JURNAL KIMIA UNAND

ISSN No. 2303-3401

Volume 2 Nomor 4
November, 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. **STUDI TOKSISITAS FLOROANILIN BERDASARKAN HUBUNGAN KUANTITATIF STRUKTUR AKTIFITAS (HKSA) BEBERAPA AMINA AROMATIS** 1-8
   Ridhatul Husna, Emdeniz, dan Imelda

2. **PENYERAPAN ION LOGAM Cd(II) DAN Zn(II) DARI LARUTAN MENGGUNAKAN BIJI BUAH SIRSAK (*Annona muricata* L)** 9-18
   Ayu Rahmadani, Edison Munaf, dan Rahmiana Zein

3. **TRANSPOR DAN PEMEKATAN FENOL MELALUI MEMBRAN KLOROFORM DENGAN METODA MEMBRAN CAIR FASA RUAH SECARA DINAMIS** 19-24
   Aisyah Fitri, Refinel, dan Admin Alif

4. **PEMANFAATAN EKSTRAK DAUN JAMBU BIJI (*Psidium guajava* L) SEBAGAI INHIBITOR KOROSI BAJA St.37 DALAM MEDIUM ASAM KLORIDA** 25-32
   Ayu Kurnia Permata Sari, Yeni Stiadi, dan Emriadi

5. **ISOLASI DAN KARAKTERISASI ENZIM LIPASE DARI *Aspergillus niger* YANG DIGUNAKAN SEBAGAI BIOKATALIS UNTUK PEMBUATAN BIODIESEL** 33-41
   Dedy Setiady, Zulkarnain Chaidir, dan Syukri

6. **SEL FOTOVOLTAIK ALIRAN KONTINU DARI SISTEM KI/KI_3 DENGAN MEMBRAN KERAMIK SEBAGAI PEMISAH** 42-48
   Diana Vanika, Admin Alif, dan Olly Norita Tetra

7. **OPTIMASI PENENTUAN Fe(III) DAN Co(II) SECARA SIMULTAN DENGAN VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)** 49-57
   Deswati, Hamzar Suyani, dan Hinur Awa

8. **STUDI SPEKTROSKOPI *BLENDING* GARAM TRANSISI NIKEL(II) KLORIDA PADA ZnO DALAM ASETONITRIL** 58-62
   Eka Mai Sosila Detri, Admi, dan Syukri

9. **PRODUKSI BIOETANOL DARI AMPAS SAGU *(Metroxylon sp)* MELALUI PROSES *PRETREATMENT* DAN METODE *SIMULTANEOUS SACCHARIFICATION FERMENTATION (SSF)*** 63-68
   Khairunnisah, Marniati Salim, dan Elida Mardiah

10. **PENENTUAN Cu DAN Zn PADA BUAH APEL (*Malus Sylvestris Mill)* DAN BUAH MELON (*Cucumis melo L)* DENGAN METODA VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)** 69-74
Nur Afriyanti, Umiati Loekman, dan Yefrida

11. **EFEK PENAMBAHAN SURFAKTAN CTAB PADA SINTESIS SENYAWA ZnO/KITOSAN DAN KARAKTERISASINYA** 75-79
Silvi Kurniawan, Yetria Rilda, dan Syukri Arief

STUDI TOKSISITAS FLOROANILIN BERDASARKAN HUBUNGAN KUANTITATIF STRUKTUR AKTIFITAS (HKSA) BEBERAPA AMINA AROMATIS

Ridhatul Husna, Emdeniz, dan Imelda

Laboratorium Kimia Komputasi Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

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

Abstract

A study on quantitative analysis of structure and activity relationship of aniline derivatives had been performed by multilinear regression analysis. Structural parameters were obtained from optimization geometry structure by using semiempiris Austin Model 1 (AM1) and Parametered Model 3 (PM3) methods while the toxic activity of the experimental was acquired from literature. The dependent variable is toxic activity (-log IC_{50}) and the independent variables are polarizability (α), log P, dipole moment (μ), E_{LUMO} and E_{HOMO}. Best QSAR equations based on multilinear regression analysis was obtained from the PM3 method is as follows:

$$-\log IC_{50}\ pred = -6.589 + 0.225\ (\alpha) - 1.201\ (\log P) + 0.120\ (\mu) - 0{,}709\ (E_{HOMO}) + 1.665\ (E_{LUMO})$$

With regression parameters: n = 11, R^2 = 0,93, SD = 0,42

Flouroaniline toxic activity (-log IC_{50}) at 2-floroaniline, 4-floroaniline, 3-floroaniline, 2,5-difloroaniline, 2,4-difloroaniline, 3,4-difloroaniline, 2,4,6-trifloroaniline, 2,3-difloroaniline, 3,4,5-trifloroaniline are 3.85; 3.86; 3.97; 4.10; 4.13; 4.33; 4.34; 4.35; 4.78, respectively.

***Keywords*:** Aromatic Amines, Toxicity, HKSA, AM1, PM3

I. Pendahuluan

Anilin termasuk golongan senyawa amina aromatis. Amina aromatis banyak digunakan dalam jumlah besar untuk keperluan industri pestisida, farmasi, plastik, dan industi zat warna. Karena sifat polaritas serta kelarutannya yang tinggi dalam air, senyawa amina aromatis banyak dijumpai dalam lingkungan air. Sifat lain dari amina aromatis yang sangat mendapat perhatian adalah sifat toksik dan karsinogen. Karena sifat-sifatnya itu tidaklah mengherankan jika penelitian tentang keberadaan amina aromatis dalam air telah banyak dilakukan[1,2].

Seiring dengan perkembangan sains komputasi khususnya untuk pemecahan masalah perhitungan *molecular* yang berbasis kimia kuantum, kimia komputasi berkembang dengan cepat sebagai salah satu cabang ilmu kimia. Salah satu aplikasi dari kimia komputasi dalam bidang kimia medisinal adalah kajian analisis hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas (HKSA). Beberapa HKSA untuk toksisitas bahan kimia tunggal telah dikembangkan dalam dua dekade terakhir. Baru-baru ini, HKSA

juga telah digunakan dalam studi toksisitas bersama campuran, dan beberapa parameter *physiochemical* campuran yang berasal dari percobaan atau perhitungan yang digunakan untuk memprediksi toksisitas campuran. Netzeva melaporkan penelitian HKSA senyawa amina aromatis dimana melakukan analisis terhadap *Chorella vulgaris*[3-7].

