep. Sedangkan persyaratan kadar asam salisilat dalam krim anti jerawat berdasarkan Surat keputusan Kepala Badan POM RI No. HK.00.05.4.1745 tanggal 5 Mei 2003 yaitu tidak boleh dari 2 %^{10,11,12,13,14}.

Penentuan senyawa asam salisilat ditentukan dengan menggunakan spektrofotometer UV pada panjang gelombang 296,16 nm. Dimana setiap sampel yang tertransportasi ke fasa penerima pH nya diatur kembali sehingga sama dengan fasa sumber. Membran cair merupakan suatu fasa cair yang membatasi

dua fasa cair yang lain yang saling melarutkan, sedangkan membran cair itu sendiri tidak larut dalam kedua fasa cair yang dibatasinya¹⁵. Keselektifan membran cair untuk teknik pemisahan dapat diatur dari perbedaan koefisien distribusi atau perbedaan kelarutan komponen diantar muka membran. Keuntungan metode dengan sistem membran cair adalah mempunyai selektivitas dan efisiensi sistem tinggi, penggunaan pelarut, pemisahan ion yang dapat dilakukan secara kontinu dalam satu unit operasi, pengoperasian sederhana, dan biaya pengoperasian yang murah¹⁶.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam salisilat ($C_7H_6O_3$) (Merck), fenol (C_6H_5OH) (Merck), kloroform ($CHCl_3$) (Merck), natrium hidroksida (NaOH) (Merck), asam klorida (HCl) (Merck), 4-aminoantipirin (Merck), amoniak (NH_4OH) p.a (Merck), kalium ferisianida ($K_3Fe(CN)_6$) (Merck), buffer pH 6,8 (campuran K_2HPO_4 dan KH_2PO_4) (Merck) serta aquabides.

Alat yang dipakai adalah gelas piala, labu ukur, tabung silindris, pipet takar, pipet tetes, kaca arloji, spatula, batang pengaduk, gelas ukur, magnetik stirrer, neraca analitis (Ainswort), pH meter (Hanna), Spektrofotometer UV-VIS (spektronik 20 D) dan Spektrofotometer UV-1700.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Pembuatan Larutan Fasa Sumber

Ditimbang sejumlah 1,035 g asam salisilat (BM = 138,12 g/mol) dan dilarutkan dengan aquabides sampai tanda batas dalam labu ukur 1000 mL. Larutan yang diperoleh adalah larutan asam salisilat dengan konsentrasi 0,0075 M. Dari larutan tersebut diambil sebanyak 2 mL, kemudian diencerkan dengan aquabides sampai tanda batas dalam labu ukur 100 mL. Larutan yang diperoleh adalah larutan asam salisilat dengan konsentrasi 15×10^{-5} M. Kemudian

ditambahkan NaOH 0,1 N dan HCl 0,1 N untuk mengatur pH.

2.2.2. Pembuatan Fasa Membran

Fasa membran yang berupa kloroform yang dipipet sebanyak 20 mL.

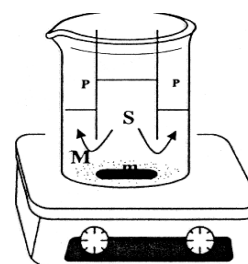
2.2.3. Pembuatan Larutan Fasa Penerima

Ditimbang sebanyak 0,8 gram NaOH (BM = 40 g/mol) dan dilarutkan dengan akuades dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas. Larutan fasa penerima yang diperoleh berupa NaOH dengan konsentrasi 0,2 M.

2.3. Prosedur Kerja

Percobaan dilakukan dengan menggunakan Metoda Safavi seperti pada Gambar 1.

Larutan yang terdiri dari kloroform sebanyak 20 mL ditempatkan pada dasar gelas piala yang mempertemukan 2 fasa larutan yaitu fasa sumber (di dalam tabung kaca silindris) dan fasa penerima (di bagian luar tabung kaca silindris).



Gambar 2. Sel membran cair fasa ruah (P, fasa penerima; S, fasa sumber; M, fasa membran; m, magnetik stirrer)

Fasa sumber berisi 6 mL asam salisilat 20 ppm dengan pH tertentu sedangkan fasa penerima berisi 12 mL natrium hidroksida 0,2 M. Pada bagian bawah lapisan organik ditempatkan pengaduk magnetik dengan kecepatan 340 rpm. Larutan diaduk selama 1 jam dan didiamkan selama 15 menit. Banyaknya asam salisilat yang ditranspor ke fasa penerima dan yang bersisa di fasa sumber ditentukan oleh spektrofotometer UV-VIS sehingga diperoleh kondisi optimum untuk transpor asam salisilat.

2.4. Penentuan Kondisi Optimum Transpor Antar Fasa Asam Salisilat

Pengaturan kondisi percobaan dengan variasi sebagai berikut:

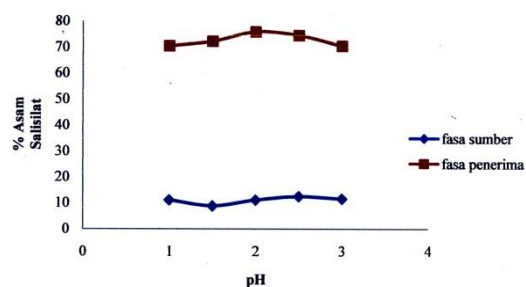
1. Variasi pH fasa sumber (1 - 3)
2. Variasi konsentrasi natrium hidroksida fasa penerima (0,1 - 0,4 M)
3. Variasi lama pengadukan (30 - 90 menit)

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Penentuan Kondisi Optimum Transpor Asam Salisilat

3.1.1. Pengaruh pH fasa sumber

Penentuan pengaruh pH fasa sumber bertujuan untuk mendapatkan pH yang cocok dalam proses transpor asam salisilat yang tinggi ke fasa penerima. pH 2 adalah pH yang optimum untuk transpor asam salisilat dengan persentase ke fasa penerima mencapai 75,90 %.



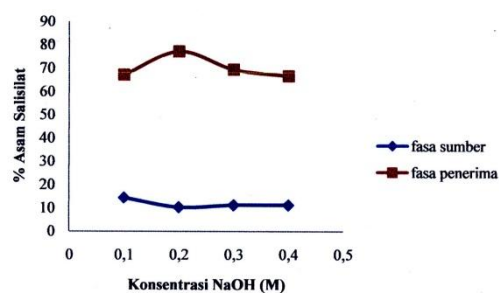
Gambar 3 . Pengaruh pH fasa sumber terhadap jumlah asam salisilat

Pada pH 2 hasil penelitian menunjukkan jumlah asam salisilat yang tertranspor ke dalam fasa penerima cukup besar, pada jumlah H^+ yang besar kesetimbangan reaksi mengarah membentuk molekul asam salisilat di dalam fasa sumber, dengan mudah masuk ke dalam fasa membran diantarmuka (fasa sumber-fasa membran). Bila pH besar dari 2, jumlah H^+ yang terlalu sedikit menyebabkan asam salisilat dalam bentuk molekul salisilat sedikit, maka ionnya akan tetap berada dalam fasa sumber sehingga reaksi kesetimbangan bergeser ke kanan. Nilai pKa dari asam salisilat yaitu 2,97 mempengaruhi pH suatu sistem transpor dimana apabila suatu

senyawa mendekati nilai dari pKa nya maka senyawa tersebut semakin mudah terionisasi. Hal ini sesuai dengan teori yang menyebutkan bahwa semakin terionisasi suatu asam, semakin besar nilai K_a karena nilai dalam produk semakin besar¹⁷.

3.1.2. Pengaruh Konsentrasi Natrium Hidroksida Dalam Fasa Penerima

Konsentrasi natrium hidroksida pada fasa penerima merupakan faktor yang mempengaruhi transpor asam salisilat yaitu berperan untuk menarik asam salisilat yang ada di fasa membran agar sampai ke fasa penerima. Untuk itu perlu dilakukan pengaturan konsentrasi natrium hidroksida dalam fasa penerima sehingga proses transpor asam salisilat ke fasa penerima mencapai optimum.

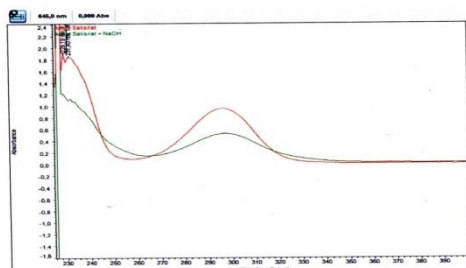


Gambar 4 . Pengaruh variasi konsentrasi NaOH terhadap jumlah asam salisilat

Gambar 4 memperlihatkan bahwa konsentrasi optimum natrium hidroksida untuk mentranspor asam salisilat adalah 0,2 M. Dimana untuk waktu transpor 1 jam asam salisilat yang tertranspor ke fasa penerima sebesar 77,26 % sedangkan pada konsentrasi 0,3 sampai dengan 0,4 M persentase asam salisilat yang tertranspor ke fasa penerima sudah terlihat turun.

Pada konsentrasi NaOH kecil dari 0,2 M, NaOH belum cukup kuat sebagai gaya penggerak proses transpor asam salisilat ke fasa penerima. Jika konsentrasi NaOH terlalu besar 0,2 M, terdeteksi jumlah asam salisilat dalam fasa penerima mengalami penurunan karena terjadi kerusakan asam salisilat di fasa penerima yang diperlihatkan

dengan terbentuknya gel atau keruhnya larutan membran dan penerima. Oleh sebab itu, dilakukan pengujian kestabilan asam salisilat dalam NaOH, hasilnya dapat dilihat pada gambar 5.



Gambar 5. Pengaruh NaOH terhadap kestabilan asam salisilat

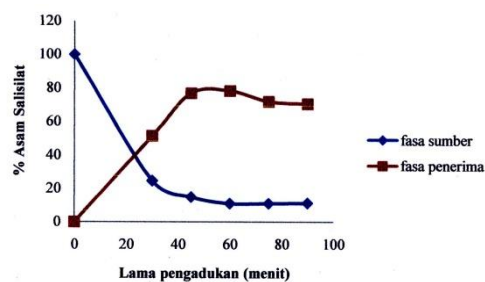
Dari gambar 5 dapat kita lihat bahwa terjadinya ketidakstabilan dari asam salisilat akibat penambahan NaOH. Ketidakstabilan ini ditandai dengan penurunan absorbansi dari asam salisilat sebelum dan sesudah penambahan NaOH. Penurunan absorbansinya yaitu dari 0,957 sebelum penambahan NaOH dan setelah penambahan NaOH absorbansi dari asam salisilat menjadi 0,523.

3.1.3 Pengaruh Lama Pengadukan

Transpor asam salisilat pada proses membran cair fasa ruah berlangsung secara difusi. Oleh karena itu, sangat ditentukan lama pengadukan. Waktu transpor bisa ditentukan dari lamanya pengadukan yang dilakukan dalam mentranspor asam salisilat dari fasa sumber ke fasa penerima karena lama pengadukan ini sangat mempengaruhi interaksi antar molekul dengan fasa membran dalam mempercepat terjadinya proses transpor. Penentuan pengaruh lama pengadukan transpor asam salisilat ini dilakukan pada kondisi pH optimum pada fasa sumber dan konsentrasi optimum pada fasa penerima dengan variasi lama pengadukan (30 - 90 menit).

Dengan meningkatnya waktu pengadukan makin banyak asam salisilat yang menembus membran sehingga jumlah asam salisilat dalam fasa penerima semakin besar

dan jumlah asam dalam salisilat fasa sumber semakin sedikit. Setelah dicapai keadaan dimana jumlah asam salisilat maksimum maka dengan bertambahnya lama pengadukan jumlah asam salisilat mengalami penurunan di fasa penerima. Disamping itu, hal ini terjadi karena kemampuan membran telah jenuh untuk mentranspor asam salisilat ke fasa penerima dan ketidakstabilan asam salisilat karena berkontak lama dengan NaOH dan telah tercapainya kesetimbangan distribusi antara fasa air dan fasa organik, dalam hal ini membran kloroform. Waktu transpor optimum untuk asam salisilat adalah 60 menit dengan kecepatan pengadukan 340 rpm dimana persentase transpor asam salisilat ke fasa penerima mencapai 78,17 % sedangkan yang tersisa di fasa sumber berkisar 10,89 % . Sedangkan fenol untuk lama pengadukan selama 120 menit yang tertranspor ke fasa penerima mencapai 92 % dan 3,21 % tersisa di fasa sumber dengan kondisi optimum yang telah didapatkan pada penelitian sebelumnya. Hal ini memperlihatkan bahwa turunan fenol yaitu asam salisilat lebih cepat tertranspor ke fasa penerima karena keasaman asam salisilat membuat molekul salisilat cepat bereaksi dengan NaOH dibandingkan fenol diantar fasa (fasa membran-fasa penerima).



Gambar 6 . Pengaruh variasi lama pengadukan terhadap jumlah asam salisilat

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa transpor asam salisilat $1,5 \times 10^{-4}$ M dapat dilakukan melalui teknik membran cair fasa ruah. Kondisi optimum dari metoda transpor asam salisilat $1,5 \times 10^{-4}$ M antar fasa

adalah pH fasa sumber 2, konsentrasi NaOH 0,2 M, waktu kesetimbangan 15 menit dan lama pengadukan 60 menit. Pada kondisi ini didapatkan persentase transpor asam salisilat ke fasa penerima 78,17 % dan persentase asam salisilat tersisa di fasa sumber 10,89 %. Sedangkan fenol ditranspor pada kondisi optimum dimana fasa sumber yang mengandung fenol pada pH 2 dengan konsentrasi $2,1276 \times 10^{-4}$ M, fasa penerima NaOH 0,1 M, waktu transpor 120 menit, kecepatan pengadukan 340 rpm dan waktu kesetimbangan 15 menit didapatkan persentase transpor fenol ke fasa penerima 92 % dan persentase fenol tersisa di fasa sumber 3,21 %.

V. Ucapan terima kasih

Terkait dengan selesainya penelitian ini penulis mengucapkan terima kasih kepada analis laboratorium elektrokimia dan fotokimia Jurusan Kimia FMIPA Unand.

Referensi

1. Darsono, L. **2002**. Diagnosis dan Terapi Intoksikasi Salisilat dan Parasetamol, *J. Kedokteran Maranatha* 2 (1) 30-37.
2. Lestari, C. I . **2011**. Asam Salisilat dari Phenol dengan Proses Karboksilasi, Skripsi, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jatim. Surabaya.
3. Slamet. R., Arbianti dan Daryanto. **2005**. Pengolahan Limbah Organik (Fenol) dan Logam Berat (Cr^{6+} atau Pt^{4+}) Secara Simultan dengan Fotokatalis TiO_2 , ZnO-TiO_2 , Dan Cds-TiO_2 , *J. Teknologi*. 9 (2) 66-71.
4. Rachmawati D., Haeruddin dan Rejeki S. **2003**. Efek Fenol Terhadap Tingkat Kerja Osmotik Udang Windu, *Penaeus monodon* Fab, *Laporan Akhir Kegiatan*, Proyek Peningkatan Penelitian Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional. Semarang.
5. Charlena. **1995**. Ekstraksi Fenol dalam Air dengan Teknik Emulsi Membran Cair, Tesis Pascasarjana Kimia Institut Teknologi Bandung, 1-37.
6. Amlathe S., Upadhyay S., and Gupta V . **1987**. Spectrophotometric Determination of Trace Amount of Phenol in Wastewater and Biological Fluids, *Analyst*. 112, 1463-1465.
7. Khopkar S. M. **1990**. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. UI Press 71-83.
8. Kahar Z., Mustafa D., dan Wiwit. **2007**. Kinetika an Mekanisme Sistem Transpor Cd (II) Antar Fasa Melalui Teknik Membran Cair Fasa Ruah Dengan Oksin Sebagai Zat Pembawa. *Jurnal Riset Kimia*. 1 (1). 97-100.
9. Kristian R., dan Amitra P.S., **2007**. Asam Salisilat dari Fenol, Skripsi, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa. Banten.
10. Lembaran Data Keselamatan Bahan. **2006**. www.merckchemicals.com. 02/19/2013 12:05 PM.
11. Kristian R., dan Amitra P.S., **2007**. Asam Salisilat dari Fenol, Skripsi, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa. Banten.
12. Material Safety Data Sheet Salicylic acid MSDS. **2005**. www.sciencelab.com 05/21/2013.12:00 pm.
13. Rudyanto M., Suzanna dan Astika G.N., **2005** . Sintesis N Metilsalisilamida, N,N-Dimetilsalisilamida dan Salisilpiperidida, *Akta Kimia Indonesia*. 1 (1) 27-34.
14. Panjaitan, E., **2008**. Karakterisasi Fisik Liposom Asam Salisilat Menggunakan Mikroskop Elektron Transmisi, *Indonesian Journal of Materials Science*. 9 (3) 226 - 229.
15. Richard A.B., **1996**. *Chemical Separation with Liquid Membrans*, ACS Symposium Series 642, Eds, American Chemical Society, Washington DC. 1-202.
16. Alif A., Tetra O.N., Aziz H., dan Emriadi. **2005** Pengaruh Ion Cd (II) dan Fe (III) Terhadap Transpor Cu (II) Melalui Teknik Membran Cair Fasa Ruah, *Jurnal Kimia Andalas*, 11 (1): 6-8.
17. Fessenden J.R., and Fessenden S.J., **1986**. *Kimia Organik, Jilid 1, Edisi Ketiga*, Jakarta, Erlangga, University of Montana: 32-35.

ISOLASI SENYAWA STEROID DARI FRAKSI AKTIF ANTI BAKTERI BUAH MELUR (*Brucea javanica* (L) Merr)

So'im Pandiana^a, Hasnirwan^a, dan Djaswir Darwis^a

^aLaboratorium Kimia Organik Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: hasnirwan1953@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Isolation of steroid compounds from the melur fruit (*Brucea javanica* (L) Merr) has been performed. Extraction is done by maceration method using hexane and ethyl acetate solvents. The compound isolated in the form of crystal clear results 122.8 to 124.1 °C melting point. Testing with Liebermann-Burchard reagent positive as steroid compounds, and two-dimensional TLC with different solvent ratio shows a single spot. Ultra Violet (UV) spectroscopic data provide maximum absorption at a wavelength of 206.6 nm peak and by spectroscopy Infra Red (IR) 3443.28 cm⁻¹, 2933.2 cm⁻¹, 2863.77 cm⁻¹, 1729.83 cm⁻¹, 1458.89 cm⁻¹, 1375.96 cm⁻¹, 1277.61 cm⁻¹ and 1070.3 cm⁻¹. The results of the analysis of the melting point, Liebermann-Burchard test, UV, and IR spectrum of the isolated compound was estimated steroid compounds. Bacterial inhibition with 5% concentration of *S. aureus* 10.6% with number of bacteria 27.697 cfu/mL and *E. coli* 13.2%, with number of bacteria 34.127 cfu/mL.

Keywords: *Brucea javanica* (L) Merr, Steroids, Liebermann-Burchard test and Antibacterials

I. Pendahuluan

Tumbuhan famili *Simaroubaceae* telah dikenal masyarakat sebagai tumbuhan obat, diantaranya buah Melur (*Brucea javanica* (L) Merr), Pasak bumi (*Eurycoma longifolia* Jack), Ki pahit (*Picrasma javanica*), Bongin (*Irvingia malayana* Oliv. ex. A. Benn) dan Genteng Peujit (*Quassia amara* L). Pemanfaatannya sebagai obat tradisional tidak terlepas dari senyawa kimia yang terkandung didalamnya. Dari penelitian sebelumnya telah dilakukan penelitian terhadap tumbuhan dari famili *Simaroubaceae*. Salah satu diantara tumbuhan yang telah diteliti adalah buah Melur (*Brucea javanica* (L) Merr). Kandungan senyawa kimia pada tumbuhan *Brucea javanica* (L) Merr adalah golongan quasinoid, triterpenoid, alkaloid, flavonoid dan steroid.^{1,2}

Secara tradisional buah melur telah dimanfaatkan sebagai bahan obat untuk mengatasi disentri, diare dan malaria. Dari penelusuran literatur tumbuhan jenis melur ini mengandung senyawa quasinoid sebagai

antimalaria, antiamuba, sitotoksik, antitumor, dan triterpenoid yang mampu menghambat pertumbuhan strain *Plasmodium falciparum*. Buah melur telah dibuktikan memiliki aktivitas kemopreventif. Sebelumnya juga telah dilaporkan bahwa bruceantin dalam buah melur mampu menginduksi terjadinya diferensiasi sel dan apoptosis, selain itu brusatol juga dapat memacu diferensiasi sel Leukemia. Buah dan biji melur menunjukkan aktivitas sitotoksik terhadap sel kanker leher rahim.³⁻⁷

Efek farmakologi terkait erat dengan struktur senyawa yang terkandung dalam buah melur diantaranya golongan steroid. Berbagai senyawa steroid yang dijumpai mempunyai kegunaan yang penting untuk kontraseptik. Disamping untuk kontraseptik dikembangkan juga penggunaan steroid dibidang pengobatan seperti pengobatan penyakit jantung, mengatur haid, anti peradangan dan mengontrol populasi hewan. Karena semakin meningkatnya

kebutuhan akan obat-obatan senyawa steroid, maka diupayakan pencarian bahan baku yang lebih banyak untuk mensintesis obat-obat steroid itu di masa yang akan datang.^{8,9}

Berdasarkan senyawa aktif yang telah dilaporkan diatas maka dapat dilihat bahwa belum ada informasi penelitian tentang isolasi steroid pada fraksi aktif anti bakteri buah melur (*Brucea javanica* (L) Merr). Proses isolasi senyawa murni dilakukan dengan metoda ekstraksi secara maserasi, pemisahan komponen dengan kromatografi lapisan tipis, kromatografi kolom, pemurnian dan selanjutnya dilakukan karakterisasi pada senyawa murni. Dimana uji anti bakteri dilakukan terhadap bakteri gram positif dan gram negatif.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan utama yang akan diisolasi adalah buah Melur (*Brucea javanica* (L) Merr). Bahan-bahan kimia berupa pelarut organik seperti metanol (CH₃OH), etil asetat (CH₃CH₂OC(O)CH₃), dan heksan (C₆H₁₄), serta bahan kimia lainnya seperti anhidrida asetat ((CH₃CO)₂O), asam sulfat (H₂SO₄), besi(III) klorida (FeCl₃), kloroform (CHCl₃), asam klorida (HCl) pekat, pereaksi sianidin test, pereaksi sitroborat, aquades (H₂O) dan silika gel (SiO₂) 60 Art (Merck). Bakteri uji *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) dan *Escherichia coli* (ATCC 25922), Nutrien Agar (NA) (Merck), etanol 70% (Merck), aquades (H₂O) steril, kapas, kertas label, kertas saring dan aluminium foil (AVO).

Peralatan yang digunakan adalah plat KLT (silica gel 60 F 254), kolom kromatografi (50 cm x 2,5 cm i.d), alat destilasi, chamber, hotplate, inkubator, autoklaf, magnetik stirer, cawan petri, jarum ose, bunsen, pipet mikro.

Instrumentasi yang digunakan adalah Seperangkat alat rotary evaporator (Heidolph Laborota 4000-efficient), lemari pengering atau oven (J.P. Selecta,s.a.), lampu UV (λ = 254 dan 365 nm), melting point apparatus

(Stuart® SMP 10), Spektrofotometer Ultraviolet (UV-Vis Secoman S 1000 PC), Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red (Perkin Elmer 1600 series FTIR spectrometer using KBr pellets).

2.2. Prosedur penelitian

Sampel buah melur (*Brucea javanica* (L) Merr) diperoleh dari daerah Jorong Guguk, Kenagarian Sungai Beringin, Kecamatan Payakumbuh, Kabupaten 50 Kota. Identifikasi tumbuhan dilakukan di Herbarium Jurusan Biologi, FMIPA, Universitas Andalas.

Sampel terlebih dahulu dilakukan pengujian profil fitokimia untuk melihat kandungan senyawa metabolit sekunder pada buah melur (*Brucea javanica* (L) Merr). Selanjutnya sampel sebanyak 7,5 Kg dikering anginkan dan dihaluskan untuk diekstraksi secara maserasi dengan menggunakan pelarut heksan dan dilanjutkan dengan pelarut etil asetat. Ekstrak pekat dari fraksi etil asetat dilanjutkan untuk pemurnian dengan menggunakan kromatografi kolom dengan sistim SGP (*Step Gradient Polarity*) menggunakan perbandingan heksan dan etil asetat sebagai fasa gerak dan silika gel sebagai fasa diam. Hasil dari kromatografi kolom dilanjutkan menggunakan Chromatotron untuk pemisahan senyawa yg lebih sederhana.

Senyawa murni yang dihasilkan berupa kristal bening ditentukan titik lelehnya, selanjutnya diuji dengan pereaksi Liebermann-Burchard dan dikarakterisasi menggunakan spektroskopi UV dan IR serta uji aktifitas anti bakteri.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Analisis hasil uji profil fitokimia

Hasil uji profil fitokimia buah Melur positif mengandung alkaloid, fenolik, flavonoid dan steroid, sedangkan untuk kumarin, saponin dan triterpenoid menunjukkan hasil negatif.

3.2. Karakterisasi Senyawa Hasil Isolasi

3.2.1. Analisa Uji Titik Leleh

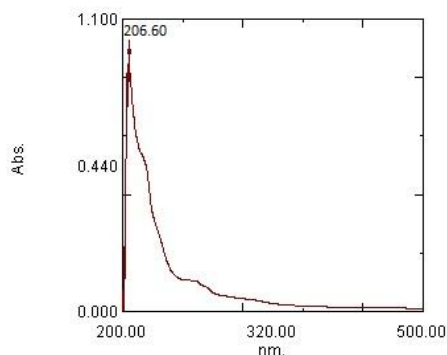
Hasil pengujian titik leleh dari senyawa hasil isolasi adalah 122,8-124,1 °C. Rentang titik leleh senyawa ini didapatkan sebesar 1,3 °C yang mengindikasikan bahwa senyawa telah murni karena senyawa dapat dikatakan murni apabila rentang titik lelehnya ± 2 °C.

3.2.2. Uji Senyawa Hasil Isolasi dengan Pereaksi Liebermann-Burchard

Pengidentifikasi senyawa hasil isolasi dengan menggunakan pereaksi LB (Liebermann-Burchard) menunjukkan bahwa senyawa hasil isolasi adalah positif steroid. Dimana hasil pengujian pada plat tetes terlihat perubahan warna bening menjadi kehijau-hijauan.

3.2.3. Spektroskopi Ultraviolet (UV-Vis)

Karakterisasi senyawa hasil isolasi menggunakan spektrum UV-Vis dengan pelarut metanol memberikan serapan seperti pada gambar berikut.



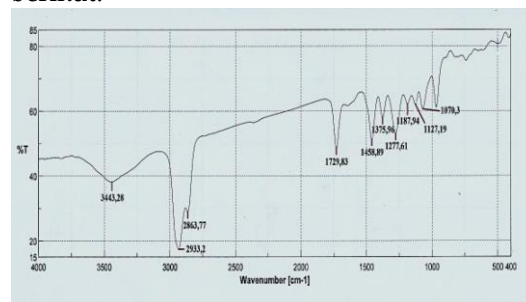
Gambar 1. Spektrofotometer UV-Vis isolat

Berdasarkan hasil spektrum UV-Vis pita serapan pada λ_{\max} 206,60 nm menandakan adanya eksitasi elektron dari π ke π^* yang berarti menunjukkan adanya ikatan rangkap tak berkonjugasi pada senyawa murni hasil isolasi.

3.2.4. Spektroskopi Infra Red (IR)

Hasil karakterisasi dari spektrum IR menunjukkan bahwa senyawa hasil isolasi tersebut memperlihatkan beberapa serapan penting pada bilangan gelombang 3443,28 cm^{-1} , 2933,2 cm^{-1} , 2863,77 cm^{-1} dan 1729,83

cm^{-1} seperti yang terlihat pada gambar berikut.



Gambar 2. Spektrofotometer IR isolat

Spektrum inframerah senyawa hasil isolasi memberikan indikasi pita serapan penting terlihat pada daerah bilangan gelombang 3443,28 cm^{-1} merupakan regang OH bebas yang didukung oleh adanya vibrasi ulur alkoksi C-O dalam alkohol dan fenol pada daerah 1070,3 cm^{-1} . Pada bilangan gelombang sekitar 3000 cm^{-1} dan 2700 cm^{-1} , yaitu pada daerah 2933,2 cm^{-1} dan 2863,77 cm^{-1} terdapat adanya tekukan C-H alifatik dari CH_3 yang diperkuat oleh serapan pada daerah bilangan gelombang 1375,96 cm^{-1} . Bilangan gelombang pada daerah 1729,83 cm^{-1} menunjukkan adanya serapan gugus karbonil C=O sebagai keton siklik dan pada daerah 1458,89 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi C-H metilen, sedangkan bilangan gelombang pada daerah 1277,61 cm^{-1} yang kuat menunjukkan adanya gugus metoksi serta tekukan keluar bidang C-H pada serapan 969,9 cm^{-1} dan 819,598 cm^{-1} .¹⁰⁻¹³

3.3. Uji Bioaktifitas Senyawa Hasil Isolasi Terhadap Antibakteri

Uji bioaktifitas dilakukan terhadap senyawa hasil isolasi dengan konsentrasi 5% menggunakan metoda difusi cakram, dimana fraksi heksan dan etil asetat digunakan sebagai pembanding dengan diameter cakram 0,6 cm. Bakteri yang digunakan pada metoda ini adalah *Staphylococcus aureus* dari jenis gram positif dan *Escherichia coli* dari jenis gram negatif. Selain itu bakteri ini memberikan sifat patogen terhadap tubuh manusia.

Tabel 1. Hasil uji aktifitas antibakteri terhadap senyawa isolasi, fraksi n-heksan dan EtOAc dengan metoda difusi cakram.