Untuk analisis HKSA, diperlukan perangkat komputasi guna proses pengumpulan deskriptor untuk analisis kemometri. Pada pengumpulan deskriptor berupa struktur molekul maka digunakan perhitungan mekanika kuantum dan dipilih metode semiempirik AM1 dan PM3[3].

Berdasarkan pada parameter yang digunakan, analisa HKSA digolongkan dalam 3 metode, yaitu metode Hansch, metode Free-Wilson dan metode 3 dimensi (*Comparative Molecular Field Analysis* (CoMFA)). Metode Hansch 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. Metode analisis Free-Wilson merupakan prosedur alternatif dari analisis Hansch. Metode analisis yang juga disebut teori kontribusi gugus atau metode *de novo* ini didasarkan asumsi bahwa sumbangan variasi substitusi gugus-gugus dalam struktur senyawa induk memberikan kontribusi secara linier terhadap aktivitas biologis. Analisis HKSA-3D dikembangkan sebagai antisipasi permasalahan yang terdapat pada metode Hansh, yaitu senyawa-senyawa enantiomer yang memiliki kuantitas sifat fisikokimia yang sama, tetapi memiliki aktivitas biologis berbeda[8-10].

Pada penelitian ini dilakukan analisis studi toksisitas berdasarkan analisis Hansch, dimana toksisitas merupakan variabel tak bebas sebagai fungsi dari struktur elektronik. Analisis ini menggunakan variabel sifat fisika kimia senyawa yang diperoleh dari struktur hasil optimasi geometri menggunakan metode semiempirik AM1 dan PM3.. Tahir melaporkan muatan bersih atom sebagai parameter pada kajian HKSA berhasil digunakan. Metode yang sama juga berhasil digunakan untuk kajian HKSA senyawa fenil etil amina. Metode-metode tersebut dapat berhasil baik untuk memilih variabel bebas yang berpengaruh dan hasilnya dapat digunakan untuk mendesain senyawa turunan baru[11].

Parameter yang akan dihitung untuk penelitian ini antara lain: polaritas (α), log P, momen dipol (μ), E_{HOMO} dan E_{LUMO}. Hubungan kuatitatif antara variabel terikat dengan variabel bebas diolah menggunakan metode statistik multilinear menggunakan program SPSS (*Statistical Product and Service Solutions*) for windows 17.0.

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh hubungan kuantitatif -log IC_{50} dengan parameter struktural, dan untuk memprediksi nilai toksisitas (-log IC_{50}) senyawa derivat anilin yang belum ada nilai aktivitasnya dari hasil perhitungan secara eksperimen.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan, Peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah satu seri senyawa derivat anilin serta nilai aktivitas toksik (-log IC_{50}) yang diungkapkan dalam yang didapatkan dari penelitian Lu GH[6]. Alat-alat yang digunakan yaitu sebuah perangkat keras berupa komputer dengan Perangkat keras berupa komputer dengan *processor Intel® Atom™ CPU N2800 1.86 GHz, memory 2.00 GB*. Perangkat lunak kimia komputasi: program *Hyperchem™ for windows* versi 7.0. Perangkat lunak statistik: program *Statistical Package for Service Solutions* (*SPSS) for Windows* versi 17.0.

Tabel 1. Nilai Aktivitas Toksik Senyawa Anilin dan Derivat Anilin[6].

No	Molekul	Toksisitas Bakteri (mol/L)
1	Anilin	3,66
2	2-kloroanilin	3,68
3	3-kloroanilin	3,83
4	4-kloroanilin	3,90
5	4-bromoanilin	3,88
6	2,4-dikloroanilin	4,11
7	3,4-dikloroanilin	4,41
8	2,5-dikloroanilin	4,30
9	2,4,6-trikloroanilin	4,74
10	2,4-dinitroanilin	4,65
11	N-metilanilin	3,36

2.2. Prosedur penelitian

Dalam 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 semiempiris 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 polaritas, log P, momen dipol (μ), E_{HOMO}, dan E_{LUMO}. Aktivitas toksik hasil eksperimen derivat anilin (-log $IC_{50\ ekp}$) terhadap bakteri yang digunakan sebagai variabel terikat tercantum pada Tabel 1.

Tahap selanjutnya dari penelitian ini adalah menentukan korelasi antara aktivitas toksik hasil eksperimen (-log $IC_{50\ ekp}$) dengan masing-masing deskriptor, dihitung dengan metode analisis regresi linier menggunakan perangkat lunak SPSS 17 dengan metode enter. Selanjutnya dari 5 variabel bebas yang tersedia dibuat variasi variabel bebas, sehingga akan didapatkan beberapa bentuk alternative 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 (*Predicted Residual Sum of Squares*) nya.

Nilai PRESS didapatkan dari persamaan:

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

Persamaan yang mempunyai nilai PRESS terkecil dipilih sebagai persamaan yang terbaik untuk memprediksi nilai aktivitas toksik (–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 $IC_{50\ ekp}$ yang tercantum pada Tabel 1.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Optimasi senyawa anilin dan derivat anilin

Optimasi senyawa anilin dan derivat anilin didapatkan dari program *hyperchem* dengan menggunakan metode semiempiris AM1 Dan PM3. Untuk menentukan variabel-variabel bebas yang akan dipilih dalam pembentukan model persamaan HKSA digunakan analisis multilinear. Sardjoko

menyatakan bahwa jumlah parameter bebas dapat dikurangi atau ditambah[12]. Jumlah variabel bebas yang dianalisis dalam penelitian ini berjumlah 5 parameter, yaitu polaritas (α), log P, momen dipol (μ), E_{Homo} dan E_{Lumo} yang dilakukan dengan HKSA properties pada program *hyperchem*.