No.	Fraksi	Diameter Halo (cm)	
		<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
1.	Senyawa Isolasi	1,012	1,247
2.	n-Heksan	0,092	0,193
3.	EtOAc	0,235	0,331

Berdasarkan hasil pengujian aktivitas antibakteri menunjukkan bahwa pada konsentrasi 5% senyawa hasil isolasi, fraksi heksan dan etil asetat buah melur (*Brucea javanica* (L) Merr) dalam waktu 24 jam memiliki zona hambat paling besar terhadap pertumbuhan bakteri *E. coli* dibandingkan dengan bakteri *S. aureus*. Aktivitas antibakteri senyawa hasil isolasi buah melur (*Brucea javanica* (L) Merr) terhadap bakteri *S. aureus* dan *E. coli* dengan diameter halo masing-masingnya adalah 1,012 cm dan 1,247 cm dikategorikan kuat. Zona hambat yang berbeda disebabkan karena kemampuan setiap bakteri dalam melawan aktivitas antibakteri berbeda-beda bergantung ketebalan dan komposisi dinding selnya. Bakteri gram negatif memiliki membran lapisan tipis peptidoglikan yang mengandung fosfolipid, protein dan lipopolisakarida, dimana lipid atau substansi seperti lemak persentasinya lebih tinggi dari pada yang dikandung bakteri gram positif.^{14,15}

Penentuan kadar aktifitas antibakteri dari senyawa hasil isolasi diambil dari larutan pengenceran ke-4 (1:10.000), dan dari perhitungan dengan menggunakan *Metoda Plating* bahwa jumlah bakteri yang dibiakan dari pengenceran ke-4 dalam waktu 24 jam sebanyak 260.000 cfu/mL.

Kadar aktifitas senyawa hasil isolasi dengan konsentrasi 5% terhadap perkiraan daya hambat biakan bakteri *S. aureus* dan *E. coli* dapat dilihat pada tabel dibawah ini :

Tabel 2. Kadar aktifitas senyawa isolasi dengan [5%] sebagai antibakteri.

No.	Bakteri	% zona hambat	Jumlah bakteri (cfu/mL)
1.	<i>S. aureus</i>	10,563	27.697
2.	<i>E. coli</i>	13,126	34.127

Aktivitas dalam menghambat pertumbuhan bakteri Gram negatif *Escherichia coli* lebih peka bila dibandingkan dengan bakteri Gram positif *Staphylococcus aureus*.

IV. Kesimpulan

Kandungan metabolit sekunder buah melur adalah alkaloid, fenolik, flavonoid, dan steroid. Hasil spektrum UV, pada λ_{max} 206,60 nm menandakan adanya eksitasi elektron dari π ke π^* yang berarti terdapat ikatan rangkap tak berkonjugasi. Spektrum IR memperlihatkan adanya gugus OH, C-H stretching, C=O, C=C, dan C-O alkoksi pada senyawa isolasi. Pengujian dengan pereaksi LB menunjukkan perubahan warna menjadi kehijauan yang berarti positif steroid dengan titik leleh 122,8-124,1 °C. Dengan konsentrasi 5% senyawa isolat mampu menghambat bakteri *E. coli* sebesar 13,126% dengan jumlah bakteri 34.127 cfu/mL dan bakteri *S. aureus* sebesar 10,653% dengan jumlah bakteri 27.697 cfu/mL.

V. Ucapan terima kasih

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Bapak Hasnirwan, M.Si dan Dr. Djaswir Darwis selaku pembimbing I dan II yang telah meluangkan waktu, tenaga dan fikiran selama penulis melakukan penelitian. Dan juga analis Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam, Ibu Mitralena yang telah memfasilitasi penulis selama penelitian.

Referensi

1. Wardoyo, E.R., **2010**, Kajian Senyawa Bioaktif *Brucea javanica* (L) Merr. : Identifikasi Struktur Senyawa Toksik Terhadap Sel Kanker Payudara T47D. *Laporan Akhir Kegiatan Penelitian Hibah Disertasi Doktor*, Universitas Gajah Mada.
2. Sayekti, E., dan Widiyantoro. A., **2009**, Aktivitas Anticacing Senyawa Bioaktif dari Buah Makasar (*brucea javanica* L (Merr)) terhadap *Ascaris lumbricoides*, *Jurnal Penelitian*, Universitas Tanjungpura, Vol XVI No. 4.
3. Siregar, A. H., **1999**, *Brucea javanica* (L.)Merr. In : Medicinal and Poisonous Plants 1, *Plant Resources of South-East Asia*, no 12(1).
4. Praptiwi, Chairul, dan Harapini, M., Uji Efektivitas Ekstrak Etanol Buah Makasar (*Brucea javanica* (L) Merr) terhadap *Plasmodium Berghei* Secara In-Vivo pada Mencit, *Bidang Botani*, Puslit Biologi-LIPI. Bogor.
5. Kumala, S., **2005**, Isolasi dan Penapisan Mikroba Endofit Tanaman *Brucea javanica* (L.) Merr. Serta Uji Sitotoksik Metabolit Sekunder Terhadap Beberapa Sel Kanker Secara In Vitro, *Disertasi, Program Studi Biomedik, Program Pascasarjana FK, Universitas Indonesia*, Jakarta.
6. Cuendet, M., Christov, K., Lantvit, D. D., Deng, Y., Hedayat, S., Helson, L., Mc Chesney, J. D., Pezzuto, J. M., **2004**, Multiple Myeloma Regression Mediated by Bruceantin, *Clinical Cancer Research*, 10 : 1170 - 1179.
7. Mata-Greenwood, E., Cuendet, M., Sher, D., Gustin, D., Stock, W., and Pezzuto, J. M., **2002**, Brusatol-mediated induction of leukemic cell differentiation and G1 arrest is associated with down-regulation of c-myc, *Leukemia*, 16 (11): 2275-2284.
8. Rahman, S., Fukamiya, N., Okano, M., Tagahara, K., Lee, K.H., **1997**. *Antituberculosis Activity of Quassinoids*, *Chem. Pharm. Bull*, 45 (9), 1527-1529.
9. Zulharmita., **1985**, Cara-cara Spektroskopi Dalam Analisis Senyawa Organik, Peningkatan pengembangan Perguruan Tinggi, *Universitas Andalas*, Padang, hal 6-37 dan 67-80.
10. Murray, R. D. H., and Mendez, B. J., **1982**, *The Natural Coumarine*, *Jhon Willey and Son Ltd*, New`York.
11. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., and Morrill, T. C., **1981**, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th Ed., *John Wiley and Sons*.
12. Sastrohamidjojo, H., **1992**, Spektroskopi Infra Merah, *FMIPA UGM*, Edisi I. Liberti. Yogyakarta.
13. Suriani, **2012**, Isolasi, Karakterisasi, dan Uji Bioaktifitas Metabolit Sekunder dari *Spon Callyspongia* sp, *Universitas Hasanuddin*, Makasar, hal 5.
14. Davis and Stout., **1971**. Disc Plate Method Of Microbiological Antibiotic Essay, *Journal Of Microbiology*, Vol 22 No 4.
15. Pelczar, M. J. dan Chan, E. C. S., **1986**. Dasar-Dasar Mikrobiologi, Jilid I. Hadioetomo, R. S, Tjitrosomo, S.S, Angka, S.L & Imas, T. (penerjemah), *Penerbit UI Press*, Jakarta.

PENGGUNAAN PASANGAN ELEKTRODA CuO- C PADA SEL FOTOVOLTAIK DENGAN ELEKTROLIT Na₂SO₄ DALAM GEL AGAR

Deby Oktaviana Putri ^a, Admin Alif ^a, dan Imelda^b

^aLaboratorium Elektrokimia/Fotokimia Jurusan Kimia FMIPA Unand

^bLaboratorium Komputasi Jurusan Kimia FMIPA Unand

Abstract

Photovoltaic cells using CuO-C electrode pair with Na₂SO₄ electrolyte in agar gel were fabricated with different concentration of agar (0.5 % - 2 %). The oxide coating on the surface of Cu conducted with temperature and long electrode combustion variations. Research showed that the initial increase in agar concentration up to 1 % improves the current of agar gel electrolyte while further increase in concentration makes the current decrease and the voltage increases with increasing agar concentration. The Oxide coating showed optimum conditions of combustion at temperature 400°C and for 1 hour. Liquid and semi-solid photovoltaic cell produce the same current but the voltage of semi-solid photovoltaic was higher than liquid photovoltaic. The testing results of the cells showed an ideal I-V characteristic with output parameters: Voc of 0.032 V, Isc of 0.23 mA, with fill factor value of 0,353.

Key words : photovoltaic cell, electrolyte gel, CuO Semiconductor, fill factor.

I. Pendahuluan

Fotovoltaik merupakan alat yang dapat mengkonversi energi sinar matahari secara langsung menjadi energi listrik. Keuntungan teknologi ini tidak menghasilkan emisi gas CO₂ saat beroperasi, bekerja tanpa suara dan tidak berdampak negatif terhadap lingkungan.¹⁻³ Mengingat Indonesia berada pada posisi khatulistiwa maka sangat berpotensi menjadikan sel surya sebagai sumber energi masa depan. Dengan luas sebesar 2 juta km² dan efisiensi 10%, Indonesia akan menerima radiasi surya secara potensial tersedia sebanyak 1,12.10⁸ MW.^{1,4}

Jenis elektrolit cair pada sel surya memiliki beberapa kekurangan, termasuk kebocoran elektrolit, volatilitas dari pelarut organik, mudah mengalami korosi dan degradasi serta stabilitas jangka panjang mereka cukup buruk sehingga dikembangkan elektrolit polimer yang lebih ideal digunakan untuk mengganti elektrolit cair.. Elektrolit ini dapat dibuat dalam bentuk gel

(gel polymer electrolyte) dan padat (solid polymer electrolyte).⁵⁻⁶

Namun elektrolit *solid-state* memiliki nilai resistansi yang tinggi dan kontak antara material transpor *hole* dengan lapisan semikonduktor nanoporus dalam pengembangan dan kinerja fotovoltaik dari *solid-state* masih terlalu rendah untuk aplikasi praktis.⁷⁻⁹ Difusi dari pasangan redoks pada gel lebih baik dari pada polimer solid sehingga konduktivitas dari sistem diperkirakan menjadi lebih tinggi ($\sim 10^{-3}$ Scm⁻¹ pada 25° C).¹⁰

Dalam sistem quasi solid state dengan bahan alami seperti polisakarida dapat mencegah pencemaran lingkungan.¹¹ Ying Yang melaporkan bahwa konsentrasi agarosa akan mempengaruhi nilai konduktivitas dari elektrolit polimer dan nilai tegangan akan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi agarosa.¹² Sementara itu, efisiensi tipe gel elektrolit dekat dengan jenis elektrolit cair.¹³

Jenis elektroda yang digunakan adalah karbon dan semikonduktor CuO. Karbon memiliki struktur kristal grafit terhibridisasi secara trigonal membentuk ikatan phi dan sigma. Struktur ini memungkinkan terjadinya pergerakan elektron sehingga dapat menghantarkan arus listrik. Elektroda ini memiliki keunggulan yaitu sifat *inert* sehingga tidak mudah teroksidasi ataupun tereduksi.¹⁴⁻¹⁵ Karakteristik spesifik dari grafit adalah resistivitas listrik yang rendah, sifat pelumasan yang baik, konduktivitas termal yang tinggi dan stabil secara kimia.¹⁶ Sedangkan CuO memiliki sifat unik yaitu merupakan semikonduktor tipe-p dengan band gap rendah (1,2-2,0 eV) yang menjadikannya sebagai semikonduktor oksida logam dengan bandgap terendah.¹⁷⁻¹⁸

Penelitian sebelumnya telah dilakukan penggunaan pasangan elektroda CuO-C yang kestabilan sel hanya berlangsung 3 hari dan menggunakan elektrolit NaCl yang menghasilkan gas Cl₂ sehingga pada penelitian ini akan dilihat kondisi optimum elektroda dan konsentrasi agar dalam elektrolit yang dapat menghasilkan performa sel fotovoltaik yang baik serta dapat diaplikasikan sebagai alternatif

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia dan peralatan

Alat-alat yang digunakan yaitu kaca yang dirancang berbentuk tabung U, neraca analitik, penangas, alat-alat gelas, multimeter, resistor 10 Kohm, kabel, pisau. Bahan yang digunakan yaitu lem kaca, lem pipa, pensil 2b merek faber castell (karbon), lempengan tembaga, Na₂SO₄ anhidrat, agar (swallow) dan aquades.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Preparasi Elektroda

Percobaan ini menggunakan pasangan elektroda CuO/C. Logam Cu diperoleh dari tembaga berupa lempengan yang panjangnya 14,5 cm dan lebar 4,5 cm. Logam tersebut kemudian dibakar menggunakan furnace. Elektroda CuO digunakan sebagai anoda.

Elektroda karbon diperoleh dari pensil 2b merek faber castell dengan cara membuka kayu yang melapisi karbon kemudian

bagian permukaan karbon di bersihkan dari sisa lem perekat.

2.2.2 Preparasi Larutan Elektrolit Na₂SO₄ dalam Gel Agar

Larutan elektrolit yang digunakan dengan konsentrasi 0,5 N merupakan kondisi optimum dari penelitian sebelumnya.⁽¹⁹⁾ Kemudian dilakukan variasi terhadap konsentrasi agar dalam 50 mL elektrolit yaitu 0,5 %, 1 % dan 2 %. Elektrolit dipanaskan hingga mendidih, kemudian ditambahkan agar secara perlahan dan terus diaduk sampai semua agar larut sempurna. Larutan dimasukkan ke dalam sel dalam keadaan panas dan dibiarkan memadat sempurna (elektroda CuO yang digunakan dibakar pada suhu 300°C).

2.2.3 Perakitan sel fotovoltaik

Pasangan elektroda dan elektrolit gel agar yang telah dipersiapkan ditempatkan di dalam tabung U berbahan dasar kaca sedemikian rupa.

2.2.4 Pengukuran Arus dan Tegangan

Pengukuran kuat arus dan tegangan dilakukan di dalam ruangan. Sel surya dihubungkan dengan kabel multimeter pada kedua sisinya, dengan kutub (+) adalah elektroda pembanding, dan kutub (-) adalah elektroda kerja menggunakan alat multimeter. Pengukuran dilakukan siang hari dari rentang waktu pukul 11.00 - 14.00 WIB. Pengukuran dilakukan setiap jamnya. Hasil pengukuran dialurkan dalam grafik. Selanjutnya ditentukan kondisi optimum dari berbagai variasi yang dilakukan dalam menghasilkan arus dan tegangan serta dilihat pengaruh lamanya penyinaran terhadap kinerja sel fotovoltaik.

2.2.5 Variasi Suhu Pembakaran Elektroda

Pada parameter ini, sel fotovoltaik menggunakan komposisi agar optimum yang didapat dari langkah kerja sebelumnya. Kemudian 3 lempengan tembaga dibersihkan dari pengotor, masing-masing dibakar menggunakan furnace dengan variasi suhu 300 °C, 400°C, dan 500°C. Dilakukan pengukuran arus dan tegangan pada kondisi yang sama.

2.2.6 Variasi Lama Pembakaran Elektroda pada Suhu Optimum

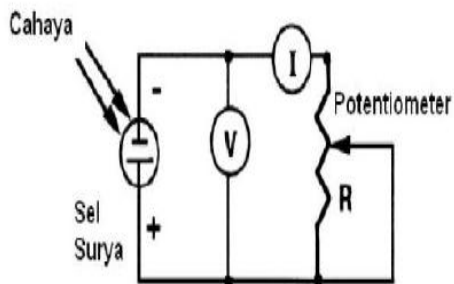
Pada parameter ini, sel fotovoltaik menggunakan komposisi agar dan suhu pembakaran optimum yang didapat dari langkah kerja sebelumnya. Kemudian 3 lempengan tembaga dibersihkan dari pengotor, masing - masing dibakar menggunakan furnace dengan waktu 30 menit, 60 menit, dan 120 menit. Dilakukan pengukuran arus dan tegangan pada kondisi yang sama.

2.2.7 Penentuan Kestabilan Sel Fotovoltaik pada Rangkaian Seri dan Paralel

3 buah sel surya dengan elektroda dan kandungan agar dalam elektrolit yang optimum dirangkai seri dan paralel sehingga dapat diamati kinerja sel fotovoltaik dalam menghasilkan arus dan tegangan serta kestabilan sel. Arus dan tegangan di amati setiap harinya pada jam yang sama.

2.2.8 Karakterisasi Performa Sel Fotovoltaik

Karakteristik dari tegangan- arus dikenal dengan kurva I-V.



Nilai arus dan tegangan sel surya diukur pada setiap posisi reostat yang divariasikan mula-mula pada resistansi maksimum hingga nilai minimumnya. Hasil pengukuran yang diperoleh dibuat kurva I-V untuk menentukan performa energy sel surya.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh Konsentrasi Agar terhadap Besarnya Arus dan Tegangan.

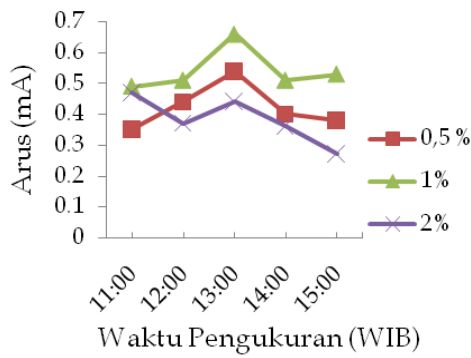
Gambar 1.a menunjukkan arus yang dihasilkan oleh sel fotovoltaik yang mengandung 0,5 % - 2 % agar. Terlihat bahwa arus meningkat dengan bertambahnya konsentrasi agar sampai dengan 1 %, dan menurun ketika

konsentrasi agar ditingkatkan. Pada konsentrasi agar rendah, larutan elektrolit Na_2SO_4 dalam gel agar lebih bersifat konduktor sehingga ada elektron yang tereksitasi yang ditangkap langsung oleh ion- ion positif yang ada dalam larutan disekitar CuO .

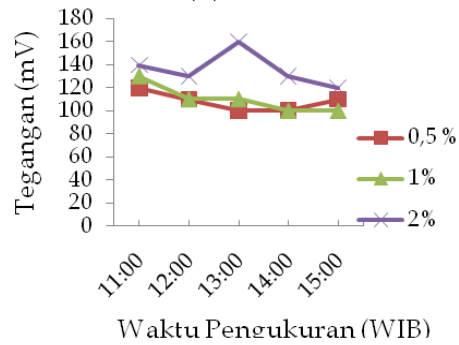
Hal ini menyebabkan elektron yang bergerak melalui sikuit eksternal / luar menjadi berkurang. Bila kandungan agar ditingkatkan maka sifat elektrolit / sifat konduktor elektrolit berkurang dan elektron (arus) melalui sirkuit eksternal meningkat (optimum) pada konsentrasi agar 1 %. Namun bila konsentrasi agar ditingkatkan lebih lanjut (besar dari 1 %) partikel elektrolit menjadi lebih rapat sehingga pergerakan elektrolit sedikit lambat dan arus yang dihantarkan menjadi rendah

Pada gambar 1.b dapat juga terlihat tegangan akan meningkat secara signifikan seiring dengan kenaikan konsentrasi agar dari 0,5 % sampai 2 %. Secara teori nilai tegangan di hubungkan dengan band gap atau tingkat energi pada bahan semikonduktor, pada penelitian ini menggunakan semikonduktor CuO . Seperti yang telah diketahui bahwa akumulasi elektron berasal dari eksitasi elektron pada pita konduksi CuO . Semakin tinggi kandungan agar maka sifat konduktor dari larutan elektrolit semakin berkurang dan akan menghalangi rekombinasi elektron dari pita konduksi ke pita valensi. Hal ini sekaligus akan meningkatkan tegangan antara kedua pita tersebut.

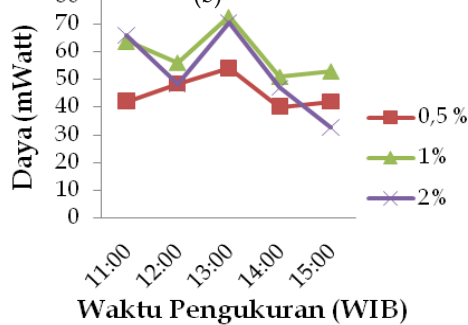
Gambar 1.c menunjukkan kondisi optimum sel fotovoltaik menghasilkan daya terbesar yaitu pada jam 13.00 WIB dengan konsentrasi agar 1 % dalam elektrolit. Daya yang dihasilkan sebesar 72,6 m Watt.



(a)



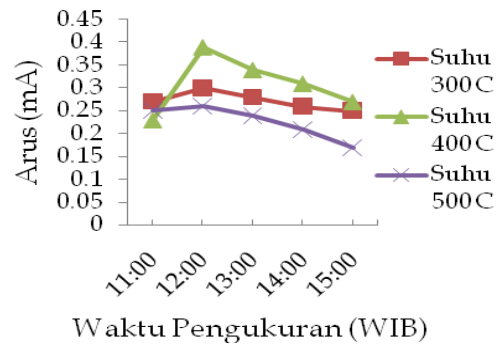
(b)



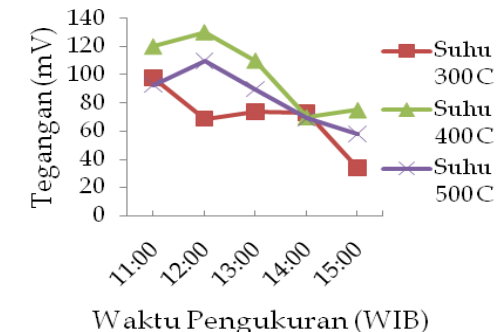
(c)

Gambar 1. Pengaruh konsentrasi agar terhadap besarnya a) Arus , b) Tegangan , c) Daya dari sel fotovoltaik, di ukur pada berbagai waktu.

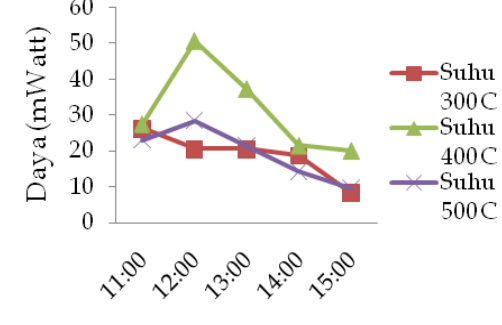
3.2. Pengaruh Suhu Pembakaran pada Pembuatan Lapisan Semikonduktor CuO terhadap Arus dan Tegangan.
 Tujuan dilakukan pembakaran untuk membentuk lapisan oksida yang berperan sebagai elektroda semikonduktor, tempat terjadinya eksitasi elektron pada sel fotovoltaik. Lempengan tembaga yang dibakar membentuk lapisan hitam berupa lapisan oksida tembaga (CuO) sedangkan pada bagian dalam elektroda masih membentuk tembaga sebagai konduktor elektron.



(a)



(b)

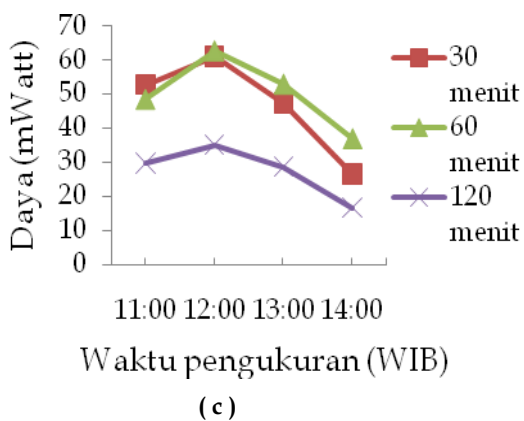
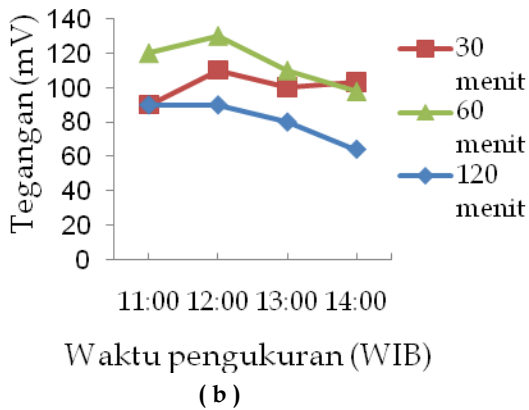
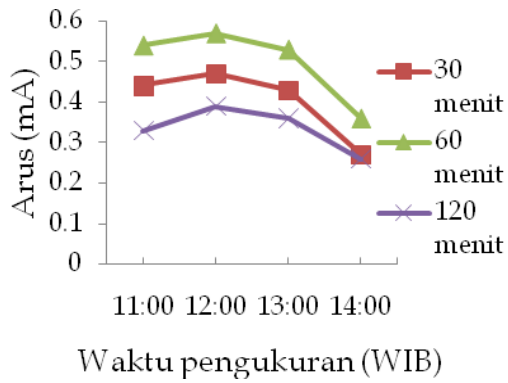


(c)

Gambar 2. Pengaruh suhu pembakaran pada pembuatan elektroda CuO terhadap besarnya a) Arus , b) Tegangan , c) Daya, diukur pada berbagai waktu.

Setiap lapisan oksida yang terbentuk (CuO) dengan variasi suhu pembakaran menunjukkan pembentukan kristal yang berbeda - beda sehingga mempengaruhi kemampuan logam tersebut dalam menghantarkan arus listrik. Pada gambar 2 dapat disimpulkan bahwa suhu pembakaran optimum dicapai pada 400 °C . Daya terbesar yang dihasilkan adalah 62,7 mWatt pada jam 12.00 WIB.

3.3 Pengaruh Lama Pembakaran pada Pembuatan Lapisan Semikonduktor CuO Terhadap Arus dan Tegangan

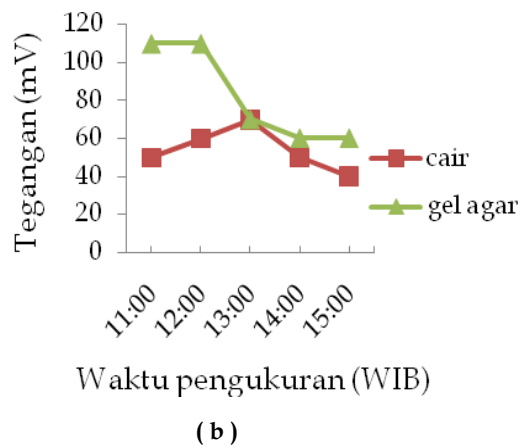
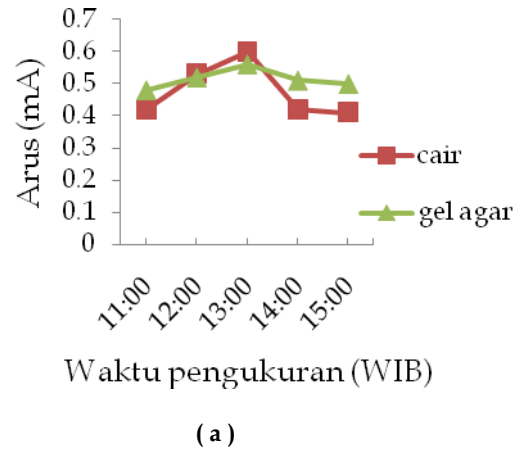


Gambar 3. Pengaruh lama pembakaran pada pembuatan lapisan CuO terhadap besarnya a) Arus , b) Tegangan dan c) Daya yang diukur pada berbagai waktu.

Dengan menggunakan kondisi optimum konsentrasi agar yaitu 1 % dan suhu pembakaran yaitu 400 °C, dari gambar 3 dapat disimpulkan pada variasi pembakaran, kondisi optimum elektroda didapatkan pada lama pembakaran 60

menit, yang menghasilkan arus dan tegangan yang paling besar. Hal ini mempengaruhi bentuk dan ketebalan dari lapisan CuO yang sekalipun akan mempengaruhi performa dari semikonduktor itu sendiri. Daya paling besar 62,7 mWatt pada jam 12.00 wib.

3.4 Perbandingan Arus dan Tegangan Fotovoltaik Cair dan Fotovoltaik Gel Agar



Gambar 4. Perbandingan performa sel fotovoltaik cair dan sel fotovoltaik gel agar terhadap a) Arus dan b) Tegangan , diukur pada berbagai waktu.

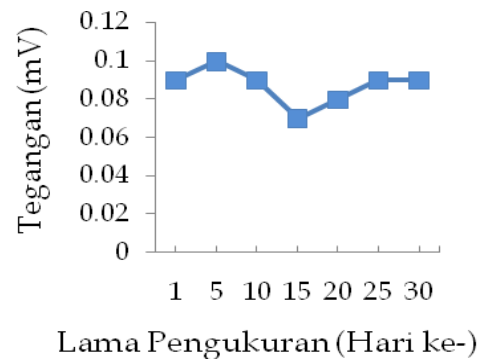
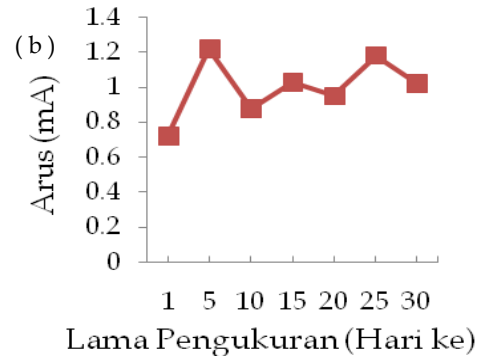
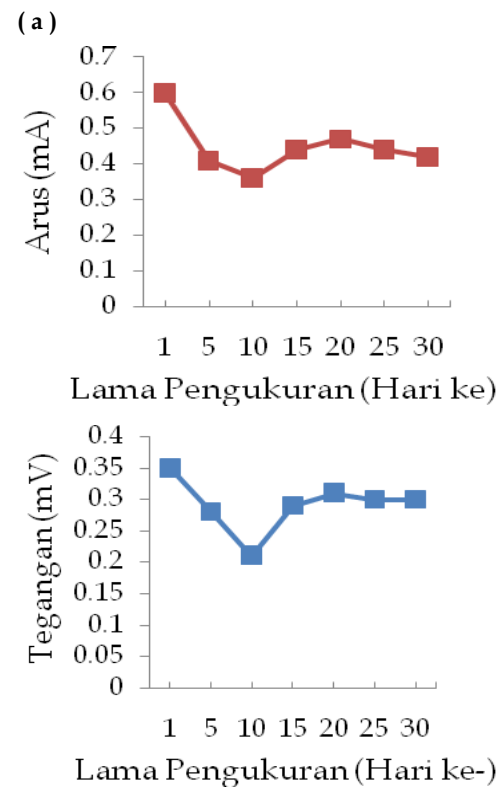
Gambar 4 menunjukkan jika di bandingkan performa fotovoltaik yang menggunakan elektrolit cair dengan fotovoltaik yang menggunakan elektrolit dalam gel agar maka dari arus yang dihasilkan tidak terlihat perbedaan yang begitu signifikan sehingga dapat disimpulkan kemampuan 2

jenis fotovoltaik ini dalam menghantarkan arus adalah sama.