Polaritas merupakan ukuran kepolaran suatu senyawa. Senyawa yang bersifat polar maka efek toksiknya akan semakin rendah atau semakin non toksik yang disebabkan karena senyawa tersebut akan larut dalam tubuh yang dapat dikeluarkan melalui keringat atau urin.

log P merupakan koefsien partisi n-oktanol/air yang merupakan ukuran kenonpolaran suatu senyawa[5]. Semakin non polar suatu senyawa maka efek toksik meningkat yang disebabkan karena senyawa tersebut akan mengendap dalam tubuh.

Momen dipol masing-masing anilin dan derivat anilin berbeda-beda. Momen dipol bertambah dan berkurang karena adanya pengaruh substituen penarik elektron. Momen dipol dipengaruhi oleh struktur molekul. Jika struktur molekul bertambah maka momen dipolnya juga akan berubah.

Pada penelitian ini juga dihitung nilai E_{HOMO} dan E_{LUMO} dan didapatkan selisih E_{HOMO} dan E_{LUMO} atau celah pita (ΔE). Semakin kecil (ΔE) suatu senyawa maka senyawa tersebut akan semakin kurang stabil dan toksisitasnya semakin besar.

3.2 Korelasi Parameter Senyawa Anilin dan Derivat Anilin dengan Aktivitas Toksik

Analisis korelasi dilakukan untuk mengetahui derajat hubungan linear antara aktivitas toksik (–log IC_{50}) senyawa anilin dengan seluruh parameter. Dimana aktivitas toksik (–log IC_{50}) bertindak sebagai variabel terikat dan polaritas, log P, momen dipol, E_{Homo} dan E_{Lumo} sebagai variabel bebas. Analisis korelasi dilakukan terhadap parameter struktural yang dihitung dengan menggunakan metode AM1 dan PM3. Hasil korelasi dapat dilihat pada Tabel 2 dan 3. Nilai log P memberikan nilai yang besar terhadap nilai aktivitas toksik (–log IC_{50}) dimana nilai korelasinya adalah -0,834. Besaran angka korelasi yang berkisar antara 1 sampai -1 berarti hubungan antara dua variabel semakin kuat, sebaliknya jika nilai mendekati 0 berarti hubungan kedua variabel semakin lemah[13]. Tanda negatif menunjukkan arah yang berlawanan atau variabel bebas berbanding terbalik dengan variabel terikat (-log IC_{50}). Dan μ memberikan nilai korelasi yang kecil yaitu 0,482 pada metode AM1 dan 0,502 pada metode PM3.

Tabel 2. Koefisien korelasi antara variabel bebas dan variabel terikat dengan metode AM1

No.	Parameter	-log IC_{50}
1	-log IC_{50}	1
2	α	0,832
5	log P	-0,834
6	μ	0,482
7	E_H	-0,705
8	E_L	-0,811

Tabel 3. Koefisien korelasi antara variabel bebas dan variabel terikat dengan metode PM3

No.	Parameter	-log IC_{50}
1	-log IC_{50}	1
2	α	0,832
5	log P	-0,834
6	μ	0,502
7	E_H	-0,555
8	E_L	-0,744

Data korelasi tersebut belum cukup kuat untuk menjawab apakah ada atau tidaknya hubungan antara variabel bebas dengan aktivitas toksik. Untuk melihat adanya faktor lain yang mempengaruhi signifikansi data perlu dilakukan analisis multilinear.

3.3 Penentuan Model Persamaan HKSA Terbaik

Melalui perhitungan statistik analisis regresi multilinear menggunakan program *SPSS For Windows 17.0*, didapat

model persamaan HKSA. Nilai parameter-parameter statistik (R, R^2, SD, dan F) yang didapatkan digunakan untuk menentukan model persamaan terbaik dari metode AM1 dan PM3. Kemungkinan model persamaan HKSA menggunakan paket program *SPSS For Windows 17.0* dapat dilihat pada Tabel 4 dan 5.

Tabel 4. Variabel bebas yang telibat dalam model persamaan metode AM1

No.	Variabel yang terlibat	PRESS
1.	α, log P, μ, E_H, E_L	0,129311
2.	α, log P, μ	0,147980
3.	α, log P, μ, E_H	0,168450
4.	α, log P, E_H,E_L	0,143744

.

Tabel 5. Variabel bebas yang telibat dalam model persamaan metode PM3

No.	Variabel yang terlibat	PRESS
1.	α, log P, μ, E_H, E_L	0,126871
2.	α, log P, μ	0,155026
3.	α, log P, μ, E_H	0,155905
4.	α, log P, E_H, E_L	0,153653
5.	α, log P	0,173201

Setelah dilakukan uji PRESS pada model persamaan, didapatkan nilai PRESS yang terkecil pada metode AM1 dan PM3. Selanjutnya dari dua model persamaan yang terbaik dari dua metode semiempiris AM1 dan PM3, dipilih satu model persamaan terbaik. Dari Tabel 6 dapat dilihat perbedaan dari kedua metode tersebut.

Tabel 6. Persamaan terbaik AM1 dan PM3 pada model persamaan 1

No.	Parameter	Metode AM1	Metode PM3
1	R	0,965	0,966
2	R^2	0,932	0,933
3	AR^2	0,864	0,866
4	SD	0,420	0,421
5	F	13,667	13,949
7	PRESS	0,129	0,127

Nilai parameter R yang mendekati 1 dan nilai parameter $R^2 \geq 0,9$ atau medekati angka 1 ataupun sama dengan 1 maka pengaruh yang diberikan variabel bebas terhadap variabel terikat adalah sangat baik. Pada metode AM1 nilai R yang mendekati nilai 1 terdapat pada model persamaan 1, dimana R = 0,965 dan R^2 = 0,932. Begitu juga dengan metode PM3, nilai R yang mendekati nilai 1 terdapat pada model persamaan 1, dengan R = 0,966 , R^2 = 0,933.

Parameter diatas meskipun secara statistik telah mencukupi tetapi belum dapat gambaran yang rill tentang kemampuan prediksi dari model persamaan yang dihasilkan. Untuk melihat kemampuan prediksi dari model persamaan yang dihasilkan dapat digunakan parameter statistik lain yaitu PRESS[14]. Nilai uji PRESS dapat dilihat juga pada 6. Semakin kecil nilai PRESS maka kemampuan memprediksi nilai aktivitas dari persamaan yang dihasilkan semakin bagus[3]. Dari data tersebut dapat dilihat bahwa nilai PRESS yang lebih kecil terdapat pada metode PM3 dengan nilai PRESS sebesar 0,127 yang menyatakan bahwa kemampuan persamaan yang dihasilkan cukup baik untuk memprediksi toksisitas anilin dan turunannnya.

3.4 Hasil Analisis Regresi Multilinear

Dari hasil persamaan regresi multilinear yang menyatakan hubungan struktur elektronik dengan aktivitas toksik (–log IC_{50}) yang merupakan variabel terikat dan polaritas, log P, momen dipol, E_{HOMO} dan E_{LUMO} sebagai variabel bebas yang dilakukan dengan metode AM1 dan PM3 maka dapat ditulis persamaan HKSA sebagai berikut:

1. Metode AM1

-log IC_{50} prediksi = -8,831 + 0,206 (pol) – 1,074 (log P) – 0,030 (μ) – 1,075 (E_{HOMO}) + 1,318 (E_{LUMO})

Dengan parameter regresi: n = 11, R^2 = 0,932, SD = 0,420

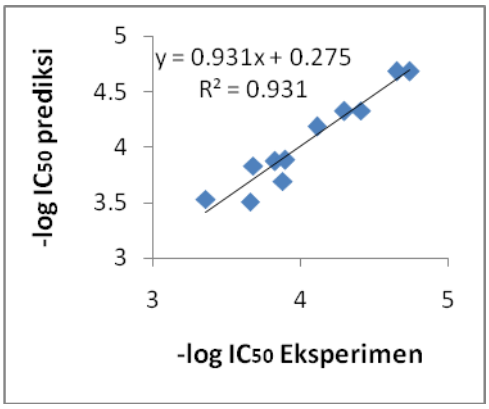
2. Metode PM3

$-\log IC_{50}$ prediksi = -6,589 + 0,225 (pol) – 1,201 (log P) + 0,120 (μ) - 0,709 (E_{HOMO}) + 1,665 (E_{LUMO})

Dengan parameter regresi : n = 11, R^2 = 0,933, SD = 0,421

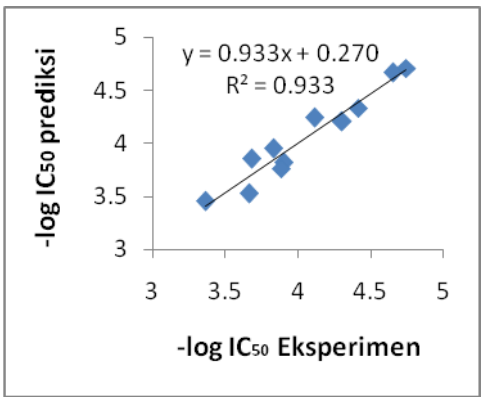
Bila ditinjau dari harga R^2 pada metode PM3 yaitu sebesar 0,933 yang hampir menunjukkan hubungan yang lebih kuat antara parameter struktural senyawa anilin dan derivatnya dengan nilai aktivitas toksik (–log IC_{50}) dibandingkan dengan metode AM1 yang memiliki nilai R^2 adalah 0,932. Nilai R^2 untuk model hubungan yang bersifat ideal, parameter statistik ini sudah memenuhi kaidah HKSA secara umum[8]. Sedangkan untuk standar deviasi yang diperoleh dari metode AM1 yaitu 0,420 dan pada metode PM3 yaitu sebesar 0,421. Hal ini menyatakan bahwa penyimpangan data kedua metode relatif kecil.

Berdasarkan persamaan analisis regresi multilinear dengan metode AM1 dan PM3 didapatkan bahwa E_{LUMO} memberikan sumbangan energi yang besar terhadap nilai aktivitas toksik (–log IC_{50}) yaitu sebesar 1,318 pada metode AM1 dan 1,665 pada metode PM3.



Gambar 1. Hubungan nilai –log $IC_{50\ eksperimen}$ dengan nilai –log $IC_{50\ prediksi}$ senyawa anilin dan derivat anilin dengan metode AM1

Berdasarkan persamaan regresi mulitilinear tersebut dapat dilihat grafik hubungan aktivitas toksik (-log IC_{50}) prediksi dari senyawa anilin dan derivat anilin yang disajikan pada gambar 1 dan 2.



Gambar 2. Hubungan nilai –log $IC_{50\ eksperimen}$ dengan nilai –log $IC_{50\ prediksi}$ senyawa anilin dan derivat anilin dengan metode PM3

Parameter yang dihitung dengan menggunakan metode AM1, dari gambar 1 didapatkan persamaan regresinya yaitu y = 0,931x + 0,275 dengan R^2 = 0,932. Dan pada gambar 2 yang data parameternya dengan menggunakan metode PM3 didapatkan persamaan regresinya yaitu y = 0,933x + 0,270 dan R^2 = 0,933. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa metode PM3 relatif tidak berbeda dibandingkan metode AM1.

Dari analisa parameter statistik untuk persamaan regresi multilinear serta uji lanjutan dengan data eksperimen persamaan regresi linear (Gambar 1 dan 2) dapat disimpulkan metode PM3 relatif lebih baik digunakan untuk memprediksi aktivitas toksik derivat anilin.

Setelah didapatkan metode yang relatif baik, maka diuji senyawa derivat floroanilin yang belum ada data eksperimennya dengan parameter polaritas, log P, momen dipol, E_{HOMO}

dan E_{LUMO} yang nilai data parameternya didapatkan setelah dihitung dengan program *Hyperchem.* Setelah dihitung parameter struktural tersebut kemudian dimasukkan dalam persamaan HKSA untuk parameter PM3 dan didapatkan nilai aktivitas toksik (–log IC_{50}) prediksinya. Nilai aktivitas toksik (–log IC_{50}) prediksi senyawa floroanilin dapat dilihat pada Tabel 7.