Berbeda dengan arus, hasil pengukuran menunjukkan fotovoltaik dengan elektrolit dalam gel agar memiliki nilai tegangan yang lebih tinggi dari pada fotovoltaik dengan elektrolit cair. Hal ini dikarenakan bertambah besarnya nilai hambatan dengan adanya kandungan agar sebagai gel yang menyebabkan tegangan bertambah tinggi

3.5 Kestabilan sel fotovoltaik

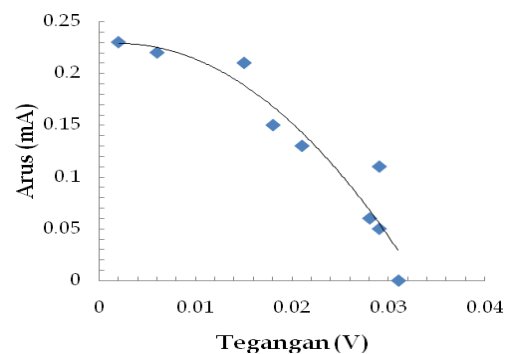
Kestabilan sel fotovoltaik dilihat dari kestabilan arus dan tegangan yang diukur dan diamati selama lebih dari 1 bulan. Hasil pengukuran dari rangkaian dapat terlihat pada gambar 5 yang menunjukkan sel relative cukup stabil pada pengukuran hari ke 30.



Gambar 5. Ketahanan Elektroda (Kestabilan Fotovoltaik) (A) Rangkaian Seri (B) Rangkaian Paralel

3.6 Karakteristik Arus-Tegangan Sel Surya

Berdasarkan hasil pengukuran nilai arus dan tegangan yang telah dibuat dalam bentuk kurva arus-tegangan (IV), diperoleh parameter-parameter keluaran sel surya yang ditunjukkan oleh gambar 6.



Gambar 4. Kurva karakteristik I-V

Tegangan rangkaian buka (V_{oc}) sel surya mencapai 0,032 V. Arus rangkaian pendek (I_{sc}) sebesar 0,23 mA, sedangkan arus maksimum

IV. Kesimpulan

Sel fotovoltaiik telah dibuat menggunakan pasangan elektroda CuO-C dengan elektrolit Na_2SO_4 dalam gel agar. Hasil penelitian menunjukkan Konsentrasi agar dalam elektrolit Na_2SO_4 sangat berpengaruh terhadap besarnya arus dan tegangan yang dihasilkan dan lapisan oksida yang terbentuk optimum pada pembakaran dengan suhu $400^\circ C$ dan lama pembakaran 1 jam. Fotovoltaiik semi padat dan cair menghasilkan arus yang sama tetapi berbeda terhadap nilai tegangan. Sel fotovoltaiik dengan kondisi optimum menunjukkan kestabilan yang relatif cukup baik yang diamati selama 1 bulan. Arus dan tegangan maksimal yang dihasilkan sebesar 0,2 mA dan 0.013 V dengan nilai FF 0.353%.

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada Analis laboratoriuin Elektrokimia/ fotokimia

Referensi

- Istiyono, E., **2004**, Analisis Tegangan Elemen Foto Voltaik dengan Variasi Daya dan Jarak Sumber Cahaya, *Jurnal Penelitian Saintek*, Vol. 9, No. 1, 69-82.
- Afifudin, F., dan Farid, S. H., **2012**, Optimalisasi Tegangan Keluaran dari Solar Cell Menggunakan Lensa Pemfokus Cahaya Matahari, *Jurnal Neutrino*, Vol.4, No. 2.
- Oikkonen, L., Paatero, J., Carlsson, T, Lund, P., **2012**, Advanced Energy Systems. Helsinki University of Technology Finland, Diakses 25 September 2012.
- Santhiarsa, I Gusti, N. N., dan I Gusti B. W. K., **2005**, Kajian Energi Surya untuk Pembangkit Tenaga Listrik, Universitas Udayana, Vol.4, No.1.
- Purwanti, R, **2013**, Preparation of Electrolyte Film of Chitosan-Ki/ I_2 Polymer Gel as the Redox Electrolyte for Dyesensitized Solar Cell (Dssc), Thesis, Universitas Gadjah Mada.
- Maddu, A, **2007**, The Use of Polymer Gel Electrolyte Containing I^-/I_3^- Redox Couple to Assembly A Solid State Dye Sensitized TiO_2 Solar Cell, *Indonesian Journal of Materials Science*, Vol. 9, No. 1, 87 - 92.
- Shi, Le-Yan, Tien-Li, Chen, Chih-Hao, Chen, dan Kun-Ching, Cho, **2013**, Synthesis and Characterization of A Gel-Type Electrolyte with Ionic Liquid Added for Dye-Sensitized Solar Cells, *International Journal of Photoenergy*.
- Yang, Cheng-Hsien, Wen-Yueh, Ho, Hao-Hsun, Yang, dan Mao-Lin, Hsueh **2010**, Approaches to Gel Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells Using Pyridinium Molten Salts, *Journal of Materials Chemistry*.
- Huo, Z., Songyuan, Dai, Kongjia, Wang, Fantai, Kong, Changneng, Zhang, Xu, Pan, dan Xiaqin Fang (2007), Nanocomposite Gel Electrolyte with Large Enhanced Charge Transport Properties of An I_3^-/I^- Redox Couple for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells Journal*, 91.
- Dochia, M., **2003**, Optimization of A Electrochemical Photovoltaic Cell Based on Cdse/ Gel Electrolyte Junction, Thesis, Concordia University.
- Hsu, Hsin-Ling, Wan-Ting, Hsu, dan Jihperng, Leu, **2011**, Effects of Environmentally Benign Solvents in the Agarose Gel Electrolytes on Dye-Sensitized Solar Cells, *Electrochimica Acta Journal*, 156.
- Yang, Ying, Hao, Hu, Cong-Hua, Zhou, Sheng, Xu, Bobby, Sebo, dan Xing-Zhong, Zhao, **2011**, Novel agarose polymer electrolyte for quasi-solid state dye-sensitized solar cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, 2410-2415.
- Nau, Y. C., **2012**, Efek Fotovoltaiik pada Sel Fotoelektrokimia Berbasis Fotoelektroda Timah Sulfida dan Elektrolit Polimer Padat Kitosan/PEG/KI+ I_2 , Bogor Agricultural University.
- Kuswandi B., E. Pisesidharta, H. Budianto, T. Maisara dan N. Novita **2001**, Pemanfaatan Baterai Bekas sebagai Elektroda Konduktansi Sederhana (Utilisation of Used Dry

- Cell as A Simple Conductancy Electrode), *Jurnal Ilmu Dasar*, Vol.2, 34-40.
15. Kwiecin'ska, B., **2004**, Graphite, Semi-Graphite, Natural Coke, and Natural Char Classification—ICCP System, *International Journal of Coal Geology*, 57.
 16. Specialist Graphite Engineer, Graphite Electrode, www.Coidan.com, Diakses 15 April 2013.
 17. Hansen, B. J., Nikolai , Kouklin, Ganhua, Lu, I-Kuan, Lin, Junhong, Chen, dan Xin, Zhang (2010), Transport, Analyte Detection, and Opto-Electronic Response of p-Type CuO Nanowires, *Phys. Chem. Journal*.
 18. Appleyard, S. J., **2006**, Simple Photovoltaic Cells for Exploring Solar Energy Concepts, *Physics Education Journal*.
 19. Rahmi, E., Admin, A., dan Imelda, **2012**, Penggunaan Elektroda Karbon dan Semikonduktor CuO dalam Sel Fotovoltaik Berbentuk Plat yang Dipasang secara Paralel dalam Larutan Elektrolit Na₂SO₄, *Jurnal Kimia Unand*, Vol.1, No. 1.

ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA TRITERPENOID DARI FRAKSI AKTIF SITOTOKSIK BRINE SHRIMP LETHALITY BIOASSAY DARI EKSTRAK DAUN MIMBA (*Azadirachta indica*)

Viona Yolanda, Sanusi Ibrahim, Mai Efdi

Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: vionayolanda09@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Isolation and characterization of triterpenoid from leaves of neem (*Azadirachta indica*) have been carried out. Sample extracted with maseration method using n-hexana, ethyl acetate and methanol. The *Brine Shrimp Test* proved that n-hexana fraction as active fraction of cytotoxic. Active fraction purified by column chromatography method using silica gel as the stationary phase and n-hexana, ethyl acetate as the mobile phase. Isolated compound suggest as triterpenoid compound which have melting point is 151,8 - 152,3°C and show single spot with some kind of eluent. Ultraviolet's spectrum refer to presence of double bond (not conjugate) and Infrared's spectrum show that compound have C=O carbonyl, C-H stretching, C-O alcohosi, O-H and specific absorban of triterpenoid is geminal dimetil.

Keywords: *Azadirachta indica*, triterpenoid, cytotoxic, *Brine Shrimp Lethality Bioassay*

I. Pendahuluan

Negara Indonesia merupakan negara yang kaya akan keanekaragaman hayati. Hal ini terbukti dengan tersebar luasnya berbagai jenis tumbuhan di setiap wilayah. Baik digunakan sebagai sumber bahan pangan, pakaian, maupun obat-obatan. Pemanfaatan tumbuhan sebagai obat-obatan bukan hal yang baru bagi sebagian masyarakat Indonesia. Dan penelitian mengenai pemanfaatan tumbuhan sebagai sumber obat juga telah banyak dilakukan. Namun, penjelasan secara ilmiah tentang komponen aktif yang dikandung oleh tumbuhan dan penjelasan terhadap pengaruh fisiologisnya masih perlu ditingkatkan.¹

Satu dari berbagai jenis tumbuhan yang sering digunakan sebagai obat-obatan adalah tumbuhan mimba (*Azadirachta indica*). Mimba, terutama dalam biji dan

daunnya mengandung beberapa komponen dari produksi metabolit sekunder yang sangat bermanfaat, baik dalam bidang pertanian (pestisida dan pupuk) maupun farmasi (kosmetik dan obat-obatan). Beberapa diantaranya adalah azadirachtin, salanin, meliantriol nimbin dan nimbidin.²

Beberapa penelitian untuk mengetahui kandungan senyawa aktif dari ekstrak daun mimba telah cukup banyak dilakukan, diantaranya sebagai insektisida alami dan antimikroba. Potensi ekstrak daun mimba sebagai antimikroba telah dilaporkan oleh Maragathavalli, S. et al, bahwa ekstrak metanol dan etanol dari daun mimba diuji terhadap 5 jenis bakteri patogen.³ Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh RD Ndione, O Faye, M Ndiaye, A Dieye, dan JM Afoutou pada tahun 2007, dengan menggunakan biji dan daun mimba terhadap larva *Aedes aegypti* Linnaeus yang

juga mengandung azadirachtin, salalinin, meliantriol, nimbin dan nimbidin, mampu membunuh larva *Aedes aegypti*.⁴

Senyawa terpenoid yang telah berhasil diisolasi dari tumbuhan mimba sebagai berikut, 6 β -Hydroxygedunin, odoratone, limocin, dan meliatetraolenone.⁵⁻⁸ Dari beberapa penelitian yang telah dilaporkan, masih sangat sedikit laporan yang menjelaskan tentang aktivitas sitotoksik senyawa dari ekstrak daun mimba. Sehingga perlu dilakukan penelitian untuk memperoleh informasi tentang aktivitas sitotoksik dari ekstrak daun mimba.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan adalah daun mimba sebagai sampel yang telah dikeringanginkan, metanol (CH₃OH), etil asetat (C₄H₈O₂), heksan (C₆H₁₄), klorofom 5% (CHCl₃), asam klorida pekat (HCl), logam magnesium (Mg), besi (III) klorida (FeCl₃), anhidrida asetat, asam sulfat pekat (H₂SO₄), pereaksi Mayer, akuades, alumunium foil, dan silika gel 60 (0,063-0,200 mm) keluaran Merck, larva udang *Artemia salina*, air laut, dan dimetilsulfoksida (DMSO).

Alat yang digunakan adalah seperangkat alat distilasi, rotary evaporator Heidolph WB 2000, oven, kertas saring Whatman no.42, kolom kromatografi, peralatan gelas yang umum digunakan dalam laboratorium, chamber, plat KLT, lampu Ultraviolet $\lambda = 254$ dan 356 nm, Fisher melting point apparatus, spektrofotometer Ultraviolet Secoman S1000 PC dan Fourier Transform Infra Red (Perkin Elmer 1600 FTIR spectrometer).

2.2. Prosedur penelitian

Bahan yang digunakan adalah daun mimba yang diambil di daerah Sulik Aia, Solok sebanyak 1,5 kg. Kemudian dikeringanginkan dan dihaluskan sehingga didapatkan sampel bubuk sebanyak 1 kg. Sampel bubuk tersebut direndam dengan menggunakan pelarut, n-heksan, etil asetat, dan metanol. Ekstrak yang didapat di uapkan dengan menggunakan rotary evaporator hingga didapatkan ekstrak pekat.

Selanjutnya pengerjaan dilanjutkan terhadap fraksi n-heksana (fraksi aktif sitotoksik). Fraksi ekstrak pekat etil asetat dilanjutkan dengan kromatografi kolom dengan menggunakan fasa diam silika gel 60 (0,063-0,200 mm) dengan menggunakan eluen n-heksan dan etil asetat dengan menggunakan sistem *Step Gradient Polarity* (SGP).

Senyawa murni yang didapat diuji kemurnian dengan uji titik leleh dan dikarakterisasi dengan menggunakan pereaksi Lieberman-Burchard, FTIR Perkin Elmer 1600 series dan lampu UV $\lambda = 254$ dan 356 nm. Selanjutnya dilakukan uji sitotoksik dengan menggunakan metode Brineshrimp Lethality Bioassay (BSLT).

2.3 Uji Sitotoksik

Salah satu cara untuk menapis kandungan senyawa aktif biologis dari tanaman adalah dengan menggunakan metoda "Brine Shrimps Lethality Bioassay". Metoda ini pertama kali dilakukan oleh Meyer dkk (1982). Metoda ini dapat digunakan sebagai petunjuk untuk senyawa sitotoksik.⁹

Hewan percobaan yang digunakan adalah larva udang *Artemia salina* Leach. Larva ini diperoleh dengan cara menetas telur udang selama 48 jam dalam wadah pembiakan.

Persiapan sampel uji dibuat variasi konsentrasi 10, 100, 1000 mg/mL tiap tiap fraksi. Kemudian ditambahkan 50 μ L DMSO dan 2 mL air laut. Hal yang sama juga dilakukan terhadap kontrol. Jumlah larva yang mati dihitung setelah 24 jam. Dari data tersebut dapat dihitung nilai LC₅₀.¹⁰

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Isolasi Senyawa Metabolit Sekunder

Dari proses ekstraksi diperoleh ekstrak pekat n-heksana, etil asetat dan metanol seperti pada Tabel 1

Tabel 1. Hasil proses ekstraksi

No	Fraksi	Berat (g)	Warna
1.	n-Heksana	22	Hijau kecoklatan
2.	EtOAc	17,6	Hijau kehitaman
3.	MeOH	31	Hijau kecoklatan

3.2 Pemisahan dan pemurnian

Hasil pemisahan dengan kromatografi kolom diperoleh satu senyawa dari fraksi yang terdapat pada vial 70-75. Senyawa yang terdapat pada vial 70-75 merupakan senyawa berbentuk kristal menjarum. Yang kemudian dimurnikan dan di rekristalisasi. Senyawa hasil isolasi dimonitor dengan Kromatografi Lapis Tipis dengan berbagai eluen yang menunjukkan bahwa senyawa telah murni dengan penampakan noda tunggal berwarna merah setelah ditambahkan reagen Lieberman Burchard. Berikut data KLT senyawa murni dengan nilai Rf dapat dilihat pada tabel 2.

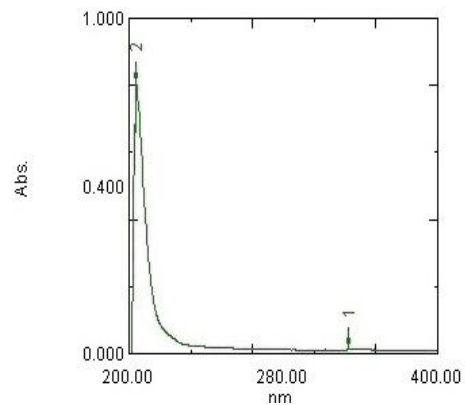
Tabel 2. Nilai Rf senyawa hasil isolasi

No.	Eluen	Rf
1.	n-heksana 100%	0,04
2.	n-heksana : EtOAc (9 : 1)	0,25
3.	n-heksana : EtOAc (5 : 5)	0,85
4	CHCl ₃ 100%	0,4

Berdasarkan hasil KLT senyawa hasil isolasi dengan beberapa perbandingan eluen didapatkan noda tunggal, ini mengindikasikan bahwa senyawa yang diisolasi telah murni. Dari hasil pengujian titik leleh didapatkan titik leleh dari senyawa ini adalah sebesar 151,8 °C - 152,3 °C . Rentang titik leleh senyawa yang didapatkan adalah 0,5 °C ini mengindikasikan bahwa senyawa telah murni karena senyawa dapat dikatakan murni apabila titik lelehnya mempunyai rentang ± 2 °C

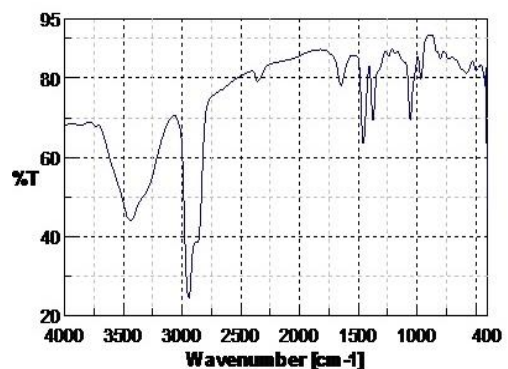
3.3 Karakterisasi

Spektrum UV dari senyawa murni yang telah berhasil diisolasi memberikan serapan maksimum pada λ_{max} : 204 nm ditunjukkan pada gambar 1.



Gambar 1. Spektrum Ultraviolet senyawa hasil isolasi

Berdasarkan panjang gelombang yang dapat dilihat pada gambar, yaitu pada λ 204 nm menunjukkan bahwa adanya ikatan rangkap yang tidak berkonjugasi yang terdapat pada senyawa hasil pemurnian. Hasil pengukuran spektroskopi inframerah memperlihatkan beberapa pita serapan yang terlihat pada pada gambar 2.



Gambar 2. Spektrum Inframerah senyawa hasil isolasi

Pada spektrum memperlihatkan beberapa angka gelombang, yaitu angka gelombang 3480 cm^{-1} dengan pita melebar menunjukkan adanya vibrasi dari gugus O-H yang didukung oleh adanya serapan pada angka gelombang 1150 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi dari gugus C-O. Serapan pada angka gelombang 2960 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi dari C-H alifatik. Serapan penting lainnya pada angka gelombang 1705 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi gugus C=O. Geminal dimetil yang merupakan serapan khas senyawa golongan terpenoid ditunjukkan pada daerah 1370 dan 1480 cm^{-1} .

3.4 Hasil Uji Toksisitas dan LC₅₀

Fraksi MeOH, n-heksana dan fraksi EtOAc ekstrak daun mimba dilakukan uji toksisitasnya sebagai skrining awal adanya aktifitas sitotoksik dengan menggunakan metoda uji *Brine Shrimps*. Dari pengolahan data maka didapatkanlah nilai dari LC₅₀ tiap fraksi, dapat dilihat pada tabel 3

Tabel 3. LC₅₀ dari fraksi n-heksan, EtOAc, dan MeOH

No.	Sampel uji	LC ₅₀ (µg/mL)
1	Fraksi MeOH	1315,37
2	Fraksi n-heksana	80,43
3	Fraksi EtOAc	126,55

Dari hasil perhitungan nilai LC₅₀ diketahui bahwa, ketiga fraksi yang diujikan yaitu fraksi MeOH, n-heksan dan EtOAc. Hanya fraksi EtOAc dan n-heksan yang memberikan respon yang aktif terhadap uji ini dengan nilai LC₅₀ yaitu 126,55 µg/ml dan 80,43 µg/ml. Berdasarkan literatur diketahui bahwa secara umum ekstrak tumbuhan yang memiliki nilai LC₅₀ < 1000 µg/ml termasuk aktif biologis dan farmakologis. kedua fraksi ini bersifat toksik karena memiliki nilai LC₅₀ < 1000 µg/ml^{7,8}. Fraksi yang paling aktif sebagai sitotoksik dalam pengujian ini adalah fraksi n-heksana, sehingga fraksi ini yang dilanjutkan pemisahannya sesuai dengan yang tercantum pada subbab 2.2 (rosedur penelitian) dengan nilai LC₅₀ = 179.43 µg/ml.

IV. Kesimpulan

Fraksi n-heksana dari daun *Azadirachta indica* memiliki respon yang paling aktif terhadap aktifitas sitotoksik dibandingkan dengan fraksi metanol dan fraksi etil asetat. Senyawa hasil isolasi merupakan senyawa triterpenoid yang diketahui dari terdapatnya noda tunggal dengan penampak noda Lieberman Burchard dan tidak berfluoresensi di bawah lampu UV (254 dan 365 nm).

Senyawa hasil isolasi mempunyai titik leleh dengan kisaran 151,8-152,3°C. Dari spektrum Ultraviolet diketahui bahwa senyawa ini tidak menunjukkan serapan

yang membuktikan adanya ikatan rangkap konjugasi. Dari spektrum Inframerah, diketahui bahwa senyawa ini memiliki gugus fungsi O-H, C-H stretching, C=O, dan geminal dimetil.

V. Ucapan terima kasih

Penulis ingin mengucapkan terimakasih kepada ibu Mitralena selaku analis Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam yang telah memfasilitasi penulis selama penelitian.

Referensi

1. Arnason, J. T., S. **1993**, *Insecticides in tropical plants with non-neurotoxic modes of action*. Stafford (eds). Phytochemical Potentia of Tropical Plants.. Plenum Press. New York .
2. Ruskin, F. R., **1993**, *Neem : a tree for solving global problems*. National Academy Press. Washington, D.C.
3. Maragathavalli, S., Brindha, S., Kaviyarasi, N. S., Annadurai, b. Dan Gangwar, S. K., **2012**, Antimicrobial Activity In Leaf Extract Of Neem (*Azadirachta Indica* Linn.). *International Journal of Science and Nature*.. Vol 3. No 1 p. 110-113.
4. Ndione R. D., Faye, O., Ndiaye, M., Dieye, A., and Afoutou, J. M., **2007**, Toxic effects of neem products (*Azadirachta indica* A. Juss) on *Aedes aegypti* Linnaeus 1762 larvae. *In African Journal of Biotechnology*.. Vol 6 No.24 p. 2846-2854.
5. Koul, O., Multani, J. S., Singh, G., Daniewski, W. M and Berlozecki, K., **2003**, 6 α -Hydroxygedunin from *Azadirachta indica*. Its Potentiation Effects with Some Non-azadirachtin Limonoids in Neem against Lepidopteran Larvae. Insect Biopesticide Research Centre and Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences.
6. Luo, X. D., Wu, S. H dan Wu, D. G., **2000**, A new triterpenoid from *Azadirachta indica*. Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany. *Fitoterapia*.. Vol 71 p. 668-672.
7. Siddiqui, B. S, and Munawwer, R., **2001**, Three New Triterpenoids from *Azadirachta indica*. H.E.J. Research Institute of Chemistry. *Helvetica Chimica Acta*. Vol. 84 p.1962-1969.

8. Gopalakhrisnan, S. Singh, N. D. P., Kasinath, V., **2002**, Photooxygenation of Nimonol, a tetranortriterpenoid from *Azadirachta indica*. *Molecules*. Vol 7 p. 112-118.
9. Meyer, B. N., **1982**, Brine Shrimp: a Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. *Plant Medica*. Vol 45 No 5 p. 31-34.
10. Hubert, J. J., **1979**, *Bioassay*. Kendall Hunt Publishing Company. USA.

TRANSPOR DAN PEMEKATAN FENOL MELALUI MEMBRAN KLOOROFORM DENGAN METODA MEMBRAN CAIR FASA RUAH SECARA STATIS

Lia Yosita, Refinel, dan Admin Alif

Laboratorium Foto/Elektrokimia, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: lia.yosita@yahoo.co.id

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

A phenol transport through of bulk liquid membrane technique with a static distribution of source phase solution concentrate have been studied. The concentrate have been done to the source phase solution was 20 ppm phenol 250 mL have been transported to 25 mL NaOH 0,2 M as the feed phase, and 200 mL chloroform as membrane phase although, as for the source phase 50 mL phenol 100, 200 and 300 ppm to the 9 mL feed phase and 65 mL chloroform as membrane phase. The conditon of the reasearch is pH 2 in the source phase and the speed of stirring 250 rpm. The remain of phenol in the source phase after 8 hours transportation is 0.89% for 100 ppm, 0.77 % for phenol 200 ppm and 1.66 % for the 300 ppm. The remain of phenol with concentration 20 ppm in the source phase is 39.27% and was transported about 47.99% for 3 hours.

Keywords: *Phenol, Through Bulk Liquid Membrane Technique, UV-VIS spektrofotometer, 4-aminoantipirin*

I. Pendahuluan

Pemisahan dan pemekatan dengan cara sokletasi, maserasi dan evaporasi umumnya dilakukan untuk ekstraksi bahan alam organik. Pemisahan dan pemekatan dengan ekstraksi pelarut sering dilakukan untuk mengekstraksi ion- ion logam bahan alam anorganik. Penelitian mengenai pemisahan dan pemekatan melalui transpor membran cair yang belum ada dilaporkan.

Di Indonesia perkembangan industri selain membawa keuntungan juga membawa dampak negatif bagi lingkungan sekitar misalnya pencemaran oleh limbah industri dimana limbah industri ini dapat berbentuk cair, padat, dan gas. Limbah cair dapat berupa senyawa organik seperti fenol. Senyawa fenol merupakan polutan yang mempunyai toksisitas yang tinggi dan bersifat karsinogen (pemicu kanker)¹.

Fenol merupakan salah satu senyawa kimia bahan baku industri yang termasuk golongan beracun dan berbahaya serta bersifat karsinogenik dalam tubuh manusia maupun hewan. Di dalam perairan, jumlah fenol yang tinggi dapat menurunkan kadar oksigen terlarut sehingga fenol dianggap sebagai polutan. Untuk itu diperlukan sekali suatu teknik pemisahan agar dapat memisahkan senyawa fenol dari air limbah baik sebagai air buangan industri ataupun pencemaran lingkungan lainnya. Pada dasarnya fenol dapat terdegradasi secara alamiah oleh cahaya matahari (fotodegradasi), namun berlangsung secara lambat sehingga mengakibatkan akumulasi yang lebih cepat dari pada degradasinya^{1,2}.

Hakikatnya senyawa fenol di alam ditemukan dalam keadaan bercampur dengan limbah. Metoda pemisahan senyawa fenol dari larutan air atau campurannya

yang lazim digunakan adalah metoda ekstraksi pelarut. Metoda ini didasarkan pada pemisahan ion atau molekul dengan cara mengekstraknya dari pelarut air ke dalam pelarut organik dan kemudian diekstraksi kembali ke dalam pelarut air. Bila ditinjau dari aspek ekonomis metoda ini kurang efektif karena selain membutuhkan bahan-bahan kimia relatif banyak juga waktu pemisahan yang lama. Oleh hal tersebut maka dicari suatu alternatif lain untuk proses pemisahan, yang salah satunya adalah teknik membran cair³.

Membran cair merupakan sistem air dalam minyak (a/m) yang dapat diaplikasikan untuk pemisahan senyawa fenol dari dalam air, dimana air yang mengandung zat aseptor berfungsi sebagai fasa internal (penerima) dan minyak sebagai fasa membran (m). Keselektifan membran cair terhadap komponen yang akan ditranspor dapat diperoleh dengan menambahkan zat aditif tertentu sebagai mediator dan pengaruh kondisi operasi yang tepat saat pemakaian membran sehingga tidak terjadi reaksi atau transpor bolak balik⁴.

Pemanfaatan fasa cair sebagai membran untuk memisahkan senyawa fenol dalam air tanpa menggunakan zat pembawa telah dikembangkan sebelumnya oleh Charlena dkk pada tahun 1995, sedangkan pada tahun 2000, Deryandri dkk menggunakan zat pembawa (carrier) untuk melakukan pemisahan fenol. Ekstraksi senyawa fenol dalam air telah berhasil dilakukan oleh kedua peneliti dengan teknik membran cair emulsi. Karena membran cair emulsi tidak stabil, maka pada tahun 2011, Aziz dkk melakukan pemisahan transpor fenol dengan metoda membran cair fasa ruah dengan jumlah fenol yang ditranspor dari fasa sumber ke fasa penerima mencapai 93% dalam waktu dua jam dengan perbandingan volume fasa sumber dengan fasa penerima (1 : 2)^{2,5,6}.

Pada penelitian ini dikembangkan teknik membran cair fasa ruah untuk pemisahan dan pemekatan senyawa fenol dalam air.

Teknik ini mempunyai beberapa keuntungan antara lain cara pembuatan yang mudah dan praktis bahkan lebih mudah bila dibandingkan dengan teknik membran cair emulsi, mempunyai selektifitas dan efisiensi yang tinggi. Selain pelarut organik dapat didaur ulang begitupun proses ekstraksi dan ekstraksi balik (stripping) senyawa fenol berlangsung dalam satu tahap sehingga memungkinkan proses ekstraksi dengan teknik membran cair fasa ruah ini lebih ekonomis dibandingkan dengan teknik ekstraksi pelarut.

Secara umum penelitian ini bertujuan untuk mempelajari apakah proses transpor dan pemekatan fenol dapat dilakukan melalui metoda membran cair fasa ruah dengan pengaliran fasa sumber secara statis. Diharapkan hasil penelitian ini dapat memberikan informasi dasar untuk membuka peluang penelitian lebih lanjut terhadap ekstraksi senyawa fenol dalam air sehingga dapat diaplikasikan sebagai solusi untuk teknik pemisahan terapan baik dalam skala laboratorium maupun dalam skala industri.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan kimia yang digunakan pada penelitian ini yaitu Fenol (C₆H₅OH), Kloroform (CHCl₃), NaOH, HCl, NH₄OH, buffer pH 6,8 (campuran K₂HPO₄ dan KH₂PO₄), 4-aminoantipirin, K₃Fe(CN)₆ serta aquabides.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Spektrofotometer UV-VIS spektronik 20 D, pH meter Hanna, Neraca Analitik Ainsworth, sel membran cair fasa ruah, magnetik stirer, dan alat-alat gelas kimia lainnya.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Pembuatan Larutan Fasa Sumber

Fenol ditimbang 0,2508 g (Mr = 94 g/mol) dan dilarutkan dengan aquabides sampai tanda batas dalam labu ukur 500 mL.