Tabel 7. Nilai aktivitas toksik (-log IC_{50} prediksi) senyawa floroanilin

No	Senyawa Floroanilin	–log IC_{50} prediksi
1.	2-floroanilin	3,84634
2.	3-floroanilin	3,96501
3.	4-floroanilin	3,85839
4.	2,3-difloroanilin	4,35071
5.	2,4- difloroanilin	4,12618
6.	3,4- difloroanilin	4,33143
7.	2,5- difloroanilin	4,10363
8.	2,4,6-trifloroanilin	4,33386
9.	3,4,5-trifloroanilin	4,77633

IV. Kesimpulan

Dari analisa parameter statistik untuk persamaan regresi multilinear antara aktivitas toksik (–log IC_{50}) dengan parameter struktural dan regresi linear antara aktivitas toksik (–log IC_{50}) prediksi dengan aktivitas toksik (–log IC_{50}) eksperimen didapatkan metode PM3 relatif lebih baik dibandingkan dengan metode AM1. HKSA toksik derivat anilin dengan parameter struktural yang didapat dengan menggunakan metode PM3 adalah:

$$-\log IC_{50}\ \text{prediksi} = -6{,}589 + 0{,}225\ (\text{pol}) - 1{,}201\ (\log P) + 0{,}120\ (\mu) - 0{,}709\ (E_{HOMO}) + 1{,}665\ (E_{LUMO})$$

Nilai aktivitas toksik senyawa floroanilin meningkat dengan urutan berikut: 2-floroanilin, 4-floroanilin, 3-floroanilin, 2,5-difloroanilin, 2,4-difloroanilin, 3,4-difloro anilin, 2,4,6-trifloroanilin, 2,3-difloroanilin, 3,4,5-trifloroanilin yaitu sebesar 3,84634; 3,85839; 3,96501; 4,10363; 4,12618; 4,33143; 4,33386; 4,35071; 4,77633.

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih diberikan kepada analis Laboratorium Kimia Komputasi Jurusan Kimia FMIPA Unand.

Referensi

1. Sentra Informasi Keracunan Nasional (SIKerNas) Pusat Informasi Obat dan Makana, **2012**, *Badan BPOM RI*
2. Wibowo, I. Y., **2001**, Uji Keberadaan Amina aromatis Hasil Biodegradasi Zat Warna Azo, Bogor.
3. Puspitasari, N. S., Tahir, I., dan Mudasir, **2006**, Aplikasi Principal Component Regression Untuk Analisis QSAR Senyawa Antioksidan Turunan Flavon / Flavonol Menggunakan Deskriptor Elektronik Hasil Perhitungan Metode AM1, *Berkala MIPA*, 16 (3), 19-25.
4. Lu, G. H., Yuan, X., dan Wang, C,. **2003**, Quantitative Structure–Toxicity Relationships for Substituted Aromatic Compounds to *Vibrio fisheri*. *Bull Environ Contam Toxicol 70:832-838*.
5. Chao, W., Guanghua, L. U., Zhuyun, T., dan Xiaoling, Guo., **2008**, Quantitative Structure Activity Relationship for Joint Toxicity of Substitued Phenols and Anilins to *Scenedesmus obliquus* Structure-Activity. Journal of Environmental Sciences 20, 115-119.
6. Lu, G. H., Wang, C., Wang, P. F., dan Chen, Z. Y., **2009**, Joint Toxicity Evaluation and QSAR Modeling of Aromatic Amines and Phenols to Bacteria. *Bull Environ Contam Toxicol 83:8-14*.
7. Netzeva, T, I., Dearden, D, J., Edwards, R., Worgan, A. D. P., dan Cronin, M. T. D., **2004**, Toxicological Evaluation and QSAR Modelling of Amina

Aromatic to *Chorella vulgaris,* Bull. Environ. Contam. Toxicol. 73:385-391.

8. Alim, S., Tahir, I., Pradipta, M. F., **2000**, Terapan Analisis Hansch Pada Hubungan Struktur Dan Toksisitas Senyawa Fenol Berdasarkan Parameter Teoritik. *Makalah Seminar Nasional Kimia Fisik I*, Malang.
9. Tahir, I., Wijaya, K., dan Widianingsih, D., **2003**, Hubungan Kuantitatif Struktur- Aktivitas Antiradikal Senyawa Turunan Flavon/Flavonol Berdasarkan Pendekatan Free-Wilson*, Makalah Seminar Fisik III*, Semarang.
10. Ari, B. S., Quantitative Structure Activity Relationship, elisa1.ugm.ac. id/files/Arie_BS/EcRhowxc/HKSA. Pdf, download pada 17 Juni 2013.
11. Tahir, I., Wijaya, K., dan Widianingsih, D., **2003**, Terapan Analisis Hansch Untuk Aktivitas Antioksidan Senyawa Turunan Flavon / Flavonol, *Makalah Seminar Khemometri*, Jogjakarta
12. Mudasir, Putri, I. D. P. M., dan Tahir, I., **2003**, Analisis Hubungan Kuantitatif Antara Struktur Elektronik dan Aktivitas Fungisida Turunan 1,2,4-Thiadiazolin, *Indo.J. Chem.,* 3 (1), 39-47.
13. Priyatno, D., **2010**, Paham Analisa Statistik Data dengan SPSS, Media Kom, hal. 22, 55-61.
14. Syarifah, N., Iswanto, P., dan Tahir, I., **2004**, Hubungan Kuantitatif Dan Aktivitas Antikanker Senyawa Turunan Estradiol Hasil Perhitungan Metode Semiempiris AM1, *Prosising Seminar Nasional Kimia XV*.

PENYERAPAN ION LOGAM Cd(II) DAN Zn(II) DARI LARUTAN MENGGUNAKAN BIJI BUAH SIRSAK (*Annona muricata* L)

Ayu Rahmadani, Edison Munaf, dan Rahmiana Zein

Laboratorium Kimia Analisis Lingkungan Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

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

Abstract

An investigation of adsorption of metal ions Cd(II) and Zn(II) with using the seed of soursop (*Annona muricata L.*) has been achieved. This work has studied some parameters, they are : pH, contact time, stirring speed, metal ion concentration, biosorben dosage and bicomponent solution. Langmuir and Freundlich isotherm for such process have been also determinated. The optimum adsorption capacity of metal ion Cd(II) obtained at concentration 200 mg/L, pH 6, biosorbent dosage 1 g, stirring speed 150 rpm, contact time 90 minutes is 3.59 mg/g. For metal ion Zn(II), adsorption capacity obtained at pH 4, metal ion concentration 150 mg/L, contact time 30 minutes, stirring speed 150 rpm, and biosorbent dosage 1 g is 1.92 mg/g.