Larutan yang diperoleh adalah larutan fenol dengan konsentrasi 500 ppm. Dari larutan tersebut diambil sebanyak 10 mL, kemudian ditambahkan HCl 1 N sebanyak 2,5 mL untuk memberikan suasana asam, lalu diencerkan dengan aquabides dalam labu ukur 250 mL sampai tanda batas sehingga diperoleh larutan fenol dengan konsentrasi 20 ppm. Sedangkan untuk larutan fenol dengan konsentrasi 100 ppm, 200 ppm, dan 300 ppm, di ambil sebanyak 10 mL, 20 mL dan 30 mL. Kemudian ditambahkan HCl 1 N sebanyak 0,5 mL untuk memberikan suasana asam (pH 2), lalu diencerkan dengan aquabides dalam labu 50 mL.

2.2.2. Pembuatan Fasa Membran

Larutan yang digunakan sebagai fasa membran adalah kloroform sebanyak 200 mL untuk konsentrasi fenol 20 ppm dan 65 mL kloroform untuk konsentrasi fenol 100 ppm, 200 ppm, dan 300 ppm yang digunakan sebagai fasa sumber.

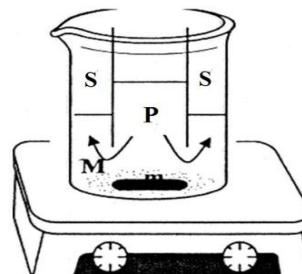
2.2.3. Pembuatan Larutan Fasa Penerima

Ditimbang sebanyak 0,8 gram NaOH (BM = 40 g/mol) dan dilarutkan dengan akuades dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas. Larutan fasa penerima yang diperoleh berupa NaOH dengan konsentrasi 0,2 M.

2.3. Prosedur Kerja

Proses transpor dilakukan dengan menyiapkan beaker gelas 1000 mL (diameter 11,5 cm) dan dimasukkan fasa membran berupa 200 mL kloroform. Dalam larutan fasa membran ini dicelupkan sebuah tabung kaca silindris (diameter 3 cm) dan dipipetkan larutan (25 mL) fasa penerima NaOH 0,2 M. Diluar tabung kaca silindris dipipetkan (250 mL) fasa sumber fenol (volume larutan disesuaikan dengan proses pemekatan). Teknis operasi dilakukan melalui pengadukan dengan memakai magnetik stirer pada kecepatan 250 rpm selama variasi waktu (30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit). Sesuai variasi waktu, fasa penerima dan fasa sumber diambil untuk diukur jumlah konsentrasi fenol yang

terkandung didalamnya dengan Spektrofotometer UV-VIS.



Gambar 1. Model percobaan transpor senyawa fenol melalui teknik membran cair fasa ruah

Transpor untuk pemekatan cara kedua disiapkan beaker gelas 250 mL (diameter 7 cm) dan dimasukkan fasa membran berupa 65 mL kloroform. Dalam larutan fasa membran ini dicelupkan sebuah tabung kaca silindris (diameter 3 cm) dan dipipetkan larutan fasa penerima NaOH 0,2 M (9 mL). Diluar tabung kaca silindris dipipetkan fasa sumber fenol sebanyak 50 mL dengan konsentrasi 100 ppm, 200 ppm, dan 300 ppm sebanyak (50 mL). Teknis operasi dilakukan melalui pengadukan dengan memakai magnetik stirer pada kecepatan 250 rpm selama variasi waktu (2, 4, 6, dan 8 jam). Sesuai variasi waktu, fasa sumber diambil untuk diukur jumlah konsentrasi fenol yang terkandung didalamnya dengan Spektrofotometer UV.

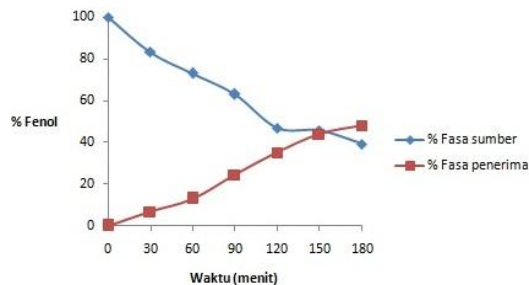
III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Penentuan Kondisi Transpor dan Pemekatan Fenol secara statis

3.1.1. Pengaruh Variasi Waktu Terhadap Transpor dan Pemekatan Fenol

Transpor fenol dilakukan dengan perbandingan antara fasa sumber dengan fasa penerima 10 : 1. Dimana fasa sumber yang digunakan sebanyak 250 mL dan fasa penerima sebanyak 25 mL. Konsentrasi transpor fenol dari fasa sumber ke fasa penerima dimonitor dengan memvariasikan

variabel waktu transpor dari 0 – 3 jam. pH yang digunakan pada transpor ini adalah pH 2 yang merupakan pH optimum terbentuknya molekul PhOH⁶.



Gambar 2. Pengaruh variasi waktu terhadap jumlah persentase fenol di fasa sumber dan fasa penerima konsentrasi 20 ppm

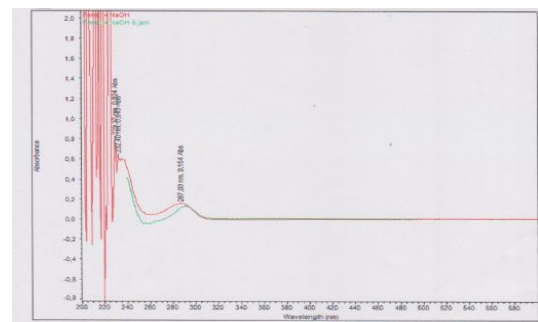
Kondisi percobaan : Fasa sumber 250 mL fenol 20 ppm, pH fasa sumber 2, fasa membran 200 mL kloroform dan fasa penerima 25 mL NaOH 0,2 M, waktu transpor 0-3 jam, kecepatan pengadukan 250 rpm.

Dari gambar 2 dapat dilihat perbandingan antara persentase fenol yang tertinggal di fasa sumber dengan persentase fenol yang masuk ke dalam fasa penerima dengan variasi waktu 0, 30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit. Persentase fenol sisa di fasa sumber 39,27% (volume fasa sumber 250 mL) dan tertranspor 47,99% (volume fasa penerima 25 mL) selama 180 menit. Hasil menunjukkan bahwa, persentase fenol yang tertinggal di fasa sumber mengalami penurunan sedangkan persentase fenol di dalam fasa penerima mengalami kenaikan. Hal ini menunjukkan bahwa fenol telah mengalami transpor dan pemekatan ke fasa penerima. Untuk memperoleh semua fenol agar tertranspor ke fasa penerima dibutuhkan waktu yang cukup lama.

Fenol di dalam fasa penerima tidak stabil atau rusak dalam waktu yang lama yaitu 3 jam, sehingga ketika direaksikan dengan reagen 4-aminoantipirin tidak seluruh fenol di fasa penerima terdeteksi. Dari data ini dapat disimpulkan bahwa metoda 4-aminoantipirin tidak dapat digunakan untuk identifikasi karena fenol yang berkontak dengan NaOH fasa

penerima dalam waktu yang lama tidak menghasilkan senyawa fenolat lagi, tetapi diduga berubah menjadi kuinon terlihat fasa penerima sudah berwarna kuning yang tidak bereaksi dengan 4-aminoantipirin oleh sebab itu dilakukan uji kestabilan fenol dalam larutan NaOH. Oleh karena itu, pada penelitian selanjutnya konsentrasi fenol diukur secara langsung menggunakan spektrofotometer UV-Visibel⁷.

3.1.2. Uji Kestabilan Fenol di dalam NaOH



Gambar 3. Spektrogram serapan fenol dalam larutan NaOH 0,2 M
a. Awal
b. Setelah disimpan selama 5 jam

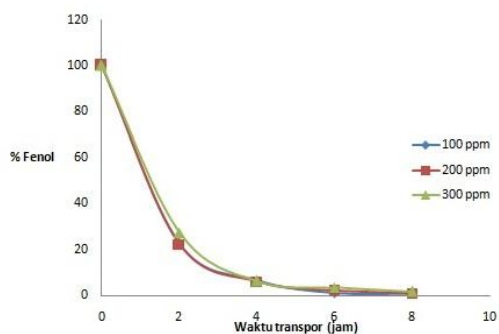
Kondisi percobaan: Campuran 2 mL fenol 20 ppm dengan 5 mL NaOH 0,2 M dengan variasi lama pendiaman 0 dan 5 jam

Fenol akan tertranspor secara kontiniu dari fasa sumber ke fasa membran kemudian masuk ke fasa penerima sebagai natrium fenolat yang tidak stabil dalam waktu yang lama. Dari penelitian optimasi pengaruh lama pengadukan terhadap transpor fenol sebelumnya diperoleh waktu optimum selama 2 jam⁶.

Pada penelitian ini waktu yang dibutuhkan untuk transpor fenol dari fasa sumber ke fasa penerima untuk tujuan pemekatan larutan fenol membutuhkan waktu yang lebih lama dari 2 jam. Dari gambar 3 dapat dilihat 2 mL fenol 20 ppm dan 5 mL NaOH 0,2 M setelah dicampurkan langsung diidentifikasi absorbannya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 287,03 nm dengan absorbansi 0,154. Kemudian campuran

tersebut didiadakan selama 5 jam terukur absorbannya 0,126 dengan panjang gelombang yang sama. Sedangkan fenol di dalam aquabides sebelum dan sesudah pendiaman selama 5 jam absorban yang terukur nilainya tetap sebesar 0,085 pada panjang gelombang 269,43 nm. Campuran fenol dengan NaOH membentuk natrium fenolat yang tidak stabil dalam waktu yang lama. Oleh karena itu pada penelitian selanjutnya hanya absorban di fasa sumber yang dikur sedangkan absorban di fasa penerima tidak diukur.

3.1.3 Perbandingan Pengaruh Variasi Waktu Transpor Terhadap Fenol Konsentrasi 100, 200 dan 300 ppm Fenol dalam Fasa Sumber

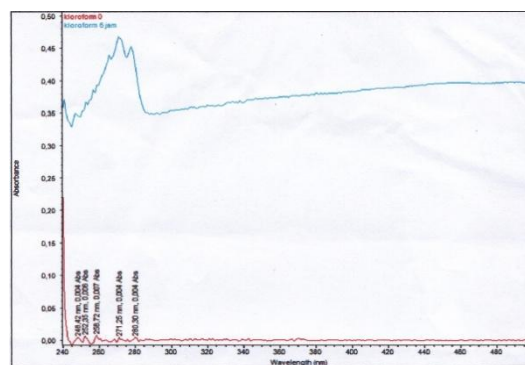


Gambar 4. Perbandingan pengaruh variasi waktu transpor terhadap persentase fenol sisa di fasa sumber untuk konsentrasi fenol awal di fasa sumber 100, 200 dan 300 ppm

Kondisi percobaan : Fasa sumber 50 mL fenol 100,200 dan 300 ppm, pH fasa sumber 2, fasa membran 65 mL kloroform dan fasa penerima 9 mL NaOH 0,2 M, waktu transpor 2 - 8 jam, kecepatan pengadukan 250 rpm.

Dari gambar 4 menunjukkan perbandingan pengaruh variasi waktu transpor terhadap persentase fenol sisa di fasa sumber menunjukkan persentase fenol yang tertinggal di fasa sumber setelah transpor selama 8 jam sebesar 0,89 % untuk fasa sumber 100 ppm, 0,77 % untuk fenol 200 ppm dan 1,66% untuk 300 ppm. Terlihat bahwa persentase fenol yang tertinggal di fasa sumber yang paling besar adalah fenol

konsentrasi 300 ppm. Dari melihat hasil fenol sisa di fasa sumber kecil, belum tentu $\pm 90\%$ tertranspor ke fasa penerima karena didalam fasa membran masih ditemukan fenol. Dari hasil penelitian sebelumnya fenol masih terdapat di fasa membran sekitar $\pm 5\%$. Ini terbukti dari pengukuran keberadaan fenol didalam fasa membran, spektrogram UV dapat dilihat pada gambar 5. Faktor ini disebabkan karena keterbatasan kemampuan kloroform sebagai membran cair yang ditentukan oleh konstanta distribusi fenol dalam dua pelarut yaitu antara air dengan kloroform. Jika hal yang sama juga terjadi dalam proses transpor dan pemekatan dengan metoda membran cair fasa ruah maka jumlah fenol yang sampai ke fasa penerima 90 % dengan faktor pemekatan 9 x dari konsentrasi awal karena perbandingan volume antara fasa sumber dengan penerima 250 mL : 25 mL. Tetapi pada penelitian ini konsentrasi fenol di dalam fasa penerima tidak dapat ditentukan, karena terjadi perubahan warna akibat lamanya waktu proses pemekatan. Fasa penerima yang berwarna kekuningan tersebut bereaksi dengan 4-aminoantipirin membentuk warna yang tidak stabil.



Gambar 5. Spektrogram fenol di dalam kloroform (fasa membran)

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian proses transpor dan pemekatan telah dilakukan terhadap fasa sumber fenol dengan konsntrasi 20, 100, 200 dan 300 ppm melalui teknik membran cair fasa ruah. Persentase fenol yang tertinggal di fasa sumber setelah transpor selama 8 jam

sebesar 0,89 % untuk fasa sumber fenol 100 ppm, 0,77 %, fasa sumber fenol 200 ppm dan 1,66% fasa sumber fenol 300 ppm. Sedangkan untuk fasa sumber fenol 20 ppm persentase fenol sisa di fasa sumber 39,27% dan tertransportasi 47,99% selama waktu transport 3 jam. Hal ini menunjukkan bahwa proses transport dan pemekatan fenol melalui metoda membran cair fasa ruah dengan aliran fasa sumber secara statis berhasil dilakukan.

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada analis Laboratorium Elektro Kimia FMIPA Universitas Andalas yang telah membantu dalam menyelesaikan penelitian ini.

Referensi

1. Mukaromah, A. H. dan Bagus, I., **2000**. Pemanfaatan Reaktor Membran Fotokatalitik dalam Mendegradasi Fenol dengan Katalisis TiO_2 dengan Adanya Ion Logam Fe(III) dan Cu(II). *J. Riset Universitas Muhammadiyah Semarang*.
2. Refinel, Kahar, Z. Rahmayeni dan Mofliarti., **1999**. Optomasi Kestabilan Emulsi Sebagai Membran Cair Untuk Ekstraksi Fenol Dalam Air. *J. Kimia Andalas*, 5(2), 104 - 109.
3. Khopkar, S. M., **1990**. Konsep Dasar Kimia Analitik, *UI Press*, hal. 71-80.
4. Refinel, Rahmayeni, dan Kahar, Z., **2002**. Pengaruh Ion Klorida Dan Nitrat Terhadap Pemisahan Senyawa Fenol Dalam Air Dengan Teknik Membran Emulsi Membran Cair, *J. Kimia Andalas*, 6(2), 77 - 80.
5. Deryandri, **2002**, Optimasi Penggunaan N,N dimetilasetamida Sebagai Pembawa Pada Pemisahan Fenol Dalam Air Dengan Teknik Membran Cair Emulsi, *J. Kimia Universitas Andalas*. Vol. 8 No. Hal 54 - 58.
6. Refinel, Alif, A., dan Setiawan, M. A. **2011**, Optimasi Transport Fenol Melalui Membran Kloroform dalam Teknik Membran Cair Fasa Ruah, *Prosiding Seminar Nasional. Universitas Riau*, hal 393-399.
7. Elvers, B., Hawkins, S., and Schulz, G. Ullmann's., **1995**, *Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fifth, Completely Revised Edition*. Vol A19 : Parkinsonism Treatment to Photoelectricity.

SINTESIS, KARAKTERISASI DAN UJI AKTIFITAS FOTOKATALITIK NANOKOMPOSIT $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$

Dian Degusty, Rahmayeni, Syukri Arief

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas.

*e-mail: rahmayenni83@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

$\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite photocatalyst has been successfully synthesized by coprecipitation/hydrolysis method. The nanocomposites were characterized by Scanning Electron Microscopy-Electron Dispersive X-Ray (SEM-EDX), X-Ray Diffraction (XRD), and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). SEM images show that the $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite (1:0,1) has homogenous surface and particle size. XRD pattern show that the highest intensity of anatase was $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite (1:0,1) with highest calcination temperature, 600°C at $2\theta = 25,26^\circ$. The present of ZnFe_2O_4 prevent transformation of anatase to rutil. ZnFe_2O_4 showed the peaks at $2\theta = 53,9^\circ$ and $62,8^\circ$. Magnetic properties analysis indicated that $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite has soft magnetic property than ZnFe_2O_4 . Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation showed higher activity than ZnFe_2O_4 and TiO_2 synthesized.

Keyword : nanocomposite, $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$, degradation, Rhodamine B

1. Pendahuluan

Pemanfaatan proses fotokatalitik dapat menjadi solusi dalam pemecahan masalah lingkungan seperti pengelolaan limbah cair¹. Diantara beberapa katalis, titanium dioksida (TiO_2) merupakan fotokatalis yang telah diuji aktifitas fotokatalitiknya dalam mendegradasi polutan-polutan organik maupun anorganik dalam air limbah². TiO_2 memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi, stabil, tidak beracun, memiliki efek antimikroba, antikotor, dan lain-lain³.

TiO_2 aktif pada penyinaran sinar UV (λ 200 - 400 nm). Oleh sebab itu TiO_2 tidak efektif dimanfaatkan pada sinar matahari karena kandungan sinar UV dalam matahari kurang dari 5%. Agar TiO_2 dapat dimanfaatkan dalam sinar tampak (matahari) maka daerah penyerapan sinarnya dapat digeser dengan memodifikasi TiO_2 dengan material lainnya. Nocun dan Kwashjy telah melakukan pendopingan vanadium-perak pada TiO_2 lapisan tipis dengan metode sol-gel untuk

memperluas penyerapan ke daerah sinar tampak untuk proses fotokatalitik yang lebih baik².

Cara lain untuk modifikasi titanium dioksida sebagai fotokatalis adalah dengan mendopingnya dengan partikel-partikel magnetik, seperti $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dan Fe_3O_4 . Namun, pendopingan dengan partikel ini kurang berhasil karena partikel yang dihasilkan tidak stabil dan tidak dapat dipisahkan atau digunakan kembali. Maka dari itu untuk menghasilkan fotokatalis yang dapat digunakan kembali dan memiliki kemampuan fotokatalitik yang tinggi, dapat disintesis $\text{TiO}_2\text{-MFe}_2\text{O}_4$. Seperti halnya yang dilakukan Rahmayeni dkk yaitu sintesis $\text{TiO}_2\text{-nikel ferrit}$ ($\text{TiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$) dengan metode kopresipitasi yang menghasilkan fotokatalis yang aktif pada sinar matahari dan memiliki sifat magnet yang kuat⁴. Selain itu, Li dkk juga mendoping TiO_2 dengan CoFe_2O_4 dengan metoda sol gel dan electrospinning⁵. Sifat magnetik yang dimiliki fotokatalis dapat membantu proses pemisahan fotokatalis

tersebut dengan menggunakan magnet. Namun jenis material magnetik dan kestabilannya mempengaruhi sifat magnetik yang akan dihasilkan⁶.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis $\text{TiO}_2\text{-MFe}_2\text{O}_4$ dan uji fotokatalitiknya dilakukan pada sinar matahari dalam degradasi Rodamin B. M yang digunakan dalam pendopingan $\text{TiO}_2\text{-MFe}_2\text{O}_4$ adalah logam Zn. ZnFe_2O_4 telah dikenal karena sifat magnetiknya dan merupakan fotokatalis yang aktif pada penyinaran dengan panjang gelombang lebih kecil dari 652 nm⁷. Sebelumnya telah pernah dilakukan penelitian tentang sintesis $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ dengan metode sol-gel⁸. Namun, $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ yang dihasilkan dengan metode ini tidak halus. Maka dari itu, dalam penelitian ini nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ disintesis dengan metode kopresipitasi/hidrolisis karena metode pengerjaan sederhana dan diharapkan dapat menghasilkan nanokomposit yang murah dan ukuran partikel yang lebih halus.

Nanokomposit yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi dengan beberapa peralatan seperti Scanning Electron Microscope-Electron Dispersive X-Ray (SEM-EDX), X-Ray Diffraction (XRD), dan Vibrating Sample Magnetometer (VSM) yang tujuannya untuk mempelajari morfologi, struktur, ukuran dan sifat magnetik dari nanokomposit tersebut. Selanjutnya dilakukan uji aktivitas fotokatalitik nanokomposit yang dihasilkan terhadap degradasi zat warna Rhodamin B dengan bantuan sinar matahari.

2. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan adalah $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), isopropanol p.a, NH_4OH 25% (Merck), titanium isopropoksida (TIP) 97% (Sigma-Aldrich), NaOH (Merck), Rhodamin B, aquabides, dan aquades.

Peralatan yang digunakan adalah: beberapa peralatan gelas, *hot plate stirrer*, timbangan analitik, cawan penguap, *furnace*, oven, pH

meter, aluminium foil, dan *autoclave*. Instrumen yang digunakan adalah spektrofotometer UV-Vis, XRD (Phillips X'pert Powder, PANalytical) dengan sumber target $\text{CuK}\alpha$, SEM - EDX (Phenom, Pro-X), dan VSM (OXFORD VSM 1.2H).

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Sintesis nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$

Pembuatan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ dilakukan dengan metode kopresipitasi/hidrolisis. Sebanyak 0,404 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 20 mL isopropanol dan 0,131 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 10 mL isopropanol. Larutan Fe nitrat dan M nitrat dicampur dengan perbandingan mol Fe:M = 2:1. Campuran tersebut dipanaskan pada temperatur 65°C dengan proses stirrer yang tetap selama 30 menit. Kemudian, pH campuran dinaikkan menjadi 6,5 dengan penambahan NH_4OH 2M, dilanjutkan dengan penambahan 20 mL akuades dan distirer selama 45 menit. Setelah itu, ditambahkan larutan TIP dalam alkohol dengan perbandingan 1:2. Larutan TIP/alkohol ditambahkan tetes demi tetes ke dalam campuran dan distirer lagi pada suhu 65°C selama 90 menit. Campuran dipanaskan pada temperatur 120°C. Setelah dipanaskan didapatkan campuran logam berbentuk bongkahan-bongkahan lalu digerus sampai halus dan dikalsinasi dengan variasi temperatur kalsinasi 450°C, 500°C, 550°C, 600°C selama 3 jam.

2.2.2. Sintesis nanokomposit ZnFe_2O_4

Pembuatan nanokomposit ZnFe_2O_4 dilakukan dengan metode hidrotermal. Sebanyak 2,6 gram $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan 8,1 gram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 100 ml akuabides. Larutan ini ditambahkan larutan NaOH 2M dan tetap diaduk hingga mencapai pH 12. Hasilnya berupa suspensi dan ditempatkan pada autoclave dan dipanaskan pada suhu 180°C selama 5 jam. Nanokomposit ZnFe_2O_4 yang dihasilkan dicuci dengan akuabides kemudian dikeringkan pada suhu 60°C selama 3 jam.

2.2.3 Uji Aktifitas Fotokatalitik Nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$

Rhodamin B ditimbang sebanyak 0,005 g, dilarutkan dengan akuades dalam labu 1000 mL dan didapatkan konsentrasi larutan 5 ppm. Larutan tersebut diambil 20 mL dan ditambahkan 0,02 g nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-MFe}_2\text{O}_4$. Campuran tersebut kemudian disinari di bawah sinar matahari dengan variasi lama waktu penyinaran 0, 1, 2 dan 3 jam. Setelah dilakukan penyinaran, campuran dipisahkan dari katalis dan diukur serapan larutan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hal yang sama dilakukan untuk nanokomposit ZnFe_2O_4 . Untuk larutan tanpa katalis, 20 mL larutan Rhodamin B 5 ppm disinari dibawah sinar matahari dengan variasi lama penyinaran 0, 1, 2 dan 3 jam lalu diukur serapan larutan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui banyaknya Rhodamin B yang terdegradasi.

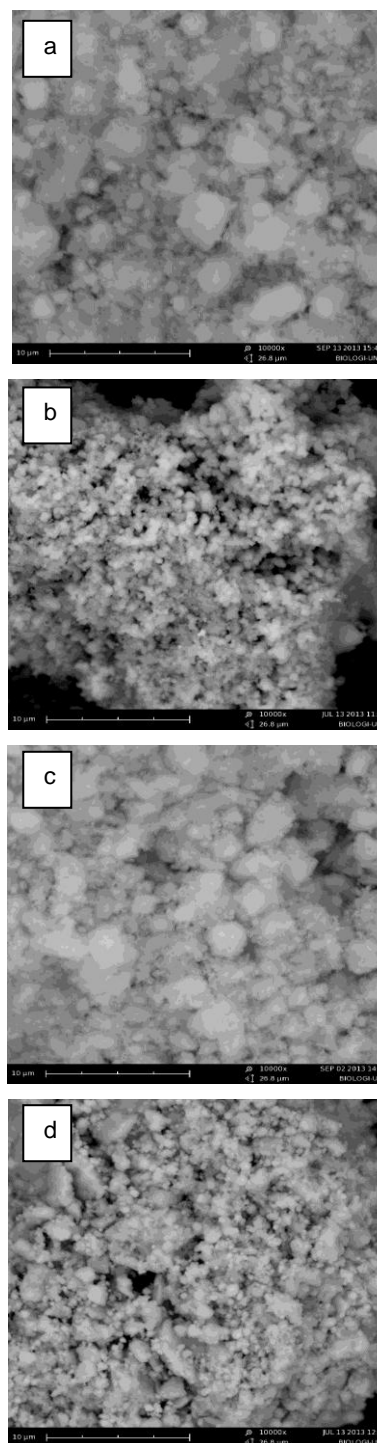
3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Analisis SEM-EDX

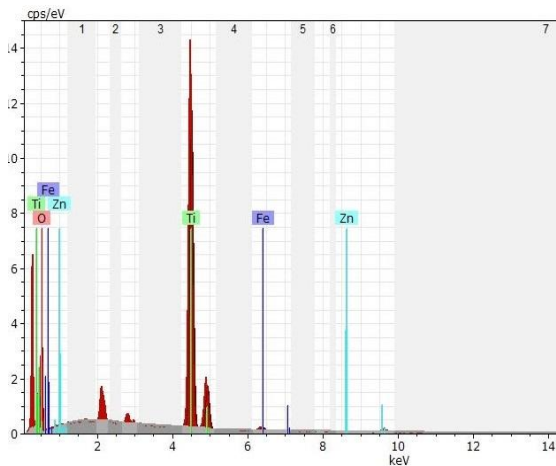
Morfologi permukaan nanokomposit yang dihasilkan diamati dari foto SEM dan unsur yang terkandung dalam nanokomposit diketahui dari hasil analisis EDX.

Permukaan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 berbentuk butir-butir halus dan memiliki banyak pori jika dibandingkan dengan naokomposit lainnya. Permukaan yang halus ini memberikan pengaruh baik terhadap aktifitas fotokatalitik nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$. Ukuran partikel nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ dengan variasi konsentrasi 1:0,01, 1:0,1, dan 1:0,3 memiliki kisaran 0,8-2,7 μm , 0,3-0,9 μm , dan 0,9-2,3 μm . Sedangkan ukuran partikel ZnFe_2O_4 yaitu 0,5-1 μm .

Komposisi unsur-unsur penyusun nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ dianalisa dengan EDX (gambar 2). Ada 4 unsur yang ditemukan dalam nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$, yaitu Ti, Zn, Fe, dan O dengan komposisi berturut-turut 46,79%, 0,64%, 0,99%, dan 51,58%.



Gambar 1. Foto SEM a. $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,01, b. $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1, c. $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,3, d. ZnFe_2O_4 .

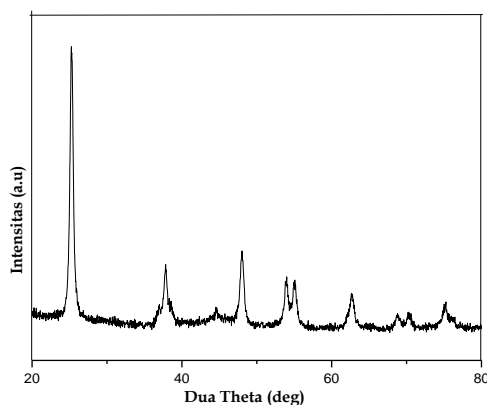


Gambar 2. Analisis EDX dari nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ (1:0.1) suhu kalsinasi 550°C

3.2 Analisis XRD

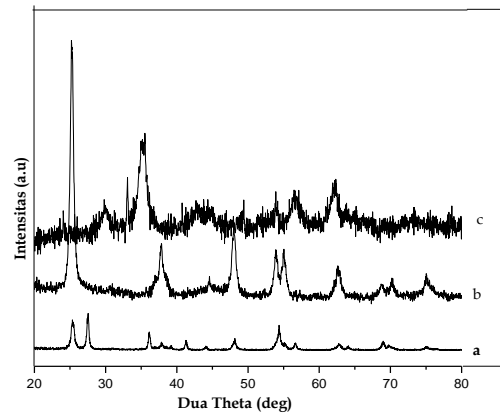
Analisis XRD dilakukan untuk mengetahui susunan atom dalam suatu material kristalin sehingga diketahui struktur, dan ukuran kristalnya.

Pola XRD nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 (gambar 3) memperlihatkan puncak-puncak yang terbentuk menunjukkan TiO_2 anatase, yaitu pada $2\theta = 25,2^\circ, 37,8^\circ, 44,6^\circ, 48,0^\circ, 53,9^\circ,$ dan $62,8^\circ$ yang sesuai dengan JCPDS no. 01-072-7058. Adanya TiO_2 anatase ini memberikan pengaruh baik terhadap aktifitas fotokatalitik nanokomposit yang dihasilkan. Puncak oksida logam ZnFe_2O_4 ditunjukkan pada $2\theta = 53,8^\circ$ dan $62,7^\circ$ sesuai dengan JCPDS no. 00-001-1109.



Gambar 3. Pola XRD nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0.1. Suhu kalsinasi 550°C

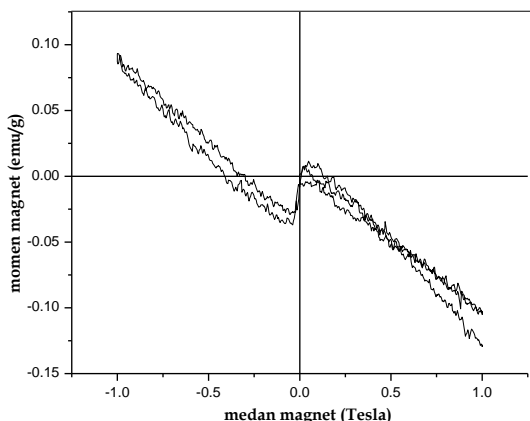
Keberadaan oksida logam ZnFe_2O_4 bisa menahan pembentukan TiO_2 rutil jika disintesis pada suhu tinggi (gambar 4). Pola XRD TiO_2 hasil sintesis pada suhu 500°C (gambar 4a) menunjukkan adanya rutil pada $2\theta = 27,9^\circ, 41,4^\circ, 44,9^\circ, 54,6^\circ, 69,8^\circ$ sesuai dengan JCPDS no. 01-082-0514 dan anatase pada $2\theta = 25,3^\circ, 36,9^\circ, 37,8^\circ, 48,0^\circ, 53,9^\circ, 68,7^\circ,$ dan $75,0^\circ$ sesuai dengan JCPDS no. 01-072-7058. Puncak-puncak TiO_2 yang muncul pada pola b adalah anatase dengan intensitas tertinggi pada $2\theta = 25,3^\circ$. Puncak ZnFe_2O_4 yang ditunjukkan adalah pada $2\theta = 53,9^\circ$ dan $62,7^\circ$ sesuai dengan JCPDS no. 00-001-1109.



Gambar 4. Pola XRD a. TiO_2 hasil sintesis 500°C , b. nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,3, c. ZnFe_2O_4

3.3 Analisis VSM

Sifat magnet nanokomposit yang dihasilkan bisa diketahui dari analisis VSM.

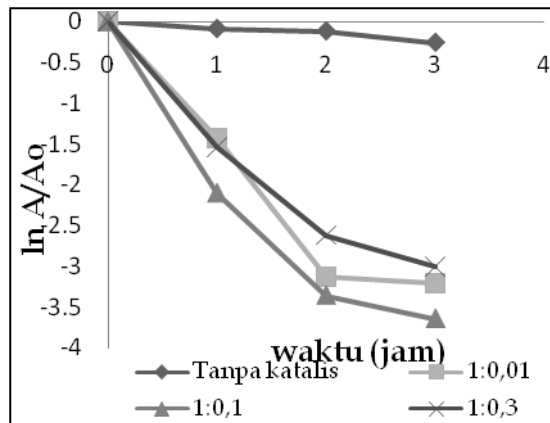


Gambar 5. Analisis VSM nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 suhu kalsinasi 550°C . Nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ memiliki sifat magnet yang lemah (*soft magnetic*). Nilai kejenuhan magnetiknya kecil dari nol. Hal ini disebabkan karena konsentrasi partikel magnetik ZnFe_2O_4 yang terkandung didalam nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ sangat sedikit.

3.4 Uji Aktifitas Fotokatalitik

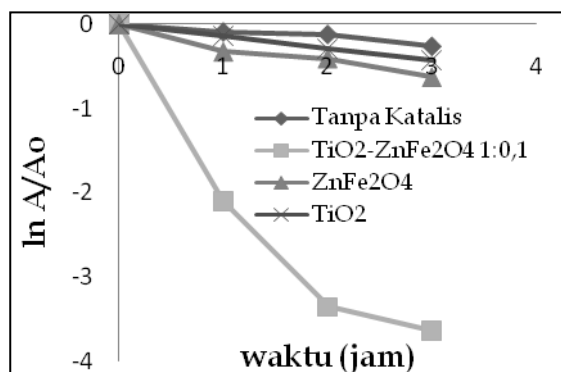
Uji aktifitas fotokatalitik nanokomposit yang dihasilkan dilakukan terhadap degradasi Rodamin B dengan bantuan sinar matahari pada lama penyinaran 1, 2, dan 3 jam.

Gambar 6 memperlihatkan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 suhu kalsinasi 550°C memberikan aktifitas fotokatalitik terbaik terhadap degradasi Rodamin B dengan bantuan sinar matahari jika dibandingkan dengan dua konsentrasi lainnya. Nilai $\ln(A/A_0)$ nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,01, 1:0,1, dan 1:0,3 pada lama penyinaran 3 jam adalah -3,214, -3,644, dan -3,0070. Aktifitas fotokatalitik ini didukung oleh analisis SEM, yang mana morfologi permukaan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 memiliki permukaan yang halus dan berpori banyak.



Gambar 6. Grafik nilai $\ln(A/A_0)$ degradasi rodamin B oleh nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ suhu kalsinasi 550°C dengan variasi konsentrasi (1:0,01, 1:0,1, 1:0,3)

Aktifitas fotokatalitik TiO_2 yang telah didoping dengan oksida logam ZnFe_2O_4 ini juga sangat baik jika dibandingkan dengan TiO_2 hasil sintesis dan ZnFe_2O_4 saja (gambar 7). Keberadaan oksida logam ZnFe_2O_4 dapat menggeser daerah penyerapan TiO_2 ke daerah sinar tampak, selain itu juga dapat menahan pertumbuhan TiO_2 rutil. Maka dari itu, nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ aktif pada sinar matahari.



Gambar 7. Grafik nilai $\ln(A/A_0)$ degradasi rodamin B [a] $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ (1:0,1) dengan suhu kalsinasi 550°C , [b] ZnFe_2O_4 dan [c] TiO_2 hasil sintesis

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa penambahan oksida logam terhadap nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ yang dihasilkan menyebabkan nanokomposit ini aktif pada sinar tampak (matahari). Uji aktifitas fotokatalitik menunjukkan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 suhu kalsinasi 550°C memberikan aktifitas yang baik.

5. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui PKMP, analis laboratorium jurusan kimia Universitas Andalas, dan semua pihak yang telah membantu penelitian ini.

Referensi

1. Fatimah, Is., **2012**, Composite of $\text{TiO}_2\text{-montmorillonite}$ from Indonesia and Its photocatalytic Properties in Methylene Blue and E.coli Reduction, *J. Mater. Environ. Sci*, Vol. 3, No. 5, pp. 983-992
2. Nocun, M., S. Kwashjy., **2012**, Preparation and Photocatalytic Activity of Vanadium/Silver doped TiO_2 thin films obtained by sol-gel method, *Optica applicata*, Vol.XLII, No.2
3. Abdullah, M., Khairurrijal, dan Hernawan, M., **2009**, Pendekatan Baru Penjernihan Air Limbah: Berbasis Nanomaterial dan Zero Energy, *Berita Penelitian ITB*.
4. Rahmayeni, Syukri, A., Yeni, S., Rianda, R., and Zulhadjri, **2012**, Synthesis of Magnetic Nanoparticles of $\text{TiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$: Characterization and Photocatalytic Activity On Degradation of Rhodmine B, *Indo. J. Chem*, Vol. 12, No. 3, pp. 229 - 234
5. Ju Li, C., Jiao, N.W., Bin, W., Jian, R.G., Zhang, L., **2012**, A Novel Magnetically Separable $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanofiber with High Photocatalytic Activity under UV-Vis Light, *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, pp. 333-337
6. Taufiq, A., Triwikantoro, Suminar P., dan Darminto, **2008**, Sintesis Partikel Nano $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ Berbasis Pasir Besi dan Karakterisasi Struktur serta Kemagnetannya, *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, Vol. 1, No.2. ISSN 1979-0880
7. Meng, W., Feng, L., David, G.E., and Xue. D., **2004**, Photocatalytic activity of highly porous zinc ferrite prepared from a zinciron(III)-sulfate layered double hydroxide precursor, *Journal of Porous Materials*, Vol. 11, No. 2, pp. 97-105
8. Zhang, B., Jinlong, Z., and Feng, C., **2008**, Preparation and characterization of magnetic $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ photocatalysts by a sol-gel method, *Res. Chem. Intermed.*, Vol. 34, No. 4, pp. 375-380

OPTIMASI PENENTUAN Ni(II) DAN Co(II) SECARA SIMULTAN DENGAN VOLTAMMETRI STRIPING ADSORPTIF (AdSV)

Agustiva^a, Deswati^b, Hamzar Suyani^b

^aLaboratorium Analisa terapan

^bLaboratorium instrumen, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: agustiva@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Research on optimization of the determination of Ni(II) and Co(II) simultaneously with adsorptive stripping voltammetry have been done. This study aims to determine the optimum conditions of determination heavy metal Ni(II) and Co(II) simultaneously with include some of the parameters are: calcon concentration, pH, accumulation potential, and accumulation time. It also determined the relative standard deviation (SDR) and the recovery value. From these results of measurement results obtained under optimum conditions: calcon concentration 0.6 mM, pH 7, accumulation potential -0.3 V, and accumulation time 120 s. Relative standard deviation values (SDR) obtained from this method is 1.43% for Ni(II) and 1.39% for Co(II) for eight replicates (n=8) measurements of standard solution 50 µg/L Ni(II) and 10 µg/L Co(II). This method has been applied directly for samples of Water Tap, river water Batu Busuk and sea water Bungus Padang. The metal content of Ni(II) and Co(II) respectively are: 1.19 µg/L, 0.51 µg/L and 2.50 µg/L for Ni(II); 110 µg/L, 131 µg/L and 146 µg/L for Co(II). Recovery value that has been obtained were 90.12 % for Ni(II) and 93.62 % for Co(II). Based on the AOAC method, it can be concluded that this method has good precision and accuracy.

Keywords: *Nikel, Cobal, Simultant, Adsorptif Stripping Voltammetry*

I. Pendahuluan

Logam berat yang mencemari lingkungan, sebagian besar disebarkan melalui jalur air. Proses ini akan lebih cepat memasuki tubuh manusia melalui rantai makanan. Apabila suatu logam terakumulasi pada jaringan hewan dan tumbuhan yang kemudian dikonsumsi manusia tentunya manusia sebagai rantai makanan tertinggi pada piramida makanan, maka dalam tubuhnya akan terakumulasi logam berat tersebut. Peristiwa ini biasanya dinamakan pembesaran biologi¹.

Pencemaran logam pada dasarnya tidak berdiri sendiri, namun dapat terbawa oleh air, tanah dan udara. Apabila semua komponen tersebut telah tercemar oleh

senyawa anorganik, maka di dalamnya kemungkinan dapat mengandung berbagai logam berat seperti Cr, Zn, Pb, Cd, Fe, Ni dan sebagainya¹.

Kadar ion logam dalam air laut sekitar 10^{-5} sampai 10^{-2} mg/L, sementara matriks sampel cukup tinggi. Untuk itu diperlukan suatu metoda yang sangat sensitif untuk mendeteksi keberadaan logam tersebut secara serentak².

Untuk menentukan logam berat seperti Ni dan Co dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai metoda, seperti Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)³, ICP⁴, dan FAAS⁵. Metoda ini dapat menentukan kadar logam yang sangat kompleks secara cepat, sensitif, dan sangat

spesifik untuk unsur-unsur yang ditentukan⁶. Tetapi metoda ini harus dilakukan proses ekstraksi pelarut terlebih dahulu dengan menggunakan banyak pelarut dan matrik yang tinggi pada sampel air laut akan mengganggu proses pengatoman. Oleh karena itu, diperlukan metoda alternatif yang dapat mengatasi masalah tersebut. Voltametri stripping adsorptif dipilih sebagai alternatif metode analisis karena memiliki sensitivitas tinggi, selektif, dapat menentukan spesi dari ion logam yang diinginkan, limit deteksi rendah pada skala $\mu\text{g/L}$, dapat mengukur logam secara simultan, penggunaannya mudah dan preparasi sampel yang mudah⁷. Disamping itu, dengan metoda ini dimungkinkan mempelajari spesi kimia dari logam berat⁸, yang tidak bisa dilakukan dengan metoda lain, Metoda ini bisa dilakukan untuk penentuan secara simultan Cu dan Pb dalam air laut dengan menggunakan kalkon sebagai pengompleks⁹. Pada voltametri stripping adsorptif, tahap prekonsentrasinya membutuhkan waktu yang lebih singkat, umumnya kurang dari 1 menit^{10,11}.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan adalah sebagai berikut, sampel air Kran, air sungai Batu Busuk, Air Laut Bungus Padang, Gas Nitrogen, Asam nitrat (HNO_3) 96% (Merck), Asam asetat (CH_3COOH) (Merck), Asam klorida (HCl) 30% (Merck), amonium asetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_3$), Amonium hidroksida (NH_4OH), aquabides, kalkon, metanol, kobal(II)klorida heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel(II)klorida heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Fluka).

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Metrohm 797 Computrace dengan elektroda kerja HMDE, elektroda pembanding berupa Ag/ AgCl/ KCl 3M, dan elektroda Pt sebagai elektroda pendukung; pH meter Griffin model 80, Griffin & George Loughborough, Inggris; dan neraca analitis Mettler AE 200, Toledo

OH-USA; serta peralatan gelas yang biasa digunakan laboratorium.

2.2. Prosedur penelitian

Pembuatan Larutan KCl 3 M

Ditimbang KCl sebanyak 22,37 g dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

Pembuatan Larutan KCl 0,1 M

Diambil KCl 3 M sebanyak 3,3 mL dan dilarutkan dengan akuades dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

Pembuatan Larutan Induk $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1000 mg/L

Ditimbang $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,4037 g dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

Pembuatan Larutan Induk $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1000 mg/L

Ditimbang $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,4049 g dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

Pembuatan Larutan Standar Campuran Co dan Ni

Larutan standar campuran Ni dan Co masing-masing 50 mg/L dan 10 mg/L dibuat dengan mencampurkan 5 mL larutan induk Ni 1000 mg/L dan 1 mL larutan induk Co 1000 mg/L diencerkan dalam labu 100 mL dengan akuabides sampai tanda batas. Kemudian dibuat larutan standar campuran 5 mg/L Ni dan 1 mg/L Co dengan melarutkan 10 mL larutan standar campuran 50 mg/L Ni dan 10 mg/L Co dengan akuabides dengan labu ukur 100 mL. Dari larutan standar campuran 5 mg/L Ni dan 1 mg/L Co, dibuat larutan standar campuran 500 $\mu\text{g/L}$ Ni dan 100 $\mu\text{g/L}$ Co dengan melarutkan 10 mL larutan standar campuran 5 $\mu\text{g/L}$ Ni dan 1 mg/L Co dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL. Kemudian dibuat larutan standar campuran 50 $\mu\text{g/L}$ Ni dan 10 $\mu\text{g/L}$ Co dengan melarutkan 10 mL larutan standar campuran 500 $\mu\text{g/L}$ Ni dan 100 $\mu\text{g/L}$ Co dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

Pembuatan Larutan Kalkon 1 mM

Ditimbang kalkon sebanyak 0,0042 g dan dilarutkan dengan metanol dalam labu 100 mL sampai tanda batas.

Pembuatan Variasi Konsentrasi Larutan Kalkon

Larutan standar kalkon dibuat dengan mengencerkan larutan induk 1 mM pengenceran dari larutan kalkon 1 mM untuk (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9) mM dilarutkan dengan akuabides dalam labu 10 mL sampai tanda batas.

Pembuatan Buffer Asetat

- a) A : larutan asam asetat 0,2 M (dibuat dari 2,92 mL asam asetat 17,14 M dalam labu 250 mL)¹².
- b) B : larutan amonium asetat 0,2 M (3,8540 g amonium asetat dilarutkan dalam labu 250 mL)¹².
 x mL A + y mL B, dilarutkan sampai volume total 25 mL.

Tabel 1. Perbandingan volume asam asetat dan amonium asetat¹².

X	y	pH
24,5	0,5	3
21	4	4
9	16	5
1,5	23,5	6

Pembuatan Buffer Amoniak

- c) A : larutan amoniak 0,2 M (dibuat dari 3,8 mL amoniak 13,26 M dilarutkan dalam labu 250 mL)¹².
- d) B : larutan amonium asetat 0,2 M (3,8540 g amonium asetat dilarutkan dalam 250 mL akuabides)¹².
 x mL A + y mL B, dilarutkan sampai volume total 25 mL

Tabel 2. Perbandingan volume amoniak dan amonium asetat

x	y	pH
0,2	24,8	7
1,5	23,5	8
9	16	9

Prosedur Kerja

Disiapkan larutan campuran Ni(II) dan Co(II) masing-masing 50 µg/L Ni dan 10 µg/L Co, larutan buffer, larutan pengomplek, dan larutan elektrolit pendukung. Pada alat diatur waktu akumulasi, potensial akumulasi, dan potensial scan. Kemudian dilakukan pengukuran, sehingga didapat voltamogram Ni(II) dan Co(II) pada potensial scan yang telah diatur.

Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Konsentrasi Kalkon

Dimasukkan 10 mL larutan standar campuran Ni(II) 50 µg/L dan Co 10 µg/L ke dalam vessel dan ditambahkan 0,2 mL buffer amonium asetat pH 6. Kemudian ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dan 0,2 mL konsentrasi larutan kalkon 0,1 mM. Dilakukan pengukuran larutan dengan potensial akumulasi -0,5 V dan waktu akumulasi 80 s. Pada kondisi pengukuran yang sama, dilakukan pengukuran untuk konsentrasi larutan kalkon 0,2 mM; 0,3 mM; 0,4 mM; 0,5 mM; 0,6 mM; 0,7 mM; 0,8 mM dan 0,9 mM. Selanjutnya dialurkan kurva antara konsentrasi kalkon Vs *Peak current* (Ip). Kemudian didapatkan konsentrasi kalkon optimum.

Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi pH Larutan

Dimasukkan 10 mL larutan standar campuran Ni(II) 50 µg/L dan Co 10 µg/L ke dalam vessel dan ditambahkan 0,2 mL buffer amonium asetat pH 3. Kemudian ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dan 0,2 mL larutan kalkon dengan konsentrasi optimum. Dilakukan pengukuran larutan dengan potensial akumulasi -0,5 V dan waktu akumulasi 80 s. Pada kondisi pengukuran yang sama, dilakukan pengukuran untuk pH larutan 4 sampai 9. Selanjutnya dialurkan kurva antara pH larutan Vs *Peak current* (Ip). Kemudian didapatkan pH larutan optimum.

Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Potensial Akumulasi

Dimasukkan 10 mL larutan standar campuran Ni(II) 50 µg/L dan Co 10 µg/L ke

dalam vessel dan ditambahkan 0,2 mL buffer amonium asetat pH 6. Kemudian ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dan 0,2 mL larutan kalkon konsentrasi optimum. Dilakukan pengukuran larutan dengan potensial akumulasi -0,1 V dan waktu akumulasi 80 s. Pada kondisi pengukuran yang sama, dilakukan pengukuran untuk potensial -0,2 V sampai -0,9 V. Selanjutnya dialurkan kurva antara potensial akumulasi Vs *Peak current* (Ip). Kemudian didapatkan potensial akumulasi optimum.

Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Waktu Akumulasi

Dimasukkan 10 mL larutan standar campuran Ni(II) 50 µg/L dan Co 10 µg/L ke dalam vessel dan ditambahkan 0,2 mL buffer amonium asetat pH 6. Kemudian ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dan 0,2 mL larutan kalkon konsentrasi optimum. Dilakukan pengukuran larutan dengan potensial akumulasi optimum dan waktu akumulasi 20 s. Pada kondisi pengukuran yang sama, dilakukan pengukuran untuk waktu 30 s sampai 140 s. Selanjutnya dialurkan kurva antara waktu akumulasi Vs *Peak current* (Ip). Kemudian didapatkan waktu akumulasi optimum.

Penentuan Standar Deviasi Relatif

Dimasukkan 10 mL larutan standar campuran Ni(II) 50 µg/L dan Co 10 µg/L ke dalam vessel dan ditambahkan 0,2 mL buffer amonium asetat pH optimum. Kemudian ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dan 0,2 mL kalkon optimum. Dilakukan pengukuran dengan potensial dan waktu akumulasi optimum. Dilakukan pengulangan sebanyak kali (n=8). Kemudian ditentukan nilai standar deviasi relatif dengan menggunakan rumus:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$SDR = \frac{S}{x} \times 100 \%$$

Keterangan :

S = Standar deviasi/ simpangan baku

\bar{x} = nilai rata-rata

Analisis Sampel

Dimasukkan 10 mL larutan sampel ke dalam vessel voltammeter. Kemudian dilakukan pengukuran dengan menggunakan potensial akumulasi optimum, waktu akumulasi optimum, konsentrasi kalkon optimum, dan pH larutan optimum yang didapatkan pada keempat prosedur diatas. Kemudian dilakukan pengukuran dengan menggunakan metoda standar adisi untuk mendapatkan konsentrasi Ni(II) dan Co(II) dalam sampel

Penentuan Perolehan Kembali

Penentuan perolehan kembali dilakukan dengan menggunakan sampel yang diukur. Persen perolehan kembali diperoleh dari perbandingan konsentrasi sampel yang diperoleh dari pengukuran dengan sejumlah konsentrasi standar dan sampel. % perolehan kembali dihitung dengan rumus:¹³

$$\% \text{ perolehan kembali} = B / (A+C) \times 100\%$$

Keterangan :

B = Konsentrasi sampel yang diperoleh

A = Konsentrasi sampel

C = Konsentrasi standar ditambahkan

III. Hasil dan Pembahasan

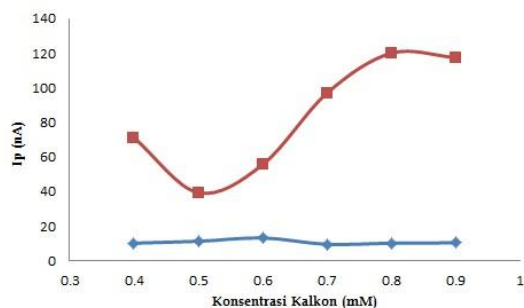
Kondisi Optimum Pengukuran

Pada penelitian ini dilakukan penentuan Ni(II) dan Co(II) secara simultan dengan Voltametri Striping Adsorptif (AdSV). Penentuan kondisi optimum telah dilakukan terhadap empat parameter yaitu variasi konsentrasi kalkon, variasi pH, variasipotensial akumulasi, dan waktu akumulasi.

Variasi Konsentrasi Kalkon

Dalam penelitian ini dilakukan penentuan hubungan antara konsentrasi kalkon dengan arus puncak terhadap larutan standar Ni(II) 50 µg/L dan Co(II) 10 µg/L dengan potensial akumulasi -0,5 Volt, waktu akumulasi 80 detik dan pH 6. Adapun

variasi konsentrasi kalkon antara lain : 0,4 mM, 0,5 mM, 0,6 mM, 0,7 mM, 0,8 mM, 0,9 mM.. Hasil dapat dilihat pada Gambar 1 :

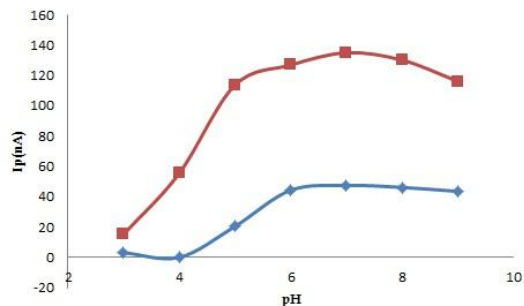


Gambar 1. Kurva hubungan konsentrasi kalkon (mM) Vs arus puncak (nA). Kondisi pengukuran: larutan standar Ni(II) 50 µg/L (—◆—); larutan standar Co(II) 10 µg/L (—■—); KCl 0,1 M; pH 6; potensial akumulasi -0,5 V; waktu akumulasi 80 detik.

Dari Gambar 1 terlihat bahwa, awalnya arus puncak mengalami penurunan lalu meningkat dengan bertambahnya konsentrasi kalkon di bawah 0,8 mM untuk Co(II). Ini terjadi karena masih terdapat ion Co^{2+} yang belum membentuk senyawa kompleks dengan kalkon. Pada konsentrasi kalkon di atas 0,8 mM terjadi penurunan arus puncak. Hal ini disebabkan karena terjadinya kompetisi antar ligan untuk teradsorpsi pada permukaan elektroda dan membentuk kompleks dengan ion logam. Sedangkan untuk logam Ni(II) terjadi peningkatan arus dari konsentrasi kalkon 0,4 mM - 0,6 mM, ini menunjukkan pembentukan kompleks Ni(II) dengan kalkon semakin meningkat. Pada konsentrasi kalkon di atas 0,6 mM terjadi penurunan arus puncak, kemungkinan terjadi kompetisi antar pengompleks sebagai ligan dalam berikatan dengan ion logam sehingga arus menurun. Untuk itu konsentrasi kalkon 0,6 mM dipilih sebagai kondisi optimum dengan alasan pada konsentrasi kalkon 0,6 mM terjadinya arus kompromi kompleks logam Ni dan Co.

Variasi pH

Pada penelitian ini ditentukan kondisi optimum pH larutan Ni(II) dan Co(II) yang konsentrasinya 50 µg/L dan 10 µg/L. pH berperan dalam meningkatkan jumlah senyawa kompleks atau ion asosiasi yang terbentuk pada proses adsorpsi pada elektroda HMDE dan mempengaruhi kestabilannya.



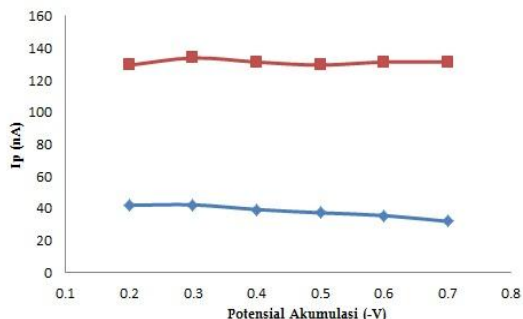
Gambar 2. Kurva hubungan pH larutan Vs arus puncak (nA). Kondisi pengukuran: larutan standar Ni(II) 50 µg/L (—◆—); larutan standar Co(II) 10 µg/L (—■—); potensial akumulasi -0,5 V; waktu akumulasi 80 detik; konsentrasi kalkon optimum 0,6 mM.

Dari Gambar 2 terlihat pengaruh pH terhadap arus puncak (I_p) pada analisa Ni(II) dan Co(II) didapatkan kondisi optimum pada pH 7. Pada pH 7 ini terbentuk kompleks yang stabil antara ion Ni^{2+} dan Co^{2+} dengan kalkon dan membentuk asosiasi ion dalam jumlah yang banyak sehingga dapat meningkatkan arus puncak. Pada pH yang lebih kecil dari 7 arus puncak rendah karena masih terdapat kelebihan proton yang dapat berkompetisi dengan ion Ni^{2+} dan Co^{2+} membentuk kompleks lain. Sebaliknya, pada pH yang lebih besar dari pH 7 terjadi penurunan nilai arus puncak akibat adanya ion H^+ , serta ion OH^- sehingga menyebabkan ion logam membentuk hidroksidanya sehingga arus yang terukur akan menurun¹⁴. Untuk itu pH 7 dipilih sebagai kondisi optimum dalam analisa selanjutnya.

Variasi Potensial Akumulasi

Dalam penelitian ini dilakukan penentuan hubungan antara potensial akumulasi dan

arus puncak yang diuji pada rentang -0,2 V sampai dengan -0,7 V. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 3.

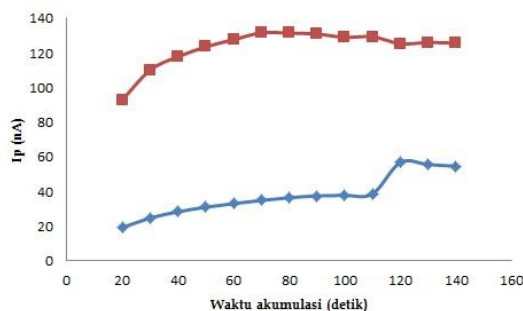


Gambar 3. Kurva hubungan potensial akumulasi (-V) Vs arus puncak (nA). Kondisi pengukuran: larutan standar Ni(II) 50 µg/L (—◆—); larutan standar Co(II) 10 µg/L (—■—); KCl 0,1 M; kalkon 0,6 mM; pH 7; waktu akumulasi 80 detik.

Potensial akumulasi adalah potensial pada saat analit terdeposisi pada elektroda kerja. Pada gambar 3 dapat dilihat bahwa pada setiap variasi potensial akumulasi yang diuji, memberikan nilai arus puncak yang berbeda. Pada potensial akumulasi -0,2V sampai -0,3V kurva naik secara signifikan, hal ini menyatakan terjadi proses deposisi kompleks analit pada permukaan elektroda kerja yang belum mencapai maksimum. Pada rentang potensial -0,3 sampai -0,7 V kurva turun, Hal ini disebabkan karena terjadi proses reduksi kompleks analit selama proses deposisi berlangsung, sehingga arus puncak yang didapatkan pada saat pengukuran menjadi menurun. Jadi terjadi proses deposisi kompleks analit pada permukaan elektroda kerja yang mencapai maksimum di -0,3 V. Potensial akumulasi -0,3 V digunakan pada penentuan selanjutnya.

Variasi Waktu Akumulasi

Penelitian selanjutnya dilakukan penentuan kondisi optimum waktu akumulasi. Waktu akumulasi yang diberikan pada penelitian ini dimulai dari 20 detik sampai 140 detik. Hasil yang telah didapat dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Kurva hubungan waktu akumulasi (s) Vs arus puncak (nA).Kondisi pengukuran: larutan standar Ni(II) 50 µg/L (—◆—); larutan standar Co(II) 10 µg/L (—■—); KCl 0,1 M; kalkon 0,6 mM; pH 7; potensial akumulasi optimum -0.3 V.

Waktu akumulasi adalah waktu yang dibutuhkan oleh analit untuk melakukan deposisi ke elektroda kerja. Pada kurva di atas dapat dilihat bahwa arus puncak meningkat mulai dari 20 detik sampai 120 detik. Secara teori, semakin lama waktu deposisi maka akan semakin banyak analit yang terdeposisi pada elektroda kerja dan arus puncak yang dihasilkan akan besar pada saat terjadi striping. Tetapi pada penelitian, arus puncak menurun pada waktu 130 detik. Hal ini terjadi karena adanya kejenuhan pada elektroda kerja sehingga pada saat proses deposisi berlangsung, kompleks analit akan sulit untuk tereduksi yang mengakibatkan arus puncak yang dihasilkan kecil. Pada waktu akumulasi 120 detik, semua analit telah terdeposisi sempurna sehingga menghasilkan arus puncak yang tinggi. Dengan demikian waktu akumulasi 120 detik yang dipilih sebagai waktu akumulasi optimum dan dapat dipakai untuk penelitian selanjutnya.