***Keywords*:** abstract, sorption, metal ion, *Annona muricata* L

I. Pendahuluan

Pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh logam berat yang dilepaskan ke lingkungan akibat kegiatan manusia seperti kegiatan pertambangan, produksi energi dan bahan bakar, pelapisan logam, pengolahan air limbah dan kegiatan pertanian, menjadi salah satu masalah utama lingkungan di beberapa negara industri[1 dan 2].

Air limbah banyak dihasilkan oleh industri tekstil, penyamakan kulit, kertas, karet, kosmetik dan makanan yang dikenal sebagai konsumen zat pewarna dan pigmen terbanyak. Sebagian besar limbah tersebut bersifat karsinogenik dan mutagenik karena adanya kandungan bahan kimia yang berbahaya dalam proses pembuatannya. Oleh karena itu penghilangan bahan kimia berbahaya dalam limbah merupakan masalah lingkungan yang penting untuk diatasi. Ada beberapa metoda yang digunakan dalam mengatasi hal tersebut diantaranya adalah biodegradasi, oksidasi kimia, elektrolisis, adsorpsi, pengumpalan kimia, dan fotokatalisis. Namun proses adsorpsi merupakan solusi alternativ pengolahan limbah yang cukup efektif, Metoda ini memiliki beberapa keunggulan seperti biaya yang relatif tidak mahal, fleksibel, metodanya mudah untuk dikerjakan, dapat dilakukan regenerasi dan sensitiv terhadap logam berat[3].

Biosorpsi merupakan salah satu teknik yang menjanjikan dalam penghilangan logam berat di lingkungan air, dimana adsorben berasal dari bahan lignoselulosa. Pencarian teknologi baru dalam menghilangkan logam berat dari air limbah diarahkan pada biosorpsi, yaitu berdasarkan pada logam yang terikat pada berbagai bahan biologi. Biosorpsi berlangsung cepat dan reaksinya reversibel. Lignoselulosa memiliki

kemampuan pertukaran ion dan karakteristik penyerapan yang umum, contohnya selulosa, hemiselulosa, pektin, lignin dan protein. Produk pertanian memiliki kemampuan yang sangat bervariasi dalam menghilangkan logam dari larutan. Kemampuan bahan biologi untuk menyerap ion logam mendapat banyak perhatian untuk dikembangkan karena efisien, bagus dan teknologinya murah untuk pengolahan air limbah dengan konsentrasi logam yang rendah yaitu 1 mg/L. Dalam beberapa tahun terakhir perhatian khusus telah difokuskan pada bahan penyerap alami sebagai alternatif dalam penghilangan logam berat dengan pertimbangan pada lingkungan dan ekonomi. Material alami tersedia dalam jumlah besar atau produk limbah tertentu hasil dari industri atau pertanian memiliki potensi sebagai bahan penyerap dengan biaya yang murah[4].

Biosorben dapat tersedia di alam atau dari limbah tanaman. Beberapa biosorben yang telah digunakan antara lain kulit manggis[1], tongkol dan daun jagung[5], alga dan biomassa tanaman *Reynoutria japonica*[6], bentonite alam[7], bambu[8], abu ampas teh [9], kulit durian[10], biji mangga dan limbah kakao[11] dan limbah tanaman lainnya. Berdasarkan literatur di atas akan dipelajari kemampuan biji buah sirsak (*Annona muricata L*) sebagai biosorben ion logam Cd(II) dan Zn(II).

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan

Bahan yang digunakan adalah biji buah sirsak. Larutan standar $Cd(NO_3)_2$ dan $Zn(NO_3)_2$ 1000 mg/L, NaOH, HNO_3 65% dan aquadest. Semua reagen yang digunakan merupakan produksi dari Merk (Darmstad, Germany).

Alat dan instrumentasi

Alat-alat yang digunakan adalah cruisher (Fritsch, Germany), mortal grinding (Fritsch, Germany), timbangan analitis (Kern, ABJ), rotary shaker (Edmund Buhler), pH meter (Metrohm, Swiss), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS; Varian SpectrAA-400 spectrometer), Fourier Transform Infra Red (Unican Mattson Mod 7000 FTIR spectrometer using KBr pellets), oven, kertas saring, erlenmeyer, labu ukur, pipet takar, pipet gondok, dan peralatan gelas laboratorium lainnya.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Perlakuan awal pada biji buah sirsak

Biji sirsak dikumpulkan kemudian dicuci dengan aquadest untuk menghilangkan pengotor. Kemudian dikeringkan anginkan. Setelah kering, biji dihancurkan dan digiling sampai halus menggunakan Cruisher dan Mortal Grinder. Serbuk biji sirsak kemudian di oven selama 40 jam pada suhu 60^{o}C. Kemudian direndam dengan asam nitrat selama 2 jam, disaring dan dicuci dengan aquadest dan kemudian dikering anginkan dan siap untuk digunakan.

2.2.2. Penyerapan Batch

Ke dalam erlenmeyer 50 mL dimasukkan sebanyak 1 gram biomassa dan ditambahkan 25 mL larutan $Cd(NO_3)_2$ 10 mg/L. Diatur pH larutan penambahan HNO_3 0.1 M atau NaOH 1 M. Kemudian diaduk dengan kecepatan 100 rpm selama 90 menit. Setelah itu disaring dan filtratnya diukur konsentrasinya menggunakan AAS. Hal yang sama dilakukan untuk larutan $Zn(NO_3)_2$. Penyerapan dilakukan dengan memvariasikan pH, waktu kontak, kecepatan pengadukan, konsentrasi larutan, berat biosorben serta pengaruh larutan bikomponen.