Analisis Validasi

Standar Deviasi Relatif (SDR)

Pada tahap selanjutnya dilakukan pengukuran Standar Deviasi Relatif (SDR). SDR dilakukan untuk menentukan ketelitian suatu metoda pada kondisi yang sama dengan jarak waktu yang tidak terlalu

berbeda. Pengukuran SDR dilakukan 8 kali pengulangan, dimana konsentrasi logam Ni(II) adalah 50 µg/L dan konsentrasi logam Co(II) adalah 10 µg/L. Kondisi pengukuran yang digunakan adalah kondisi optimum yang telah didapat sebelumnya, yaitu: potensial akumulasi optimum -0,3 V, waktu akumulasi optimum 120 detik, konsentrasi kalkon optimum 0,6 mM, dan pH optimum larutan yaitu 7. Hasil yang telah didapat dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil pengukuran larutan standar Ni(II) 50 µg/L dan Co(II) 10 µg/L

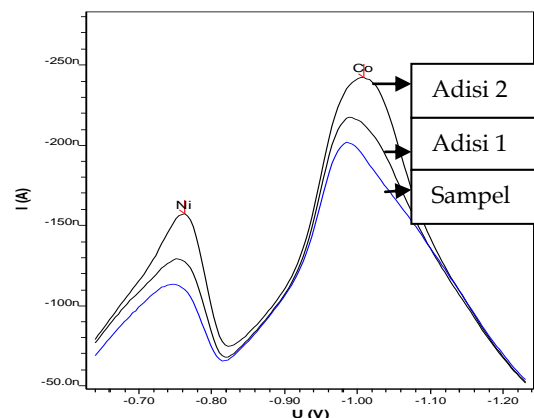
Pengulangan	Arus Puncak (nA) Ni(II)	Arus Puncak (nA) Co(II)
1	54,06	118,34
2	53,55	120,11
3	53,59	120,00
4	52,36	116,45
5	53,13	117,99
6	52,89	118,42
7	52,33	118,17
8	51,82	115,18
Rata-rata	52,966	118,082
Standar Deviasi	0,76	1,65
SDR	1,43%	1,39%

Pada Tabel 3, nilai rata-rata untuk logam Ni(II) dan Co(II) masing-masing adalah 52,966 nA dan 118,082 nA. Standar Deviasi Relatif (SDR) dari masing-masing logam adalah 1,43 % untuk Ni(II) dan 1,39 % untuk Co(II). Metoda yang digunakan dalam penelitian dapat dikatakan memiliki ketelitian yang cukup tinggi karena menurut metoda *Association of Official Analytical Chemist (AOAC)*, nilai SDR untuk konsentrasi larutan standar 10 µg/L adalah kecil dari 15 %¹⁵.

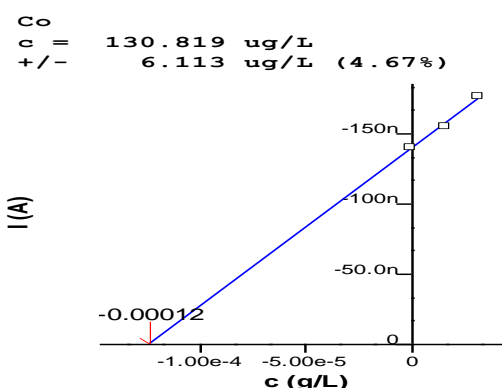
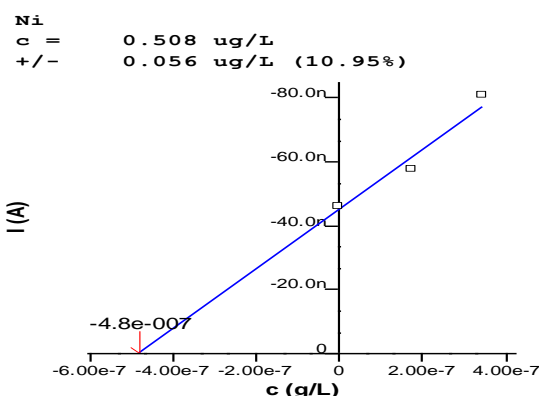
Aplikasi pada sampel

Metode ini diaplikasikan pada sampel untuk penentuan Ni(II) dan Co(II) secara langsung dalam air kran, sungai Batu Busuk, air laut Bungus Padang. Pengukuran sampel dilakukan dengan standar adisi

dengan menggunakan kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya.



Gambar 5. Voltamogram dari sampel air sungai Batu Busuk dengan dua kali adisi standar Ni 10 µg/L dan Co 1 mg/L dengan kondisi pengukuran: Kalkon 0,6 mM, pH 7, potensial akumulasi -0,3 V, waktu akumulasi 120 detik.



Gambar 6. Kurva konsentrasi Ni(II) dan Co(II) yang terkandung dalam air sungai Batu Busuk Padang.

Tabel 4. Data kandungan logam Ni(II dan Co(II) dalam sampel.

No.	Pengambilan	Ni(II) µg/L	Co(II)
			µg/L
1	Air kran	1,19	110
2	sungai Batu Busuk	0,51	131
3	air laut Bungus Padang	2,50	146

Tabel 4 adalah data kandungan logam Ni(II) dan Co(II) di air kran, sungai Batu Busuk dan air laut Bungus Padang yang diperoleh dari kurva adisi pengukuran. Pada Tabel 4 dapat dilihat konsentrasi logam Ni(II) dan Co(II) yang terkandung di air kran yaitu 1,19 µg/L dan 110 µg/L. Konsentrasi logam Ni(II) dan Co(II) yang terkandung di air sungai Batu Busuk padang yaitu 0,51 µg/L untuk Ni(II) dan 130 µg/L untuk Co(II). Konsentrasi logam Ni(II) dan Co(II) yang terkandung di air laut Bungus padang yaitu 2,50 µg/L untuk Ni(II) dan 146 µg/L untuk Co(II).

Penentuan Perolehan Kembali

Penentuan nilai perolehan kembali bertujuan untuk melihat ketepatan dari suatu metoda. Perolehan kembali ini ditentukan dengan cara menambahkan larutan standar dengan konsentrasi tertentu ke dalam larutan sampel yang telah diketahui konsentrasinya dengan metoda standar adisi. Berikut adalah data perolehan kembali yang diperoleh dengan menambahkan 1 mL larutan standar 10 µg/L Ni(II) dan 1 mg/L Co(II) ke dalam 100 mL sampel air kran.

Tabel 5 menunjukkan bahwa nilai perolehan kembali dengan metoda stripping voltametri adsorptif dari Ni(II) adalah 90,10 % dan Co(II) adalah 93,62 %. Nilai perolehan kembali dari Ni(II) dan Co(II) dengan metoda stripping voltametri adsorptif tersebut memiliki ketepatan dan

ketelitian yang bagus karena masih berada dalam rentang standar perolehan kembali Association of Official Analytical Chemist (AOAC) yaitu 75 %-120 % untuk larutan standar 1 mg/L¹⁵.

Tabel 5. Data perolehan kembali Ni(II) dan Co(II) dengan Metoda AdSV

No	Ni(II)			
	A	B	C	Recovery
	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(%)
1	1,18	1,12	0,10	87,50
2	1,18	1,18	0,10	92,18
3	1,18	1,16	0,10	90,63
		Jumlah		270,31
		Rata-rata		90,10

No	Co(II)			
	A	B	C	Recovery
	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(%)
1	110,09	109,20	9,90	91,01
2	110,09	114,23	9,90	95,20
3	110,09	113,57	9,90	94,65
		Jumlah		280,86
		Rata-rata		93,62

- A : Konsentrasi sampel
- B : Konsentrasi sampel yang diperoleh
- C : Konsentrasi sampel yang ditambahkan

IV. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan pengukuran kondisi optimum dari beberapa parameter yaitu: potensial akumulasi -0,3 V, waktu akumulasi 120 s, konsentrasi kalkon 0,6 mM, dan pH larutan 7. Hasil pengukuran standar deviasi relatif yang didapat dengan 8 kali pengulangan untuk logam Ni(II) dan Co(II) yaitu 1,43% dan 1,39%. Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa metoda AdSV secara simultan ini memiliki ketelitian yang bagus.

Metoda ini diaplikasikan secara langsung pada sampel air kran dan air sungai Batu Busuk, Air laut Bungus Padang. Konsentrasi sampel air kran yaitu 1,19µg/L untuk Ni(II)

dan 110 µg/L untuk Co(II) dan konsentrasi air sungai Batu Busuk Padang yaitu 0.51 µg/L untuk Ni(II) dan 130 µg/L untuk Co(II) dan konsentrasi air laut Bungus Padang yaitu 2,50 µg/L untuk Ni(II) dan 146 µg/L untuk Co(II) Pada penelitian ini juga ditentukan nilai perolehan kembali yang bertujuan untuk melihat ketepatan dari metoda AdSV ini. Nilai perolehan kembali yang telah didapat untuk logam Ni(II) dan Co(II) yaitu 90,10% dan 93,62%.

V. Ucapan terima kasih

Terkait dengan selesainya penelitian ini penulis mengucapkan terima kasih kepada analis laboratorium analisis terapan.

Referensi

1. Agnesa, A., **2010**, *Mekanisme Toksisitas Logam Seng (Zn)*. Kementerian Pendidikan Nasional, Universitas Jendral Soedirman.
2. Puspa, D. **2005**, Analisis Kandungan Logam Berat Cd, Cr, Pb, dan Fe dalam Air Laut Sekitar PT. Rimba Sunkyong Bungus Teluk Kabung Kota padang. *Skripsi Sarjana Kimia*. Fakultas MIPA, Universitas Andalas, Padang.
3. Soledad, C., Susana, M., Jose, A. G., Jorge, S., Roberto, A. O., Luiz, D. M., **2003**, On-line preconcentration of cobalt in drinking water using a minicolumn packed with activated carbon coupled to electrothermal atomic absorption spectrometric determination, *Anal. Sci.*, 58, 2015-2021.
4. Ferreira, S.L.C., Brito, C.F., Dantas, A.F., Araujo, N.M.L., Costa, A.C.S., **2008**. ligndless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(II) and Cd(II) ions is environmental sample with tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination. *Talanta*, 77, 289-293.
5. Baralkiewicz, D., dan Siepak, J. **1999**, Chromium, Nickel and Cobalt in Environmental Sample and Existing legal norms, *Anal. Sci*, 8, 201-208.
6. Saryati dan Wardiyati, S., **2008**, Aplikasi voltametri untuk penentuan logam berat dalam bahan lingkungan. *Indo. J. Material sci*, 265-270.
7. Deswati., Suyani, H., dan Safni, **2012**, The Method of the development of analysis Cd, Cu, Pb and Zn in sea water by adsorptive stripping oltammetry (AdSV) in the presence of calcon as complexing agent, *Indo. J. Chem*, 12 (1) : 20-27.
8. Deswati., Suyani, H., Imelda., dan Yulia. **2009**, Studi optimasi penentuan Cr(VI) dalam air laut secara voltametri stripping adsorptif, *J. Ris. Kim*, 3 (1) : hal 22-30.
9. Deswati, Suyani, H., dan Hilfi, P.: Penentuan timbal dan tembaga dalam air laut dengan simultan dengan menggunakan kalkon sebagai pengomplek secara voltametri stripping adsorptif, *Proseding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia*, 22 Oktober di Padang 2011.
10. Wang, J., **2000**, *Analitycal Electrochemistry*, 2nd-ed, A John Willey and Sons, Inc., Publication, New York, pp. 81-84 and 108-109.
11. Amini. M. K and Kabiri. M., **2005**, Determination of trace amounts of nickel by differential pulse adsorptive cathodic stripping voltmmetry using calconcarboxylic acid as a chelating agent, *J. Iran. Chem Soc.*, 2 : 32-39.
12. Burgess, R. R., dan Deutscher, M. P. **2009**, *Methods in Enzymology Guide to protein Purificatio*, 2nd ed., Elsevier, , pp. 50-56
13. Jugade, J. dan Joshi, A. P., **2003**, Indian J.Chem. Section A: Inorganic, Bio-inorganic, Phys.theor. & anal. Chem., 42A, 94.
14. Day, R. A., dan Underwood, A. R., **2002**, *Buku Teks Analisis Kimia Kuantitatif*, edisi ke-6, Terjemahan L.Sopyan, PT. Gelora Aksara Pratama., hal. 199 – 202.

SEL FOTOVOLTAIK CAIR MENGGUNAKAN ELEKTRODA CuO / C, ELEKTROLIT Na₂SO₄ DENGAN ALIRAN KONTINUU (SISTEM TERTUTUP)

Melati Surya Hafni, Olly Norita Tetra, dan Admin Alif

Laboratorium Elektrokimia Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: iya_abi@ymail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

The use of a pair of electrodes CuO/C in photovoltaic cells using Na₂SO₄ as electrolyte has been achieved. The purpose of this research is to obtain the optimum conditions of electrode pair, CuO/C, in a photovoltaic cell with a continuous flow. Current and voltage measured using 3 tubes U indoors (at 09.00 am - 3.00 pm). The optimum of temperature and duration of burning is 400°C and 1 hour with the maximum power is 1.78 mW at 12.00 am, and time the value of I_{sc} (short circuit photocurrent) obtained is 100 mA, whereas the Voc values (open circuit voltage) was 0.07 mV, V_{mp} values (maximum power point current) and I_{mp} (maximum power point voltage) that get is 0.04 mV and 65.2 mA by the fill factor (FF) is 0.3725.

Key words: *Photovoltaic cells, electrodes, carbon, copper, semiconductors, a solution of Na₂SO₄.*

I. Pendahuluan

Sel fotovoltaiik ditemukan oleh fisikawan Perancis Alexandre-Edmond Becquerel (1820 - 1891) pada tahun 1839. Sel surya atau sel fotovoltaiik merupakan alat yang mampu merubah energi sinar matahari menjadi energi listrik. Efek fotovoltaiik merupakan dasar dari proses konversi sinar matahari (foton) menjadi listrik.¹

Sel surya atau sel fotovoltaiik merupakan alat yang mampu merubah energi sinar matahari menjadi energi listrik. Efek fotovoltaiik merupakan dasar dari proses konversi sinar matahari (foton) menjadi listrik.

Energi surya menjadi salah satu alternatif yang banyak digunakan karena sangat menjanjikan antara lain ditinjau dari segi kelimpahannya di alam, bersih, aman dan memungkinkan sebagai pembangkit energi di daerah - daerah terpencil.² Alasan- alasan lain mengapa energi surya merupakan energi alternatif yang sangat menjanjikan

adalah radiasi energi surya yang mencapai permukaan bumi berkisar 1×10^5 TW atau dengan nilai teknis 10.000 TW. Nilai ini terbesar dibandingkan sumber-sumber energi alternatif lain. 1.700 kWh untuk tiap meter persegi lahan.³

Perkembangan sistem konversi energi surya menjadi energi listrik berlangsung melalui sistem yang disebut sebagai sel fotovoltaiik. Sel surya merupakan suatu mekanisme yang bekerja berdasarkan efek fotovoltaiik dimana foton dari radiasi diserap kemudian dikonversikan (diubah) menjadi energi listrik. Efek voltaik sendiri adalah suatu peristiwa terciptanya muatan listrik didalam bahan sebagai akibat penyerapan (absorpsi) cahaya dari bahan tersebut.⁴

Elektron mengambil energi dari cahaya yang memiliki energi cukup untuk bergerak ke arah lain (negatif) sisi panel terjadi perbedaan potensial dan menghasilkan energi listrik.⁵ Sel surya fotovoltaiik yang dibuat dari bahan semi konduktor yang di proses sedemikian rupa, yang dapat

menghasilkan listrik arus searah (DC). Dalam penggunaan, sel - sel surya itu dihubungkan satu sama lain, sejajar atau seri tergantung dari penggunaannya yaitu menghasilkan daya dengan kombinasi tegangan dan arus yang di kehendaki.⁶

Medan listrik internal dapat menggerakkan elektron yang terbebaskan tadi menyeberang dari bahan tipe-p dan bahan tipe-n.⁷ Tenaga listrik di hasilkan karena efek fotovoltaiik pada semikonduktor yang terdiri atas dua lempeng tipis dan di gabungkan menjadi satu, yakni semikonduktor tipe-p. Tipe-p berada diatas tipe-n, tipe-n terbuat dari silikon yang dilapisi boron dan memiliki lubang muatan positif yang banyak.

Untuk menghasilkan arus dan tegangan yang lebih besar, maka beberapa sel surya dihubungkan secara seri dan paralel yang membentuk satu modul atau penggabungan beberapa modul yang membentuk suatu panel sel surya.⁸ Panel fotovoltaiik (panel sel surya) adalah sumber listrik pada sistem pembangkit listrik tenaga surya , material semikonduktor yang mengubah secara langsung energi sinar matahari menjadi energi listrik. Daya listrik yang dihasilkan PV berupa daya DC.

Energi tersebut digunakan untuk mendorong elektron di dalam rangkaian dan menyebabkan terbentuknya perbedaan energi dari satu titik ke titik lain dalam rangkaian. Dorongan energi ini disebut sebagai gaya gerak listrik (GGL). Elemen listrik adalah komponen yang dapat mengubah suatu energi menjadi energi listrik.

Sel surya merupakan suatu semikonduktor yang dapat menghasilkan listrik jika diberikan sejumlah energi cahaya. Proses penghasil energi listrik itu diawali dengan proses pemutusan ikatan elektron pada atom - atom yang tersusun dalam kristal semi konduktor ketika di berikan sejumlah energi (*hf*). Salah satu bahan semi konduktor yang biasa digunakan sebagai sel surya adalah kristal silikon.⁹

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan dan peralatan

Alat - alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu : neraca analitik (KERN ALJ 220-4M) , multimeter merk *Aiwa*, sel surya yang dirakit dan alat - alat gelas. Bahan yang di gunakan yaitu Cu batangan (untuk anoda), Na_2SO_4 , Pensil 2B merek faber castel (untuk katoda), dan aquabides.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Persiapan Elektroda

Pembuatan elektroda C tunggal, yaitu dengan membuka kulit pensil 2B, sehingga bagian karbonnya terbuka semua. Elektroda CuO batangan dibuat melalui proses pemanasan tembaga di dalam Furnace pada suhu tertentu (300°C , 400°C , 500°C)

2.2.2 Persiapan Larutan Elektrolit Na_2SO_4

Larutan Na_2SO_4 0.5 N (BM = 142,06 g/mol) disiapkan dengan menimbang sebanyak 3,5515 gram Na_2SO_4 dan diencerkan dalam labu 100 mL.

2.2.3 Pengaruh variasi suhu pembakaran pada pembuatan elektroda CuO terhadap kuat arus dan voltase sel fotovoltaiik

Dituangkan larutan Na_2SO_4 ke dalam tabung U yang masing - masing adalah 45 ml Na_2SO_4 . Elektroda CuO yang diperoleh dari hasil pembakaran pada dalam suhu 300°C , 400°C , 500°C . di masukkan kesalah satu sisi dalam tabung U sehingga elektroda terendam di dalam larutan Na_2SO_4 , dan pada sisi yang lain dimasukkan elektroda karbon (C). Sistem fotovoltaiik yang sudah dirangkai kemudian disinari dan biarkan stabil ± 5 menit dan diukur besarnya arus dan voltase yang dihasilkan dengan menggunakan alat multimeter pengamatan dilakukan dari jam 09.30 - 15.00 WIB.

2.2.4 Pengaruh variasi lama pembakaran pada pembentukan CuO terhadap kuat arus dan voltase sel fotovoltaiik

Dituangkan larutan Na_2SO_4 ke dalam tabung U yang masing - masing adalah 45 ml Na_2SO_4 . Elektroda CuO yang telah dibakar pada suhu 400°C dengan lama pembakaran 30 menit, 60 menit, 120 menit, di masukkan ke dalam salah satu tabung U

sehingga elektroda terendam di dalam larutan Na_2SO_4 . Sistem fotovoltaik yang sudah dirangkai kemudian disinari dan biarkan stabil ± 5 menit dan diukur besarnya arus dan voltase yang dihasilkan dengan menggunakan alat multimeter dari jam 09.00 – 15.00 WIB.

2.2.5 Karakterisasi Arus Terhadap Tegangan Sel Fotovoltaik

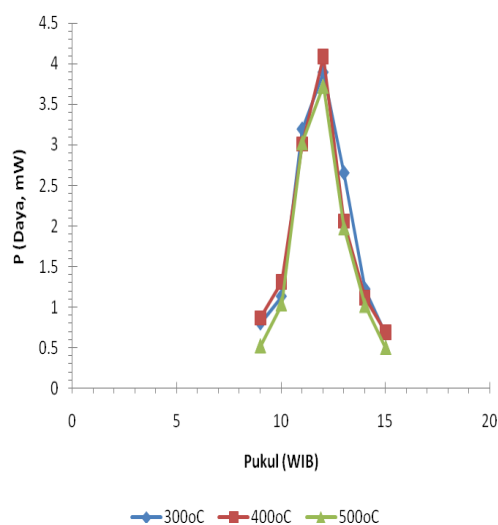
Karakterisasi arus dan tegangan dilakukan dengan menggunakan perangkat I-V. Pengukuran efisiensi arus dan tegangan dilakukan pada suhu pembakaran dan lama pembakaran optimum yaitu pada suhu 400°C selama 1 jam. Pengukuran menggunakan potensiometer 10 K yang berfungsi untuk mengubah hambatan selama pengukuran dan dua buah multimeter, sebagai ampermeter dan voltmeter.

Pengukuran dilakukan dengan meminimumkan dan memaksimalkan potensiometer, sehingga didapatkan arus dan tegangan maksimum. Pengamatan arus dan tegangan dilakukan di dalam ruangan pada rentang waktu dari pukul 11.00 – 13.00 WIB. Pengukuran dilakukan pada tiga sel fotovoltaik dalam rangkaian seri dan paralel. Dari hasil pengukuran arus dan tegangan yang di dapatkan dialurkan pada grafik sehingga di dapatkan kurva arus terhadap tegangan (kurva I-V).

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Penentuan daya yang dihasilkan sel fotovoltaik pasangan elektroda CuO/C pada variasi suhu pembakaran

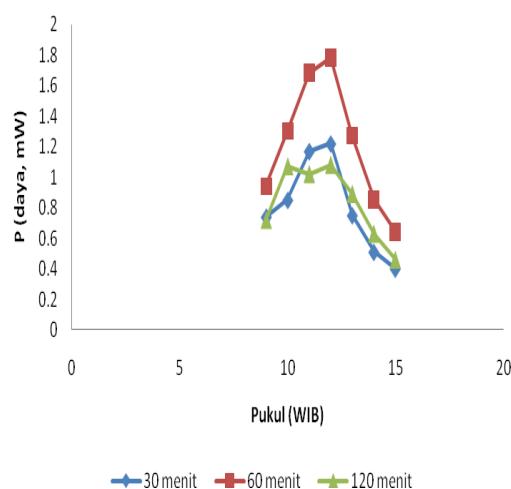
Daya yang di hasilkan oleh sel fotovoltaik pada pengukuran di dalam ruangan dengan rentang waktu dari pukul 09.00 – 15.00 WIB seperti yang terlihat di Gambar 1. Pada suhu pembakaran 400°C cenderung meningkatkan arus listrik yang dihasilkan oleh sel fotovoltaik, dari pada suhu 300°C dan 500°C . Peningkatan arus dan tegangan listriknya tidak sebesar suhu pembakaran 400°C .



Gambar 1: Pengukuran variasi suhu pembakaran terhadap daya yang dihasilkan,

Berdasarkan hasil pengukuran daya pada rangkaian sel fotovoltaik dengan menggunakan variasi suhu pembakaran tembaga dan variasi waktu pengukuran, maka daya yang tertinggi dari sel fotovoltaik yaitu 4,09 mW. Daya ini merupakan daya pada rangkaian tunggal dengan suhu pembakaran tembaga 400°C .

3.2. Penentuan daya yang dihasilkan sel fotovoltaik pasangan elektroda CuO/C pada variasi lama pembakaran

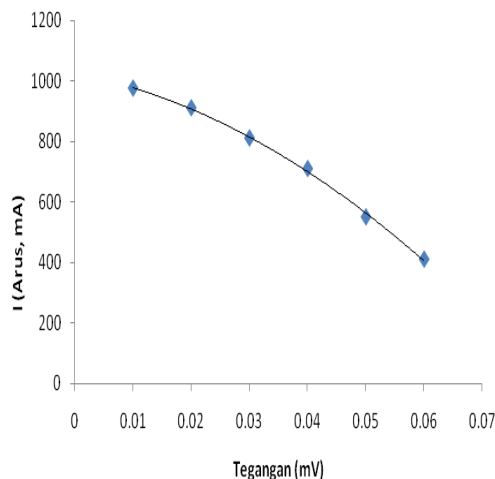


Gambar 2. Pengaruh variasi lama pembakaran terhadap daya yang dihasilkan sel fotovoltaik

Daya yang di hasilkan oleh sel fotovoltaiik pada pengukuran di dalam ruangan dengan rentang waktu dari pukul 09.00 – 15.00 WIB seperti yang terlihat di Gambar 2. Pada lama pembakaran 60 menit cenderung meningkat arus listrik yang dihasilkan oleh sel fotovoltaiik karna pada lama pembakaran tersebut bagus di bandingkan pada lama pembakaran 30 menit dan 120 menit, pada lama pembakaran 30 menit terbentuknya CuO tidak sempurna sehingga daya yang di hasilkan tidak begitu bagus dan pada lama pembakaran 120 menit CuO yang di hasilkan sampai ke dalam elektroda Cu yang di gunakan sehingga daya yang di hasilkan tidak bagus.

Berdasarkan hasil pengukuran daya pada rangkaian sel fotovoltaiik dengan menggunakan variasi suhu pembakaran tembaga dan variasi waktu pengukuran, maka daya yang tertinggi dari sel fotovoltaiik yaitu 1,78 mW. Daya ini merupakan daya pada rangkaian tunggal dengan lama pembakaran tembaga 60 menit.

3.3 Kurva arus terhadap tegangan sel fotovoltaiik



Gambar 3. Kurva arus dan tegangan sel fotovoltaiik pada kondisi optimum (pada suhu pembakaran 400°C, lama pembakaran 60 menit)

Kurva arus terhadap tegangan digunakan sebagai karakterisasi pada sel surya. Kurva arus terhadap tegangan merupakan karakterisasi arus dengan tegangan dilakukan dalam kondisi penyinaran

langsung dengan sinar matahari dilakukan antara pukul 11.00 – 13.00 WIB yang merupakan waktu dengan intensitas cahaya matahari terbesar.

Berdasarkan Gambar 3. di dapatkan nilai I_{sc} yang didapatkan adalah 100 mA, sedangkan nilai V_{oc} yang di dapatkan adalah 0,07 mV. Nilai V_{max} dan I_{max} yang di dapatkan adalah 0,04 mV dan 65,2 mA dari hasil didapatkan nilai fill faktor (FF) adalah 0,3725.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan elektroda CuO/C dengan adanya elektrolit Na_2SO_4 memiliki kemampuan untuk mengubah energi cahaya menjadi energi listrik. Disini di dapatkan kondisi optimum pembuatan elektroda CuO adalah pada suhu 400°C dan lama pembakaran selama 60 menit. Dari hasil karakterisasi arus terhadap tegangan didapatkan nilai fill faktor adalah 0,3725.

V. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada analis laboratorium Elektrokimia yang telah membantu penelitian.

Referensi

- O'Regan, B., and Grotzel, M., **1991**, Proses Menerima Energi dari Cahaya, *Era Media Informasi*, Jakarta
- Mayo, E. I., **2004**, Wolds and Organic Photovoltaics, *Springers* Helderberg Dordecht London New York
- Cascio, L., **2002**, Solar Cell, *University of Ohawa*, Canada
- Malvino, **1986**, Copper compounds in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Wiley - VCH*, Weinheim
- Ariswan, **2010**, Prospek Penpkabelitian dan Aplikasi Fotovoltaiik sebagai Sumber Energi alternatif Di Indonesia, Yogyakarta

6. Mc Gehee, Michael, D., **2006**, Order Bulk Heterfunction Photovoltaic Cells, *Materials Science and Engineering*.
7. Kosminarto, **2011**, The Influence of Electrolyte Ion Size to The Hydrogen Gas Production on The Electrolysis of Salt Chlorida Solution, *Chemistry Teaching*, Bandung,
8. Sreethawong, T., **2008**, Synthesis, Characterization, and Photocatalysis Activity for Hidrogen. *J Solid State. Chemistry*
9. Malvino. A. P., **1986**, Electronic Principles, *Mc Graw – Hill*, Korea

PENENTUAN Cu DAN Zn PADA TERONG BELANDA (*Solanum betaceum*) dan WORTEL (*Daucus carota*) DENGAN METODA VOLTAMMETRI STRIPING ANODA (VSA)

Rini Mutiara Noviani, Zamzibar Zuki, dan Yulizar Yusuf

Laboratorium Analisis Terapan Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: Mutiara_cute07@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Research on determination of Cu and Zn in Tamarillo (*Solanum betaceum*) and carrot (*Daucus carota*) by Anodic Stripping Voltammetry method (ASV) have been conducted focused on their accumulation potential and time as the optimum parameters used. It was found that the optimum accumulation potential of 0.3 V and for accumulation time of 120 seconds. At these optimum conditions then it was obtained that the relative standard deviation for Zn was 4.4298 % and for Cu was 1.0228 % on (15 mg/L Zn and 10 µg/L Cu with 8 replications (n = 8)). The LOD value for Zn and Cu were 0.0078 ppb and 0.179 ppb, respectively, while their LOQ respectively were 0,0258 ppb and 0,596 ppb. All those parameters then were applied to measure two samples, where in tamarillo there were 0,01436 ppm Zn and 0,01364 ppm Cu while in carrot 0,01318 ppm Zn and 0,0125 ppm Cu with recovery grade for Zn 105.75% and for Cu 100.5%.

Keywords: copper, zink, anodic stripping voltammetry

I. Pendahuluan

Cu dan Zn adalah dua dari beberapa logam esensial yang terkandung dalam buah-buahan. Salah satu fungsi dari logam tersebut adalah membantu tubuh dalam menciptakan hubungan dengan jaringan otot, tulang, dan gigi, sehingga menciptakan sistem kekebalan tubuh terhadap senyawa radikal bebas, dengan cara demikian dapat mencegah kerusakan jaringan tubuh¹. Buah terong belanda (*Solanum betaceum*) dan wortel (*Daucus carota*) memiliki beberapa manfaat bagi tubuh sehingga pada umumnya sering dikonsumsi. Selain memiliki beberapa fungsi yang bermanfaat bagi tubuh, Cu dan Zn jika masuk ke dalam tubuh dalam jumlah yang berlebih dapat berdampak buruk bagi tubuh, seperti gagal ginjal atau kerusakan hati. Jadi konsumsi buah-buahan yang mengandung

Cu dan Zn sebaiknya tidak melebihi batas maksimum yang dibutuhkan oleh tubuh^{1,2}.

Penentuan tembaga dan seng telah banyak dilakukan dalam berbagai metoda analitis seperti AAS³, ICP⁴, potensiometri⁵, HPLC⁶, voltammetri stripping adsorptif (AdSV)⁷ dan voltammetri stripping anoda (VSA). Diantara semua metoda tersebut, analisa menggunakan VSA merupakan salah satu metoda yang paling baik dalam analisa logam⁸. Karena dapat menganalisa logam dalam jumlah yang sangat kecil dan bisa menganalisa sekaligus beberapa logam secara simultan dalam sekali pengukuran⁹.

Voltammetri merupakan salah satu metode elektroanalitik yang didasarkan pada proses oksidasi-reduksi pada permukaan elektroda¹⁰. Voltammetri *stripping* merupakan salah satu dari metode voltammetri yang banyak digunakan dalam analisis logam berat karena

memiliki sensitivitas analisis yang baik¹¹. Pada metode ini, ion-ion logam direduksi pada permukaan elektroda sehingga terbentuk amalgam. Jumlah logam yang terakumulasi berbanding lurus dengan waktu deposisi yang diberikan¹².

Tujuan utama dari penelitian ini adalah untuk penentuan kandungan logam dalam buah terong belanda dan wortel. Agar diperoleh hasil yang memenuhi kriteria cermat dan teliti maka dipelajari terlebih dahulu beberapa parameter analisis diantaranya adalah Linearitas dan Rentang, Kecermatan (*accuracy*), Keseksamaan (*precision*), Batas Deteksi (*Limit Of Detection*) dan Batas Kuantisasi (*Limit Of Quantification*)¹⁴.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan adalah sebagai berikut, sampel buah Terong belanda dan Wortel, NaOH, Gas Nitrogen, Asam sulfat (H_2SO_4) 96% (Merck), Asam peroksida (H_2O_2) 30% (Merck), akuabides, tembaga (II) sulfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), Seng(II)sulfat heptahidrat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) (Fluka).

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Metrohm 797 Computrace dengan elektroda kerja HMDE, elektroda pembanding berupa Ag/ AgCl/ KCl 3 M, dan elektroda Pt sebagai elektroda pendukung; dan neraca analitis Mettler AE 200, Toledo OH-USA; Heavy Metal Digestion ; serta peralatan gelas yang biasa digunakan laboratorium.

2.2. Prosedur penelitian

Penentuan kondisi Optimum

Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Potensial Akumulasi

Dilakukan pengukuran larutan dengan variasi potensial akumulasi 0 sampai 0.5 V, dengan waktu akumulasi 60 detik. Selanjutnya dialurkan kurva antara potensial akumulasi Vs arus puncak (I_p). Kemudian ditentukan potensial akumulasi optimum.

Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Waktu Akumulasi

Dilakukan pengukuran larutan dengan variasi waktu akumulasi 30 ; 60 ; 90 ; 120 ; 150 ; 180

detik. Selanjutnya dialurkan kurva antara potensial akumulasi Vs arus puncak (I_p). Kemudian ditentukan waktu akumulasi optimum.

Analisis Validasi

Penentuan Standar Deviasi Relatif

Pengukuran larutan standar dilakukan dengan menggunakan potensial dan waktu akumulasi optimum dan potensial scan dari -1.4 V sampai 0 V dengan pengulangan sebanyak 8 kali. Kemudian ditentukan nilai standar deviasi relatif.

Penentuan Batas Deteksi (*Limit Of Detection*) dan Batas Kuantisasi (*Limit Of Quantification*).

Penentuan batas deteksi dan batas kuantisasi dari Zn dan Cu dilakukan dengan pengukuran dari masing-masing larutan standar dengan rentang konsentrasi 10 ppb hingga 10,8 ppb.

Proses destruksi buah dan analisis sampel

Destruksi sampel

Ditimbang dengan teliti 5 g sampel dimasukkan kedalam labu. Kemudian ditambahkan 4 mL H_2SO_4 96% dan dipanaskan. Ketika semua air telah menguap dan campuran telah berwarna cokelat, ditambahkan 1 mL H_2O_2 30% dengan meneteskan melalui dinding labu, kemudian larutan akan berwarna cokelat lagi, lalu ditambahkan 1 mL H_2O_2 dan pemanasan tetap dilanjutkan. Penambahan H_2O_2 diulangi sampai larutan bening. Jumlah penambahan H_2O_2 sebanyak 5 mL untuk menyempurnakan proses destruksi sampel²⁹. Setelah didinginkan, larutan dalam labu ukur diencerkan dengan akuabides hingga volume menjadi 100 mL. Larutan sampel siap digunakan untuk penentuan logam menggunakan Voltammeter.

Analisis Sampel

Pengukuran pada larutan sampel dilakukan dengan menggunakan metoda standar adisi dengan konsentrasi larutan standar adisi

untuk mendapatkan konsentrasi Cu dan Zn dalam sampel.

Penentuan Perolehan Kembali

Penentuan perolehan kembali dilakukan dengan menggunakan kondisi optimum. Kemudian dilakukan pengukuran dengan (di-"spike") untuk mendapatkan konsentrasi Cu dan Zn.

III. Hasil dan Pembahasan

Dalam penelitian ini pertama dilakukan kondisi optimum dari potensial akumulasi, yaitu penentuan hubungan antara potensial akumulasi dan arus puncak terhadap larutan standar Cu dan Zn yang diuji pada rentang 0 volt sampai 0.5 volt dengan waktu akumulasi 60 detik. Potensial 0.3 V dipilih sebagai potensial akumulasi optimum yang digunakan untuk pengukuran selanjutnya.

Penentuan kondisi optimum untuk parameter akumulasi dilakukan dengan memvariasikan waktu akumulasi pengukuran yaitu 30; 60; 90; 120; 150; 180 detik. Waktu akumulasi 120 detik dipilih sebagai waktu akumulasi optimum dan digunakan untuk penelitian selanjutnya.

Standar deviasi relatif (SDR) digunakan untuk melihat ketelitian suatu metoda pada kondisi operasi yang sama dalam interval waktu yang tidak lama. Didapatkan arus puncak rata-rata 1,14 nA untuk Zn dan 2,63 nA untuk Cu. sehingga didapatkan standar deviasi relatif secara serentak masing-masing 4,4298% untuk Zn dan 1,0228% Cu. Semakin kecil nilai SDR, maka semakin tinggi ketelitian dari metoda tersebut. Berdasarkan metoda AOAC¹⁵, nilai SDR yang baik untuk larutan dengan konsentrasi 10 µg/L adalah kecil dari 15 %. Berdasarkan nilai SDR yang diperoleh tersebut dapat disimpulkan, metode ini memiliki ketelitian yang tinggi karena SDR yang diperoleh untuk masing-masing logam kecil dari 15 %.

Penentuan batas deteksi dan batas kuantisasi dari Zn dan Cu dilakukan dengan pengukuran dari masing-masing larutan standar dengan rentang konsentrasi yang lebih luas yaitu 10 ppb hingga 10,8. Dari hasil

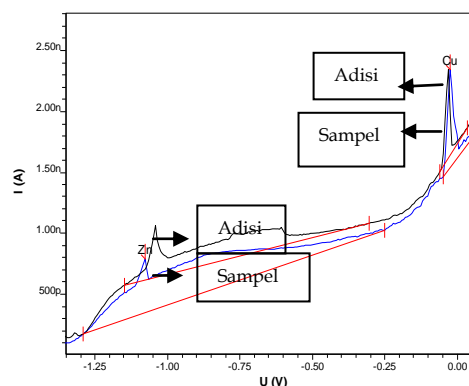
perhitungan diperoleh batas deteksi (LoD) Zn dan Cu berturut-turut adalah sebesar 0,0078 ppb dan 0,179 ppb sedangkan batas kuantisasi (LoQ) untuk Zn dan Cu berturut-turut adalah 0,0258 ppb dan 0,596 ppb.

Aplikasi pada sampel

Aplikasi metoda ini dalam penentuan Cu dan Zn dilakukan pada sampel buah terong belanda dan wortel yang telah didestruksi terlebih dahulu menggunakan alat *Heavy Metal Digester*. Proses destruksi membutuhkan waktu selama satu jam, hingga menghasilkan sampel berupa larutan bening tanpa serat. Larutan sampel dianalisa kandungan Cu dan Zn menggunakan voltammeter dengan kondisi optimum pengukuran yang telah didapatkan, yaitu pada potensial akumulasi 0.3 V, waktu akumulasi 120 detik. Pengukuran sampel dilakukan dengan menggunakan metoda standar adisi dengan konsentrasi larutan standar adisi.

Aplikasi pada sampel buah terong belanda

Hasil pengukuran sampel buah terong belanda untuk penentuan Cu dan Zn dapat dilihat pada Gambar 1 :

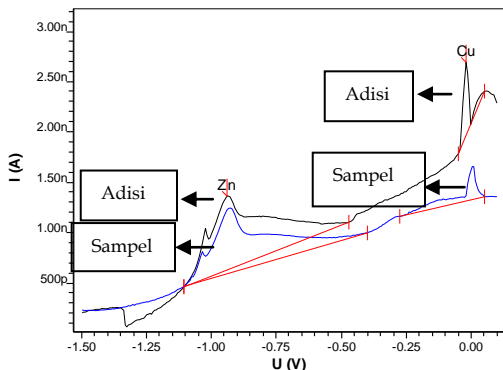


Gambar 1. Voltammogram larutan sampel terong belanda, dengan metoda standar adisi pada potensial 0.3 V, waktu akumulasi 120 detik.

Gambar 1 memperlihatkan voltammogram pengukuran sampel buah terong belanda dengan metoda standar adisi dengan kondisi pengukuran yang diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya.

Aplikasi pada wortel

Hasil pengukuran sampel wortel untuk penentuan Cu dan Zn dapat dilihat pada Gambar 2 :



Gambar 2. Voltammogram larutan sampel wortel, dengan metoda standar adisi pada potensial 0.3 V, waktu akumulasi 120 detik.

Setelah dilakukan pengukuran terhadap larutan sampel terong belanda dapat diketahui konsentrasi Zn dan Cu pada larutan sampel secara berturut-turut adalah 0,682 $\mu\text{g/L}$ dan 0,718 $\mu\text{g/L}$, dari konsentrasi yang diperoleh dapat diketahui bahwa nilai konsentrasi lebih besar dari nilai Batas Kuantisasi (LoQ), sehingga dapat dikatakan bahwa metoda ini memenuhi criteria cermat dan seksama. Dari hasil perhitungan didapatkan kandungan masing-masing Zn dan Cu dalam sampel buah terong belanda yaitu sebesar 0,01364 ppm Zn dan 0,01436 ppm Cu.

Gambar 2 memperlihatkan voltammogram pengukuran larutan sampel wortel dengan metoda standar adisi dengan konsentrasi larutan standar adisi adalah 1 ppm menggunakan alat voltameter *Methrom 797 Computrace*, dengan kondisi pengukuran yang diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya.

Setelah dilakukan pengukuran terhadap larutan sampel terong belanda dapat diketahui konsentrasi Zn dan Cu larutan sampel secara berturut-turut adalah 0,659

$\mu\text{g/L}$ dan 0,625 $\mu\text{g/L}$, dari konsentrasi yang diperoleh dapat diketahui bahwa nilai konsentrasi lebih besar dari nilai Batas Kuantisasi (LoQ), sehingga dapat dikatakan bahwa metoda ini memenuhi criteria cermat dan seksama. Dari hasil perhitungan didapatkan kandungan masing-masing Zn dan Cu dalam sampel wortel yaitu sebesar 0,01318 ppm Zn dan 0,0125 ppm Cu.

Untuk mengetahui tingkat ketepatan metoda ini perlu dilakukan penentuan nilai perolehan kembali. Sampel yang telah diketahui konsentrasinya diadisi dengan sejumlah larutan standar, kemudian dibandingkan dengan konsentrasi sampel dan standar yang ditambahkan. Dari hasil perhitungan nilai perolehan kembali Zn dan Cu dengan metoda Voltametri Striping Anoda dan diatur pada kondisi optimum yang telah diteliti diperoleh nilai perolehan kembali Zn dan Cu berturut-turut 105,75% dan 100,5%.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa, kondisi optimum pengukuran yaitu potensial akumulasi 0.3 V ; dan waktu akumulasi 120 detik. Hasil penentuan standar deviasi relatif 4.4298 % untuk Zn dan 1.0228 % untuk Cu. Nilai batas deteksi (LoD) Zn dan Cu berturut-turut adalah sebesar 0,0078 ppb dan 0,179 ppb sedangkan batas kuantisasi (LoQ) untuk Zn dan Cu berturut-turut adalah 0,0258 ppb dan 0,596 ppb.

Hasil yang didapatkan untuk masing-masing logam dalam sampel terong belanda adalah 0,01364 ppm Zn dan 0,01436 ppm Cu dan untuk wortel didapatkan untuk masing-masing logam dalam adalah 0,01318 ppm Zn dan 0,0125 ppm Cu. Nilai perolehan kembali yang didapat untuk Zn 105,75 % dan Cu 100,5%.

V. Ucapan terima kasih

Terkait dengan selesainya penelitian ini penulis mengucapkan terima kasih kepada analis laboratorium analisis terapan.

Referensi

1. Oginawati, K., **2009**, Analysis of Cu And Zn In Primary School Children's Street Foods With Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) Methods, *Jurnal Kimia*.
2. Anonim, **1989**, Surat Keputusan Direktur Jenderal Badan Pemeriksa Obat dan Makanan No 03725/B/SK/VII/89 tentang Batasan Maksimum Cemaran Logam dalam Makanan.
3. Knápek, J., **2009**, Determination of Tin in Canned Foods by Atomic Absorption Spectrometry, *Czech J. Food Science*. Vol. 27.
4. Bobrowski, **2010**, ICP-OES Determination of Select Metals in Surface Water - a Metrological Study. *Polish J. of Environ. Study*. Vol. 19, No. 1.
5. Suyanta, **2009**, Penentuan Tetapan Selektivitas Elektroda Selektif Ion Sistem Potensiometri Dengan Metode Mpm. *Skripsi*. Universitas Negeri Yogyakarta.
6. Srijaranai, **2012**, Simultaneous Determination Of Heavy Metals In Drinking Waters And Wines By Methods: Ion Pair-Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography And Capillary Zone Electrophoresis. *International Food Research Journal* . Vol. 19 (3): 1079-1088.
7. Deswati, **2011**, Penentuan Timbal dan Tembaga Dalam Air Laut Secara Simultan Dengan Voltammetri Stripping Adsorptif (Adsv). *Jurnal Kimia*.
8. Amini, M. K, and Kabiri, M., **2005**, Determination of trace amounts of nickel by differential pulse adsorptive cathodic stripping voltmmetry using calconcarboxylic acid as a chelating agent. *Journal of the Iranian Chemical Society*. Vol 2 : page 32-39.
9. Bruno, C., **2009**, Anodic stripping voltammetric determination of copper(II) using a functionalized carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan. Elsevier B.V.
10. Meijes, L., **1962**. Handbook of Analytical Chemistry, Mc.Graw-Hill: New York.
11. Strobel, H. A., and Heinemann, W. R., **1989**, Chemical Instrumentation a Systematic Approach, 3rd-ed, John Willey and Sons. New York.
12. Kuzmina, U., **2008**, Process of exotrophy in fish. Effect of heavy metals - Zn and Cu.
13. Dawei, P., **2011**, Determination of Trace Copper in Water Samples by Anodic Stripping Voltammetry at Gold Microelectrode. *Int. J. Electrochem. Sci*. Vol 6 4690 - 4699.
14. Harmita, **2004**, Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*, Vol.I, No 3:117-135.
15. WHO, **1992**, The International Pharmacopoeia. Fourth Edition. Electronic Version Geneva: World Health Organization.

SINTESIS, KARAKTERISASI DAN UJI AKTIFITAS FOTOKATALITIK NANOKOMPOSIT $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$

Dian Degusty, Rahmayeni, Syukri Arief

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas.

e-mail: rahmayenni83@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

$\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite photocatalyst has been successfully synthesized by coprecipitation/hydrolysis method. The nanocomposites were characterized by Scanning Electron Microscopy-Electron Dispersive X-Ray (SEM-EDX), X-Ray Diffraction (XRD), and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). SEM images show that the $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite (1:0,1) has homogenous surface and particle size. XRD pattern show that the highest intensity of anatase was $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite (1:0,1) with highest calcination temperature, 600°C at $2\theta = 25,26^\circ$. The present of ZnFe_2O_4 prevent transformation of anatase to rutil. ZnFe_2O_4 showed the peaks at $2\theta = 53,9^\circ$ and $62,8^\circ$. Magnetic properties analysis indicated that $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite has soft magnetic property than ZnFe_2O_4 . Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation showed higher activity than ZnFe_2O_4 and TiO_2 synthesized.

Keyword : nanocomposite, $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$, degradation, Rhodamine B

1. Pendahuluan

Pemanfaatan proses fotokatalitik dapat menjadi solusi dalam pemecahan masalah lingkungan seperti pengelolaan limbah cair¹. Diantara beberapa katalis, titanium dioksida (TiO_2) merupakan fotokatalis yang telah diuji aktifitas fotokatalitiknya dalam mendegradasi polutan-polutan organik maupun anorganik dalam air limbah². TiO_2 memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi, stabil, tidak beracun, memiliki efek antimikroba, antikotor, dan lain-lain³.

TiO_2 aktif pada penyinaran sinar UV (λ 200 - 400 nm). Oleh sebab itu TiO_2 tidak efektif dimanfaatkan pada sinar matahari karena kandungan sinar UV dalam matahari kurang dari 5%. Agar TiO_2 dapat dimanfaatkan dalam sinar tampak (matahari) maka daerah penyerapan sinarnya dapat digeser dengan memodifikasi TiO_2 dengan material lainnya. Nocun dan Kwashjy telah melakukan

pendopingan vanadium-perak pada TiO_2 lapisan tipis dengan metode sol-gel untuk memperluas penyerapan ke daerah sinar tampak untuk proses fotokatalitik yang lebih baik².

Cara lain untuk modifikasi titanium dioksida sebagai fotokatalis adalah dengan mendopingnya dengan partikel-partikel magnetik, seperti $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dan Fe_3O_4 . Namun, pendopingan dengan partikel ini kurang berhasil karena partikel yang dihasilkan tidak stabil dan tidak dapat dipisahkan atau digunakan kembali. Maka dari itu untuk menghasilkan fotokatalis yang dapat digunakan kembali dan memiliki kemampuan fotokatalitik yang tinggi, dapat disintesis $\text{TiO}_2\text{-MFe}_2\text{O}_4$. Seperti halnya yang dilakukan Rahmayeni dkk yaitu sintesis $\text{TiO}_2\text{-nikel ferrit}$ ($\text{TiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$) dengan metode kopresipitasi yang menghasilkan fotokatalis yang aktif pada sinar matahari dan memiliki sifat magnet yang kuat⁴. Selain itu, Li dkk juga mendoping TiO_2 dengan CoFe_2O_4 dengan

metoda sol gel dan electrospinning⁵. Sifat magnetik yang dimiliki fotokatalis dapat membantu proses pemisahan fotokatalis tersebut dengan menggunakan magnet. Namun jenis material magnetik dan kestabilannya mempengaruhi sifat magnetik yang akan dihasilkan⁶.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis $\text{TiO}_2\text{-MFe}_2\text{O}_4$ dan uji fotokatalitiknya dilakukan pada sinar matahari dalam degradasi Rodamin B. M yang digunakan dalam pendopingan $\text{TiO}_2\text{-MFe}_2\text{O}_4$ adalah logam Zn. ZnFe_2O_4 telah dikenal karena sifat magnetiknya dan merupakan fotokatalis yang aktif pada penyinaran dengan panjang gelombang lebih kecil dari 652 nm⁷. Sebelumnya telah pernah dilakukan penelitian tentang sintesis $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ dengan metode sol-gel⁸. Namun, $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ yang dihasilkan dengan metode ini tidak halus. Maka dari itu, dalam penelitian ini nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ disintesis dengan metode kopresipitasi/hidrolisis karena metode pengerjaan sederhana dan diharapkan dapat menghasilkan nanokomposit yang murah dan ukuran partikel yang lebih halus.

Nanokomposit yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi dengan beberapa peralatan seperti Scanning Electron Microscope-Electron Dispersive X-Ray (SEM-EDX), X-Ray Diffraction (XRD), dan Vibrating Sample Magnetometer (VSM) yang tujuannya untuk mempelajari morfologi, struktur, ukuran dan sifat magnetik dari nanokomposit tersebut. Selanjutnya dilakukan uji aktivitas fotokatalitik nanokomposit yang dihasilkan terhadap degradasi zat warna Rhodamin B dengan bantuan sinar matahari.

2. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan adalah $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), isopropanol p.a, NH_4OH 25% (Merck), titanium isopropoksida (TIP) 97% (Sigma-Aldrich), NaOH (Merck), Rhodamin B, aquabides, dan aquades.

Peralatan yang digunakan adalah: beberapa peralatan gelas, *hot plate stirrer*, timbangan analitik, cawan penguap, *furnace*, oven, pH meter, aluminium foil, dan *autoclave*. Instrumen yang digunakan adalah spektrofotometer UV-Vis, XRD (Phillips X'pert Powder, PANalytical) dengan sumber target $\text{CuK}\alpha$, SEM - EDX (Phenom, Pro-X), dan VSM (OXFORD VSM 1.2H).

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Sintesis nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$

Pembuatan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ dilakukan dengan metode kopresipitasi/hidrolisis. Sebanyak 0,404 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 20 mL isopropanol dan 0,131 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 10 mL isopropanol. Larutan Fe nitrat dan M nitrat dicampur dengan perbandingan mol Fe:M = 2:1. Campuran tersebut dipanaskan pada temperatur 65°C dengan proses stirrer yang tetap selama 30 menit. Kemudian, pH campuran dinaikkan menjadi 6,5 dengan penambahan NH_4OH 2M, dilanjutkan dengan penambahan 20 mL akuades dan distirer selama 45 menit. Setelah itu, ditambahkan larutan TIP dalam alkohol dengan perbandingan 1:2. Larutan TIP/alkohol ditambahkan tetes demi tetes ke dalam campuran dan distirer lagi pada suhu 65°C selama 90 menit. Campuran dipanaskan pada temperatur 120°C. Setelah dipanaskan didapatkan campuran logam berbentuk bongkahan-bongkahan lalu digerus sampai halus dan dikalsinasi dengan variasi temperatur kalsinasi 450°C, 500°C, 550°C, 600°C selama 3 jam.

2.2.2. Sintesis nanokomposit ZnFe_2O_4

Pembuatan nanokomposit ZnFe_2O_4 dilakukan dengan metode hidrotermal. Sebanyak 2,6 gram $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan 8,1 gram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 100 ml akuabides. Larutan ini ditambahkan larutan NaOH 2M dan tetap diaduk hingga mencapai pH 12. Hasilnya berupa suspensi dan ditempatkan pada autoclave dan dipanaskan pada suhu 180°C selama 5 jam. Nanokomposit ZnFe_2O_4 yang dihasilkan dicuci dengan

akuabides kemudian dikeringkan pada suhu 60°C selama 3 jam.

2.2.3 Uji Aktifitas Fotokatalitik Nanokomposit $TiO_2-ZnFe_2O_4$

Rhodamin B ditimbang sebanyak 0,005 g, dilarutkan dengan akuades dalam labu 1000 mL dan didapatkan konsentrasi larutan 5 ppm. Larutan tersebut diambil 20 mL dan ditambahkan 0,02 g nanokomposit $TiO_2-MFe_2O_4$. Campuran tersebut kemudian disinari di bawah sinar matahari dengan variasi lama waktu penyinaran 0, 1, 2 dan 3 jam. Setelah dilakukan penyinaran, campuran dipisahkan dari katalis dan diukur serapan larutan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hal yang sama dilakukan untuk nanokomposit $ZnFe_2O_4$. Untuk larutan tanpa katalis, 20 mL larutan Rhodamin B 5 ppm disinari dibawah sinar matahari dengan variasi lama penyinaran 0, 1, 2 dan 3 jam lalu diukur serapan larutan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui banyaknya Rhodamin B yang terdegradasi.

3. Hasil dan Pembahasan

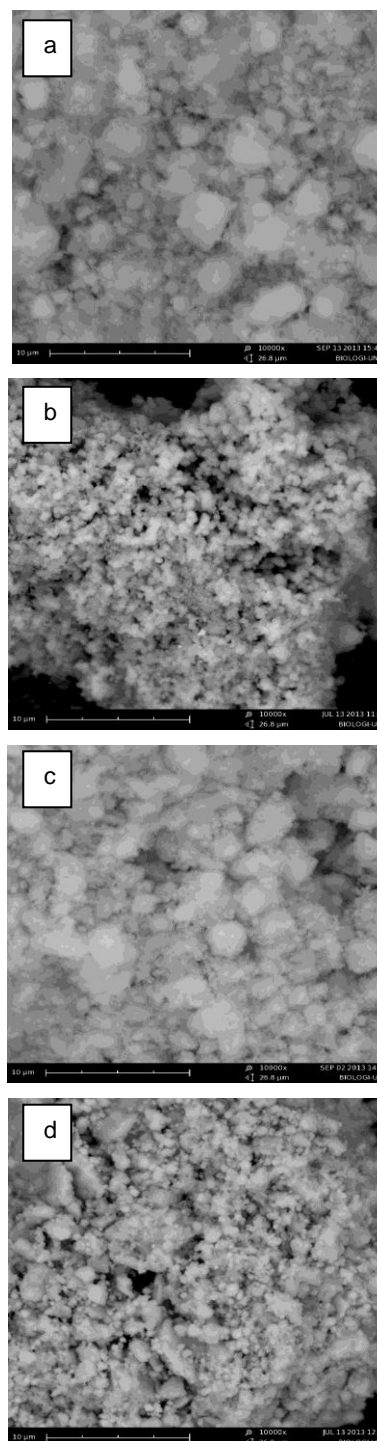
3.1. Analisis SEM-EDX

Morfologi permukaan nanokomposit yang dihasilkan diamati dari foto SEM dan unsur yang terkandung dalam nanokomposit diketahui dari hasil analisis EDX.

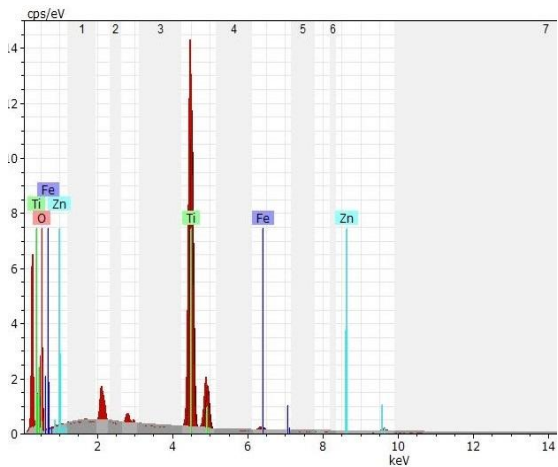
Permukaan nanokomposit $TiO_2-ZnFe_2O_4$ 1:0,1 berbentuk butir-butir halus dan memiliki banyak pori jika dibandingkan dengan naokomposit lainnya. Permukaan yang halus ini memberikan pengaruh baik terhadap aktifitas fotokatalitik nanokomposit $TiO_2-ZnFe_2O_4$. Ukuran partikel nanokomposit $TiO_2-ZnFe_2O_4$ dengan variasi konsentrasi 1:0,01, 1:0,1, dan 1:0,3 memiliki kisaran 0,8-2,7 μm , 0,3-0,9 μm , dan 0,9-2,3 μm . Sedangkan ukuran partikel $ZnFe_2O_4$ yaitu 0,5-1 μm .

Komposisi unsur-unsur penyusun nanokomposit $TiO_2-ZnFe_2O_4$ dianalisa dengan EDX (gambar 2). Ada 4 unsur yang ditemukan dalam nanokomposit $TiO_2-ZnFe_2O_4$, yaitu Ti, Zn, Fe, dan O dengan

komposisi berturut-turut 46,79%, 0,64%, 0,99%, dan 51,58%.



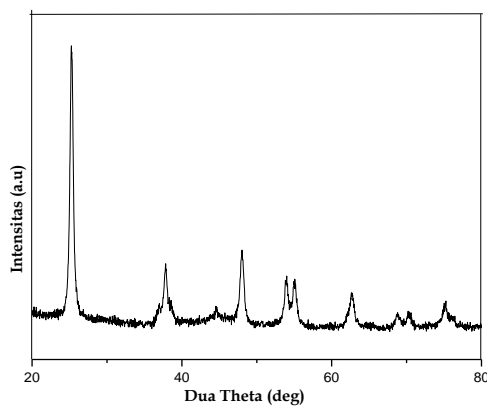
Gambar 1. Foto SEM a. $TiO_2-ZnFe_2O_4$ 1:0,01, b. $TiO_2-ZnFe_2O_4$ 1:0,1, c. $TiO_2-ZnFe_2O_4$ 1:0,3, d. $ZnFe_2O_4$.



Gambar 2. Analisis EDX dari nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ (1:0.1) suhu kalsinasi 550°C

3.2 Analisis XRD

Analisis XRD dilakukan untuk mengetahui susunan atom dalam suatu material kristalin sehingga diketahui struktur, dan ukuran kristalnya.