2.2.3. Analisa data

Untuk menentukan jumlah ion logam yang terserap oleh biosorben biji buah sirsak digunakan rumus :

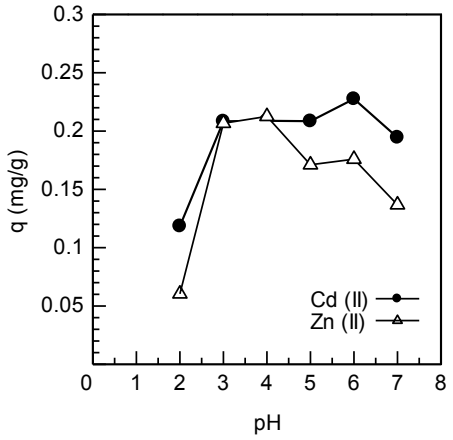
$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \; x \; v$$

Dimana C_o adalah konsentrasi awal larutan (mg/L), C_e adalah konsentrasi pada saat setimbang (mg/L), m berat biosorben (g) dan v adalah volume larutan (L).

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh pH Larutan terhadap Kapasitas Penyerapan Ion Logam

Dalam metoda adsorpsi ion logam salah satu parameter yang di pelajari adalah pH. pH mempengaruhi kelarutan ion logam, konsentrasi logam yang terserap oleh adsorben dan derajat ionisasi adsorbat serta muatan gugus fungsi aktif, seperti gugus karboksil yang terdapat permukaan biomassa[12].

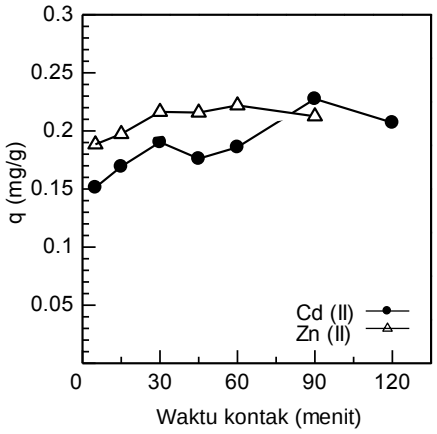


Gambar 1 : Pengaruh pH pada penyerapan ion logam Cd(II) dan Zn(II) menggunakan biji buah sirsak (*Annona muricata L.*) : 25 mL larutan Cd(II) dan Zn(II) dengan konsentrasi 10 mg/L, berat biosorben 1 g, waktu kontak 90 menit dan kecepatan pengadukan 100 rpm.

Pada gambar 1, terlihat kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) pada pH 2 sampai pH 6 terus mengalami peningkatan dan pada pH 7.0 kapasitas penyerapan mulai mengalami penurunan. Sehingga didapatkan kapasitas penyerapan optimum pada pH 6. Untuk Zn(II) kapasitas penyerapan pada pH 2.0 sampai pH 4.0 terus meningkat dan pada pH 5.0 mulai menurun. Kapasitas penyerapan optimum ion logam Zn(II) didapatkan pada pH 4.0. Pada pH yang rendah akan mengakibatkan permukaan dinding sel biomassa bermuatan positif, sehingga memperkecil kemungkinannya untuk mengikat ion logam yang bermuatan positif, karena gugus karboksil cenderung bermuatan netral. Sedangkan jika pH semakin tinggi akan mengakibatkan permukaan dinding sel bermuatan negatif, sehingga gugus karboksil dapat mengikat kation logam lebih banyak[13]. Hasil serupa juga didapatkan pada penyerapan logam Cd(II) dengan batang jagung[12] dan penyerapan logam Zn(II) menggunakan serbuk daun *Fiscus Hispida* [14].

3.2. Pengaruh Waktu Kontak terhadap Kapasitas Penyerapan Logam

Waktu kontak pada proses penyerapan ion logam sangat mempengaruhi jumlah ion logam yang akan diserap oleh biosorben.



Gambar 2 : Pengaruh waktu kontak pada penyerapan logam Cd(II) dan Zn(II) menggunakan biji buah sirsak (*Annona muricata L.*) : 25 mL larutan Cd(II) dan Zn(II) dengan konsentrasi 10 mg/L, pH 6 untuk logam Cd(II) dan pH 4 untuk logam Zn(II), massa biosorben 1 g, dan kecepatan pengadukan 100 rpm.

Pada gambar 2, terlihat kapasitas penyerapan ion logam cenderung meningkat dengan bertambahnya waktu kontak. Interaksi antara biosorben dengan ion logam Cd(II) dan Zn(II) mencapai optimum setelah waktu kontak masing-masing 90 menit dengan kapasitas penyerapan 0.2276 mg/g dan 60 menit dengan kapasitas penyerapan 0.2220 mg/g. Pada ion logam Zn(II) perbedaan kapasitas penyerapan selama 60 menit dan 30 menit sangat kecil yaitu 0.0056 mg/g. Sehingga untuk efisiensi waktu, percobaaan selanjutnya digunakan waktu kontak selama 30 menit.

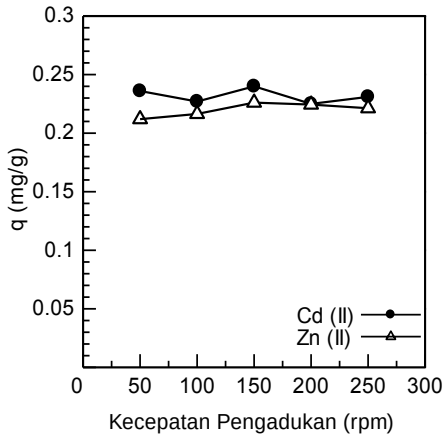
Tingkat penyerapan logam dikaitkan dengan daya mengikat permukaan biosorben dan penerobosan permukaan biosorben. Selain itu berbagai jenis gugus fungsi yang ada pada biosorben dengan afinitas yang berbeda dengan ion logam biasanya mempengaruhi penyerapan. Gugus yang aktif biasanya akan menempati ion logam dengan afinitas yang tinggi terlebih dahulu[15]. Dimana Zn(II) memiliki nilai afinitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan Cd(II) sehingga Zn(II) lebih cepat mencapai keadaan optimum dibandingkan dengan Cd(II). Hasil yang sama juga didapatkan pada biosorpsi logam Pb(II) dn Cd(II) menggunakan *Utricularia aurea* (aquatic macrophyte)[16] dan penyerapan yang menggunakan daun *Shorea Robusta* untuk mengadsorpsi logam berat[17].