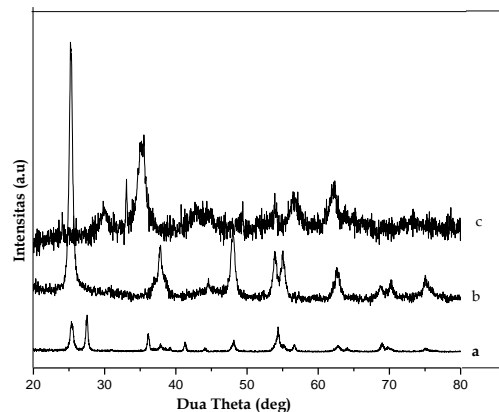


Gambar 3. Pola XRD nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1. Suhu kalsinasi 550°C

Pola XRD nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 (gambar 3) memperlihatkan puncak-puncak yang terbentuk menunjukkan TiO_2 anatase, yaitu pada $2\theta = 25,2^\circ, 37,8^\circ, 44,6^\circ, 48,0^\circ, 53,9^\circ,$ dan $62,8^\circ$ yang sesuai dengan JCPDS no. 01-072-7058. Adanya TiO_2 anatase ini memberikan pengaruh baik terhadap aktifitas fotokatalitik nanokomposit yang dihasilkan.

Puncak oksida logam ZnFe_2O_4 ditunjukkan pada $2\theta = 53,8^\circ$ dan $62,7^\circ$ sesuai dengan JCPDS no. 00-001-1109.

Keberadaan oksida logam ZnFe_2O_4 bisa menahan pembentukan TiO_2 rutil jika disintesis pada suhu tinggi (gambar 4). Pola XRD TiO_2 hasil sintesis pada suhu 500°C (gambar 4a) menunjukkan adanya rutil pada $2\theta = 27,9^\circ, 41,4^\circ, 44,9^\circ, 54,6^\circ, 69,8^\circ$ sesuai dengan JCPDS no. 01-082-0514 dan anatase pada $2\theta = 25,3^\circ, 36,9^\circ, 37,8^\circ, 48,0^\circ, 53,9^\circ, 68,7^\circ,$ dan $75,0^\circ$ sesuai dengan JCPDS no. 01-072-7058. Puncak-puncak TiO_2 yang muncul pada pola b adalah anatase dengan intensitas tertinggi pada $2\theta = 25,3^\circ$. Puncak ZnFe_2O_4 yang ditunjukkan adalah pada $2\theta = 53,9^\circ$ dan $62,7^\circ$ sesuai dengan JCPDS no. 00-001-1109.

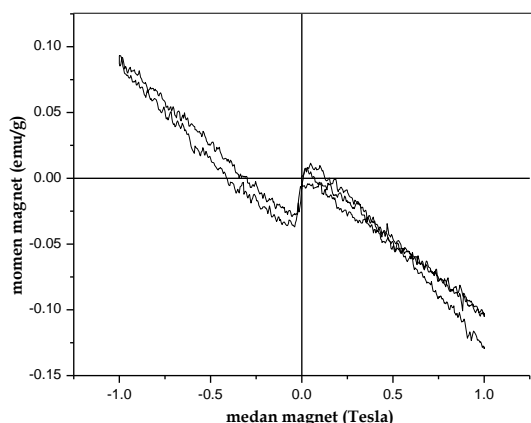


Gambar 4. Pola XRD a. TiO_2 hasil sintesis 500°C , b. nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,3, c. ZnFe_2O_4

3.3 Analisis VSM

Sifat magnet nanokomposit yang dihasilkan bisa diketahui dari analisis VSM.

Nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ memiliki sifat magnet yang lemah (*soft magnetic*). Nilai kejenuhan magnetiknya kecil dari nol. Hal ini disebabkan karena konsentrasi partikel magnetik ZnFe_2O_4 yang terkandung didalam nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ sangat sedikit.

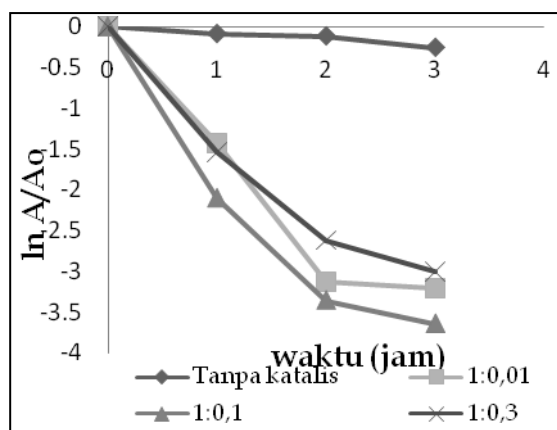


Gambar 5. Analisis VSM nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 suhu kalsinasi 550°C

3.4 Uji Aktifitas Fotokatalitik

Uji aktifitas fotokatalitik nanokomposit yang dihasilkan dilakukan terhadap degradasi Rodamin B dengan bantuan sinar matahari pada lama penyinaran 1, 2, dan 3 jam.

Gambar 6 memperlihatkan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 suhu kalsinasi 550°C memberikan aktifitas fotokatalitik terbaik terhadap degradasi Rodamin B dengan bantuan sinar matahari jika dibandingkan dengan dua konsentrasi lainnya.

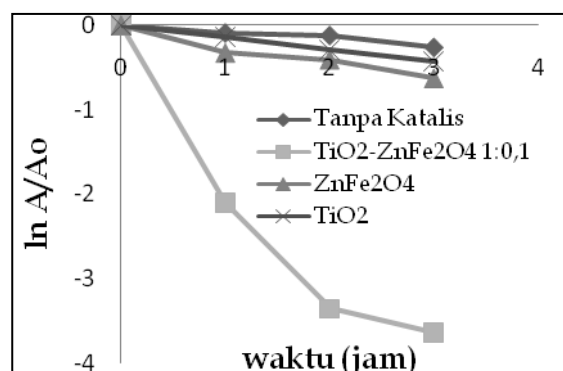


Gambar 6. Grafik nilai $\ln(A/A_0)$ degradasi rodamin B oleh nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$

ZnFe_2O_4 suhu kalsinasi 550°C dengan variasi konsentrasi (1:0,01, 1:0,1, 1:0,3)

Nilai $\ln(A/A_0)$ nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,01, 1:0,1, dan 1:0,3 pada lama penyinaran 3 jam adalah -3,214, -3,644, dan -3,0070. Aktifitas fotokatalitik ini didukung oleh analisis SEM, yang mana morfologi permukaan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 memiliki permukaan yang halus dan berpori banyak.

Aktifitas fotokatalitik TiO_2 yang telah didoping dengan oksida logam ZnFe_2O_4 ini juga sangat baik jika dibandingkan dengan TiO_2 hasil sintesis dan ZnFe_2O_4 saja (gambar 7). Keberadaan oksida logam ZnFe_2O_4 dapat menggeser daerah penyerapan TiO_2 ke daerah sinar tampak, selain itu juga dapat menahan pertumbuhan TiO_2 rutil. Maka dari itu, nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ aktif pada sinar matahari.



Gambar 7. Grafik nilai $\ln(A/A_0)$ degradasi rodamin B [a] $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ (1:0,1) dengan suhu kalsinasi 550°C , [b] ZnFe_2O_4 dan [c] TiO_2 hasil sintesis

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa penambahan oksida logam terhadap nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ yang dihasilkan menyebabkan nanokomposit ini aktif pada sinar tampak (matahari). Uji aktifitas fotokatalitik menunjukkan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 suhu kalsinasi 550°C memberikan aktifitas yang baik.

5. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui PKMP, analis laboratorium jurusan kimia Universitas Andalas, dan semua pihak yang telah membantu penelitian ini.

Referensi

1. Fatimah, Is., **2012**, Composite of TiO₂-montmorillonite from Indonesia and Its photocatalytic Properties in Methylene Blue and E.coli Reduction, *J. Mater. Environ. Sci*, Vol. 3, No. 5, pp. 983-992
2. Nocun, M., S. Kwashjy., **2012**, Preparation and Photocatalytic Activity of Vanadium/Silver dopped TiO₂ thin films obtained by sol-gel method, *Optica applicata*, Vol.XLII, No.2
3. Abdullah, M., Khairurrijal, dan Hernawan, M., **2009**, Pendekatan Baru Penjernihan Air Limbah: Berbasis Nanomaterial dan Zero Energy, *Berita Penelitian ITB*.
4. Rahmayeni, Syukri, A., Yeni, S., Rianda, R., and Zulhadjri, **2012**, Synthesis of Magnetic Nanoparticles of TiO₂-NiFe₂O₄: Characterization and Photocatalytic Activity On Degradation of Rhodmine B, *Indo. J. Chem*, Vol. 12, No. 3, pp. 229 - 234
5. Ju Li, C., Jiao, N.W., Bin, W., Jian, R.G., Zhang, L., **2012**, A Novel Magnetically Separable TiO₂/CoFe₂O₄ Nanofiber with High Photocatalytic Activity under UV-Vis Light, *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, pp. 333-337
6. Taufiq, A., Triwikantoro, Suminar P., dan Darminto, **2008**, Sintesis Partikel Nano Fe_{3-x}Mn_xO₄ Berbasis Pasir Besi dan Karakterisasi Struktur serta Kemagnetannya, *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, Vol. 1, No.2. ISSN 1979-0880
7. Meng, W., Feng, L., David, G.E., and Xue. D., **2004**, Photocatalytic activity of highly porous zinc ferrite prepared from a zinciron(III)-sulfate layered double hydroxide precursor, *Journal of Porous Materials*, Vol. 11, No. 2, pp. 97-105
8. Zhang, B., Jinlong, Z., and Feng, C., **2008**, Preparation and characterization of magnetic TiO₂/ZnFe₂O₄ photocatalysts by a sol-gel method, *Res. Chem. Intermed.*, Vol. 34, No. 4, pp. 375-380

SINTESIS DAN KARAKTERISASI TiO₂-SiO₂ DENGAN PENAMBAHAN KITOSAN DAN SURFAKTAN DTAB

Yetria Rilda, Stefani Krista, dan Zulhadjri

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: yetriarilda@fmipa.unand.ac.id

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

TiO₂-SiO₂/Chitosan is a compound that can be applied as catalyst in organic reaction. The catalytic activity of TiO₂-SiO₂ is influenced by for example its morphology beside other factors. In this work, the synthesis of the composite was carried out by sol-gel method modified by the addition of chitosan and dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB). The characterization showed that the morphology of TiO₂-SiO₂ and TiO₂-SiO₂/Chitosan are different with the addition of DTAB 10%. X-Ray Diffraction (XRD) pattern showed the crystalline of TiO₂ anatase is effected by the presence of surfactant DTAB and chitosan. The thermal stability and crystal pattern of TiO₂ is influenced by the presence of SiO₂ which the anatase structure can be resisted at 550°C. The spectrum of Fourier Transform Infrared (FTIR) showed different intensity in the range 4000-400 cm⁻¹. There are interaction of Ti-O-Si around 900 cm⁻¹, O-Ti-O around 400 cm⁻¹, and Si-O-Si around 1100 cm⁻¹. Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis showed the homogeneity distribution of particle with porous morphology.

Keywords: TiO₂- SiO₂, synthesis, surfactant DTAB, chitosan, sol-gel

1. Pendahuluan

Titania (TiO₂) dengan struktur kristal anatase, ukuran nano memiliki luas permukaan besar, eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi cenderung terjadi pada daerah sinar UV-Vis. Titania jenis anatase secara luas telah digunakan untuk berbagai aplikasi. Struktur kristal dan morfologi permukaan dari titania merupakan faktor penting untuk aplikasi spesifik, seperti katalis. Titania tipe anatase memberikan aktivitas katalitik yang tinggi, terutama untuk dekomposisi dari polutan-polutan organik di lingkungan, seperti zat warna dan mikroorganisma⁽¹⁾.

Untuk meningkatkan kinerja dari TiO₂ dilakukan beberapa modifikasi kondisi proses, seperti penambahan senyawa dopant, dengan tujuan untuk meningkatkan kinerja dari TiO₂ dalam aplikasinya. Silika (SiO₂) merupakan oksida logam yang

memiliki sifat mekanik lebih baik, porositas besar, dan stabil terhadap panas, serta memiliki daya dispersi yang besar jika berinteraksi dengan TiO₂. Jika silika digunakan sebagai matriks oksida sekunder untuk melapisi TiO₂, diharapkan dapat meningkatkan sifat porositas dan kestabilan panas dari TiO₂, agar kinerja fotokatalitik dari titania meningkatkan ketika diaplikasikan⁽²⁾.

Disamping itu, dilakukan penambahan kitosan yang merupakan suatu biopolimer yang tidak bersifat toksik, *biocompatible*, dan *biodegradable*. Kitosan dapat berfungsi untuk memodifikasi karakter (*template* pengarah struktur pori)⁽³⁾.

Penelitian J. Medina-Valtierra (2006) melaporkan efek dari penambahan surfaktan kationik CTAB (*Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide*) terhadap titania yang telah diteliti, menunjukkan bahwa TiO₂

terdistribusi merata pada permukaan dan homogen, tetapi intensitas kristal semakin rendah⁽⁷⁾.

Sintesis bubuk titania telah diselidiki menggunakan berbagai metoda, seperti metoda hidrotermal, oksidasi, dan dekomposisi uap. Metoda sol-gel digunakan secara luas dalam pembuatan oksida logam transisi karena memiliki keunggulan menghasilkan mikrostruktur skala nano dan menjaga homogenitas *raw material* dan kemungkinan menghasilkan struktur metastabil yang unik pada temperatur yang rendah. Bubuk titania yang dibuat dengan metoda sol-gel biasanya berbentuk amorf dan kristalisasi dengan proses post-deposisi, seperti kalsinasi, hidrotermal, dan sebagainya⁽⁴⁾.

Dari uraian di atas, maka pada penelitian ini dilakukan proses modifikasi dalam sintesis nanopori TiO₂, yaitu dengan penambahan SiO₂, kitosan, dan surfaktan DTAB (Dodesil Trimetil Amonium Bromida) sebagai senyawa pencetak pori dari partikel-partikel. Adapun variabel proses sintesis yang divariasikan adalah perbandingan Ti dan Si dengan penambahan kitosan dan surfaktan DTAB dengan lama kalsinasi 3 jam pada suhu 550°C.

2. Metodologi Penelitian

2.1. Alat dan Bahan

Instrumen yang digunakan adalah oven, furnace, FTIR (JASCO FT-IR 460 plus), XRD (Shimidzu XRD 7000 dengan sumber target CuK α), dan SEM-EDX (JEOL JSM-6360LA).

Bahan yang digunakan adalah kitosan komersil, asam klorida (HCl), asam asetat (Merck), aquadest, Titanium Iso Propoksida (Aldrick 97%), Dietanol Amin (DEA) (Merck), isopropanol (Merck), Tetraetil Ortho Silikat (TEOS) (Merck) dan Surfaktan Dodesil Trimetil Amonium Bromida (DTAB) (Merck).

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Sintesis TiO₂-SiO₂

Sol TiO₂-SiO₂ dibuat dari campuran TiO₂ dan SiO₂. Larutan A yang terdiri dari TIP di dalam isopropanol dan larutan DEA distirrer sampai homogen pada temperatur kamar. Kemudian, larutan B dibuat dari larutan TEOS di dalam isopropanol dengan penambahan katalis HCl 0,01 M, distirrer sampai homogen pada temperatur kamar. Larutan A dan B dicampur dengan perbandingan molar Ti:Si = 1:1 dan 2:1, lalu distirrer sampai homogen hingga volume total larutan 50 mL. Kemudian, campuran tersebut ditambahkan dengan surfaktan DTAB 10%, distirrer sampai homogen. Campuran sol distirrer selama 8 jam pada temperatur kamar, sehingga terbentuk sol yang stabil dan homogen, dan dilanjutkan dengan pembentukan gel pada suhu 110°C selama 15 jam. Gel dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 3 jam untuk memperoleh *powder* TiO₂-SiO₂ dan dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, dan SEM-EDX.

2.2.2 Sintesis TiO₂-SiO₂/Kitosan

Sol TiO₂-SiO₂ dibuat dari campuran TiO₂ dan SiO₂. Larutan A terdapat campuran TIP di dalam isopropanol dan DEA distirrer sampai homogen pada temperatur kamar. Kemudian, larutan B dibuat dari larutan TEOS di dalam isopropanol dengan penambahan katalis HCl, distirrer sampai homogen pada temperatur kamar. Larutan A dan B dicampur dengan perbandingan molar Ti:Si = 1:1 dan 2:1, dan dihomogenkan.

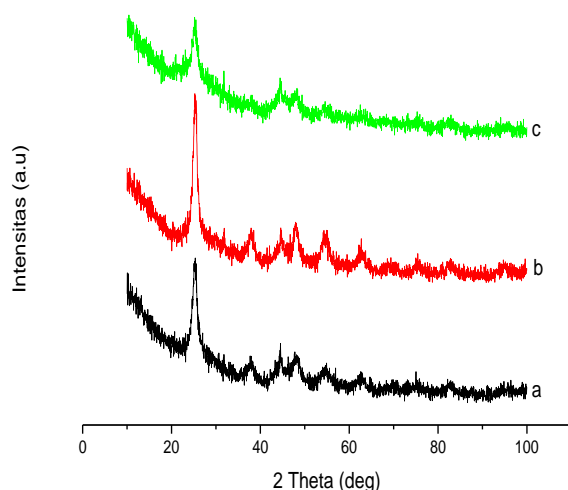
Campuran tersebut ditambahkan dengan surfaktan DTAB 10%, distirrer sampai homogen. Selanjutnya, larutan C, yaitu larutan kitosan dibuat dengan melarutkan kitosan di dalam asam asetat 5%, distirrer sampai homogen. Campuran dari larutan A dan B ditambah dengan DTAB, dicampurkan ke dalam larutan C hingga volume total larutan 50 mL. Campuran sol distirrer selama 8 jam pada temperatur kamar, sehingga terbentuk sol yang stabil dan homogen, dan dilanjutkan dengan

pembentukan gel pada suhu 110°C selama 15 jam. Gel dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 3 jam untuk memperoleh *powder* TiO₂-SiO₂/kitosan. Kemudian, *powder* TiO₂-SiO₂/kitosan dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, dan SEM-EDX.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Analisis XRD (X-Ray Diffraction)

Gambar 1 menunjukkan pola XRD dari TiO₂-SiO₂ (tanpa kitosan), TiO₂-SiO₂/kitosan (2:1) dan TiO₂-SiO₂/kitosan (1:1), masing-masing dengan penambahan DTAB 10 %. Dari pola XRD ini memberi informasi bahwa kristalinitas TiO₂-SiO₂ dipengaruhi oleh adanya kitosan. Intensitas tertinggi menunjukkan struktur kristal TiO₂ anatase dari TiO₂-SiO₂ dan TiO₂-SiO₂/kitosan berturut-turut, yaitu pada $2\theta = 25,19^\circ$ dan $25,33^\circ$. Namun, intensitas puncak yang diperlihatkan dari kedua sampel berbeda.



Gambar 1. Pola XRD dari (a) TiO₂-SiO₂ (2:1) (b) TiO₂-SiO₂/kitosan-(2:1) dan (c) TiO₂-SiO₂/kitosan (1:1) dengan penambahan DTAB 10%

Gambar 1(a) merupakan sampel yang digunakan sebagai kontrol (tanpa kitosan). Puncak TiO₂ anatase dari kontrol TiO₂-SiO₂ menunjukkan intensitas yang lebih rendah dari TiO₂-SiO₂-kitosan (2:1). Terlihat bahwa adanya kitosan pada gambar 1(b) mempengaruhi kristalinitas TiO₂, hal ini dibuktikan dengan meningkatnya intensitas

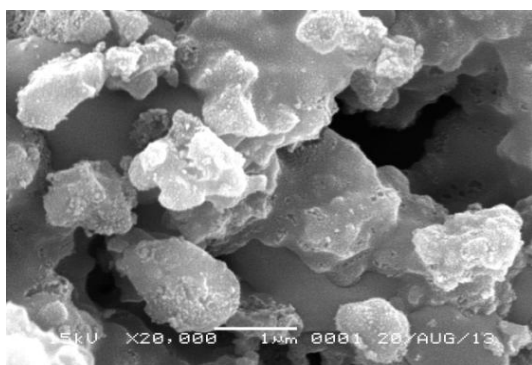
kristal. Sedangkan dengan adanya SiO₂ pada TiO₂, kestabilan fase struktur anatase TiO₂ dapat lebih stabil pada suhu 550°C. Berdasarkan penelitian S. Tursiloadi (2004), TiO₂ anatase stabil pada suhu kalsinasi di bawah 500°C, di atas suhu tersebut terbentuk TiO₂ rutil. Namun, pada gambar 1 memperlihatkan pola XRD TiO₂ dengan penambahan SiO₂ dapat mempertahankan struktur anatase pada suhu kalsinasi 550° C. Dan ketika digunakan kitosan untuk menghibridisasi TiO₂-SiO₂ dapat mempercepat terjadi kristalinitas TiO₂. E. Pabon *et al* (2003) telah melakukan penelitian terhadap TiO₂-SiO₂ dimana pada suhu 550°C TiO₂-SiO₂ masih amorf dan baru terbentuk kristal pada suhu 900°C. Ini menunjukkan adanya kitosan pada TiO₂-SiO₂ mampu meningkatkan kristalinitas pada suhu 550°C.

Variasi perbandingan Ti dan Si bertujuan untuk melihat pengaruhnya terhadap morfologi pori pada kristal yang diperoleh. Dalam penelitian ini variasi perbandingan Ti dan Si adalah 1:1 dan 2:1. Gambar 1b dan 1c, menunjukkan puncak yang dikenali sebagai kristal TiO₂ anatase dari TiO₂-SiO₂/kitosan (2:1) dan TiO₂-SiO₂/kitosan (1:1) pada $2\theta = 25,17^\circ$ dan $25,72^\circ$. Efek perbandingan Ti:Si berbeda memberikan pola struktur kristal TiO₂ yang berbeda pula. Ketika perbandingan Ti:Si = 2:1 terlihat munculnya puncak-puncak baru pada 2θ sekitar 38,5; 48,0; 62,1° yang dikenali sebagai puncak TiO₂ anatase. Puncak-puncak tersebut tidak ditemukan pada TiO₂-SiO₂/kitosan (Ti:Si = 1:1). Ini menunjukkan terbentuknya kristal yang lebih sempurna pada sampel dengan komposisi SiO₂ lebih sedikit (Ti:Si = 2:1), sehingga dapat disimpulkan bahwa terjadinya transformasi kristal menjadi amorf. Hal ini terlihat pada gambar 1 bahwa intensitas puncak TiO₂ anatase dengan komposisi SiO₂ lebih kecil (Ti:Si = 2:1) jauh lebih tinggi dari sampel dengan perbandingan Ti dan Si = 1:1. Puncak yang lebih tajam dan sempit ditunjukkan pula dari sampel pada gambar 1(a) dibandingkan gambar 1(b). Hasil yang diperoleh ini menunjukkan kristalinitas TiO₂-

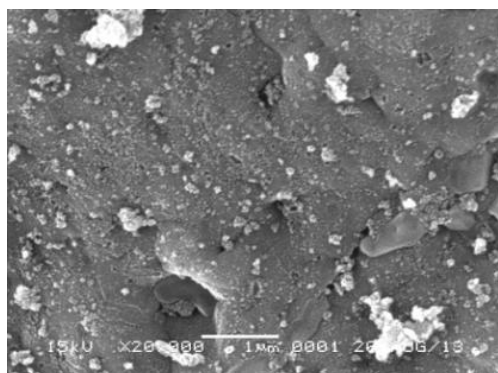
SiO₂/kitosan (Ti:Si = 2:1) jauh lebih baik daripada sampel dengan Ti:Si = 1:1. Selain itu, pada sintesis ini dengan adanya SiO₂, TiO₂ dapat terdispersi ke dalam SiO₂ dan SiO₂ akan melapisi TiO₂ dengan membentuk pori pada permukaan TiO₂, seperti yang diamati pada gambar SEM (gambar 2).

3.2 Analisis SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

Gambar 2 memperlihatkan morfologi TiO₂-SiO₂ dengan perbandingan Ti dan Si 2:1 dengan penambahan surfaktan DTAB 10% dan tanpa penambahan kitosan.



Gambar 2. Analisis SEM dari TiO₂-SiO₂ (2:1) dengan penambahan DTAB 10%, perbesaran 20.000x



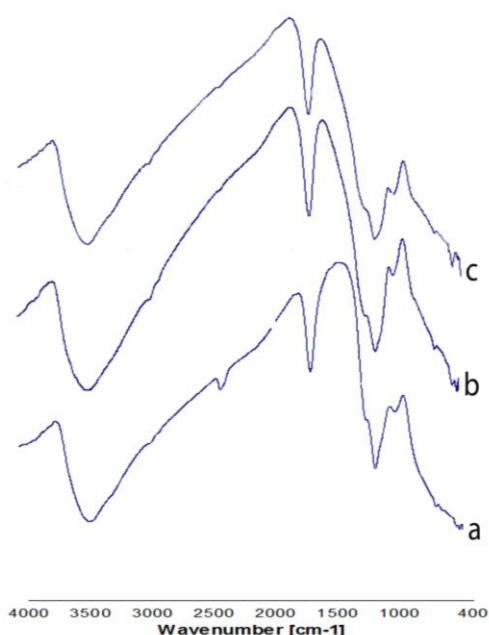
Gambar 3. Analisis SEM dengan perbesaran 20.000x dari TiO₂-SiO₂/kitosan (2:1)

Jika dibandingkan dengan kontrol tanpa adanya kitosan (TiO₂-SiO₂) pada gambar 3, terlihat bahwa terjadi pertumbuhan kristal lebih baik dengan adanya kitosan. Ini sesuai

dengan data XRD dimana kitosan meningkatkan kristalinitas TiO₂-SiO₂. Selain itu, kitosan juga berperan sebagai *template* pencetak pori dan mencegah aglomerasi.

3.3 Analisis FT-IR

Gambar 4 menunjukkan perbedaan informasi spektrum FTIR dari kontrol TiO₂-SiO₂ dan TiO₂-SiO₂/kitosan (2:1) dengan penambahan DTAB 10%. Dari kedua spektrum IR tersebut dapat dilihat adanya gugus-gugus fungsi yang menunjukkan adanya interaksi kimia antara TiO₂ dan SiO₂.



Gambar 4. Spektrum FTIR dari (a) TiO₂-SiO₂ (b) TiO₂-SiO₂/kitosan-2 (c) TiO₂-SiO₂/kitosan-1 dengan penambahan DTAB 10%

Dari gambar spektrum FTIR kontrol TiO₂-SiO₂ dan TiO₂-SiO₂/kitosan-2 di atas terlihat munculnya pita serapan pada angka gelombang 1637,3 cm⁻¹ dan 1635,3 cm⁻¹ yang diperkirakan sebagai gugus OH bending. Selain itu adanya gugus Si-O-Ti yang ditandai pada angka gelombang 956,5 cm⁻¹ dan 948,8 cm⁻¹. Intensitas gugus Si-O-Ti dari TiO₂-SiO₂/kitosan-2 lebih rendah daripada kontrol TiO₂-SiO₂. Ini dikarenakan semakin besar intensitas kristal TiO₂ yang telah diketahui dari data XRD. Adanya O-Ti-O

stretching dan Si-O-Si bending oleh kedua sampel ditandai dengan puncak pada angka gelombang 430,1-429,1 cm^{-1} dan 1100,2 cm^{-1} . Munculnya puncak baru dari $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{/kitosan-2}$ diperkirakan gugus Si-H yang tidak ditemukan pada kontrol $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian sintesis $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{/Kitosan}$ dapat diambil kesimpulan; variasi komposisi Ti dan Si mempengaruhi kristalinitas $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{/kitosan}$, dimana SiO_2 cenderung untuk mentransformasi struktur kristal ke amorf. Tetapi, adanya SiO_2 dapat meningkatkan kestabilan panas dan memberi pori pada $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{/kitosan}$. Sedangkan, adanya surfaktan DTAB dapat mencegah aglomerasi partikel dari $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{/kitosan}$ yang dihasilkan.

5. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih kepada analis Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA Unand.

Referensi

1. Shi, L., Zhao, Y., Zhang, X., Su, H. dan Tan, T., **2005**, Antibacterial and Antimildew Behaviour of Chitosan/Nano- TiO_2 composite Emulsion, *Korean Journal Chemical Engineering*, Vol. 25, No. 6, Hal. 1434-1438
2. Hu, S., Li, F., dan Fan, Z., **2012**, Preparation of SiO_2 -Coated TiO_2 Composite Materials with Enhanced Photocatalytic Activity Under UV Light. *Bulletin of The Korean Chemical Society*, Vol. 33, No. 6, Hal. 1895-1899
3. Pebriani, R. H., Rilda, Y., dan Zuhadjri. **2012**, Modifikasi Komposisi Kitosan Pada Proses Sintesis Komposit $\text{TiO}_2\text{-Kitosan}$, *Jurnal Kimia Unand*, Vol. 1, No. 1, Hal. 40-47
4. Tursiloadi, S., Hirashima, H., dan Yamanakaz, Y., **2004**, Crystallization Behaviour and Micromorphology of Sol-Gel Derived Mesoporous Nano-Particles Titania. *Indonesian Journal of Material Science*, Vol. 6, No. 1, Hal. 1-6
5. Balachandaran, K., Venckatesh, R., dan Sivaraj, Rajeshwari., **2010**, Synthesis of Nano $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Composite Using Sol-Gel Method: Effect on Size, Surface Morphology and Thermal Stability, *International Journal of Engineering Science and Technology*, Vol. 2, No. 8, Hal. 3695-3700
6. Pabon, E., Retuert, J., Quijada, R., dan Zarate, A., **2004**, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Mixed Oxides Prepared by A Combined Sol-Gel and Polymer Inclusion Method, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 67, Hal. 195-203
7. Valtierra, J. M., Reyes, C. F., Calixto, S., Bosch, P., dan Lara, V. H., **2007**, The Influence of Surfactants on The Roughness of Titania Sol-gel Films, *Material Characterization*, Vol. 58, Hal. 233-242
8. Reli, M., Koci, K., Matejka, V., Kovar, P., dan Obalova, L., **2012**, Effect of Calcination Temperature and Calcination Time on The Kaolinite/ TiO_2 Composite for Photocatalytic Reduction of CO_2 , *Geoscience Engineering*, Vol. LVIII, No. 4, Hal. 10-22
9. Rilda, Y., Alief, A., Zuhadjri., Septiani, U., dan Yulita, R., **2013**, Sintesis Biomaterial Kitosan- TiO_2 Pada Proses Kalsinasi Temperatur Rendah, *Proceeding Seminar Nasional BKS PTN Wilayah Barat*, Tanggal 10-12 Mei 2013 di UNILA Lampung