3.3. Pengaruh Kecepatan Pengadukan terhadap Kapasitas Penyerapan Ion Logam

Kecepatan pegadukan sangat berpengaruh terhadap proses penyerapan ion logam. Dalam sistem penyerapan, kecepatan transfer larutan terhadap partikel dipengaruhi oleh ketebalan lapisan cairan yang mengelilingi partikel tersebut Ketebalan lapisan tersebut sangat bergantung pada kecepatan pengadukan[18].

Pada gambar 3, terlihat bahwa kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) dan Zn(II) mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya kecepatan pengadukan. Penyerapan ion logam Zn(II) meningkat dari 0.2218 mg/g menjadi 0.2261 mg/g pada kecepatan pengadukan dari 50 rpm sampai 150 rpm. Sedangkan untuk ion logam Cd(II) perubahan kecepatan pengadukan tidak terlalu berpengaruh terhadap kapasitas penyerapan, dimana kapasitas penyerapan yang didapatkan hampir konstan. Kecepatan pengadukan optimum yang didapatkan pada penyerapan ion logam Cd(II) dan Zn(II) adalah 150 rpm dengan kapasitas penyerapan 0.240 dan 0.2261 mg/g.

Dengan bertambahnya kecepatan pengadukan terlihat bahwa kapasitas penyerapan terhadap ion logam Cd(II) dan Zn(II) cenderung meningkat. Ketebalan lapisan biosorben dapat menurun dengan peningkatan kecepatan pengadukan sehingga lapisan biosorben berkurang.



Gambar 3 : Pengaruh kecepatan pengadukan pada penyerapan logam Cd(II) dan Zn(II) menggunakan biji buah sirsak (*Annona muricata L.*) : 25 mL larutan Cd(II) dan Zn(II) dengan konsentrasi 10 mg/L, pH 6 untuk logam Cd(II) dan pH 4 untuk logam Zn(II), waktu kontak 90 menit untuk logam Cd(II) dan 30 menit untuk logam Zn(II) dengan massa biosorben 1 g.

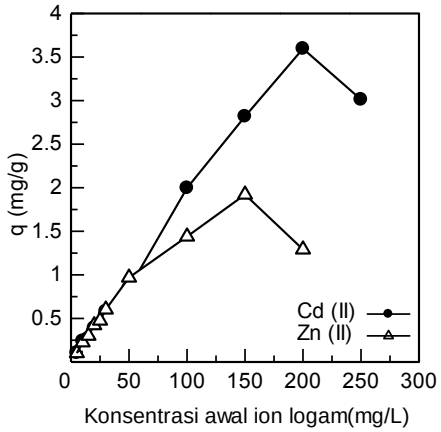
Namun, dengan bertambahnya kecepatan pengadukan menyebabkan penurunan kapasitas penyerapan yang terlihat pada gambar 6. Hasil yang sama juga didapatkan

pada penyerapan ion logam Pb(II) dan Zn(II) menggunakan *phanerochaete chrysosporium*[19]. Hasil ini juga didapatkan pada penyerapan ion logam Cd(II) menggunakan ampas tebu[18].

3.4. Pengaruh Konsentrasi Larutan terhadap Kapasitas Penyerapan Ion Logam

Konsentrasi ion logam Cd(II) dan Zn(II) sangat berpengaruh terhadap kapasitas penyerapan.

Pada gambar 4, terlihat bahwa kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) terus mengalami peningkatan dari konsentrasi 5 mg/L sampai 200 mg/L. Sedangkan, pada ion logam Zn(II) kapasitas penyerapan juga mengalami peningkatan dari konsentrasi 5 mg/L sampai 150 mg/L. Jumlah logam yang terserap akan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi awal, hal ini disebabkan karena peningkatan interaksi elektrostatik pada ion logam dengan afinitas yang rendah[20].



Gambar 4 : Pengaruh konsentrasi larutan logam Cd(II) dan Zn(II) menggunakan biji buah sirsak (*Annona muricata L.*) : 25 mL larutan Cd(II) pH 6 dan Zn(II) pH 4, waktu kontak Cd (II) = 90 menit dan Zn(II) = 30 menit, massa biosorben 1 g dan kecepatan pengadukan 150 rpm.

Kapasitas penyerapan dari ion logam Cd(II) lebih besar dibandingkan dengan ion logam Zn(II), hal ini disebabkan oleh keelektronegatifan dari ion logam tersebut. Dimana Zn(II) lebih elektronegatif dibandingkan dengan Cd(II). Semakin elektronegatif suatu unsur maka daya tarik inti atom terhadap elektron terluar semakin kuat dan elektron terluar sulit untuk dilepaskan. Kapasitas penyerapan optimum dari ion logam Cd(II) dan Zn(II) didapatkan pada konsentrasi 200 mg/L dan 150 mg/L. Hasil yang sama dengan penelitian ini juga didapatkan pada penyerapan logam cadmium dan seng dari larutan menggunakan *aspergillus niger*[20].

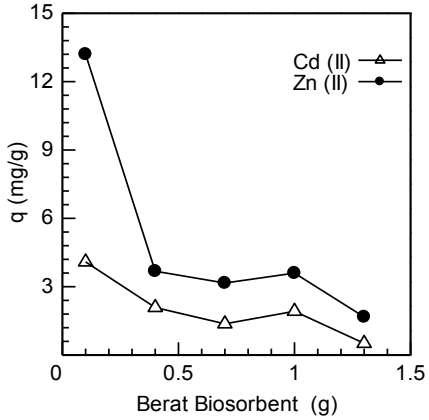
Penurunan jumlah ion logam yang terserap dengan peningkatan konsentrasi mengambarkan kejenuhan gugus aktif yang terdapat pada biosorben, hal ini dikarenakan jumlah ion logam semakin banyak sementara gugus aktif yang tersedia tetap[21].

3.5. Pengaruh Berat Biosorben terhadap Kapasitas Penyerapan Ion Logam

Jumlah biosorben sangat mempengaruhi kapasitas penyerapan ion logam, karena semakin besar jumlah biosorben yang digunakan, maka semakin banyak gugus aktif yang terkandung di dalamnya, sebagai tempat terjadinya interaksi proses penyerapan ion logam.

Pada gambar 5 dapat dilihat bahwa penurunan kapasitas terjadi penurunan kapasitas penyerapan pada peningkatan jumlah biosorben. Kapasitas penyerapan menurun dari 13.2 mg/g sampai 1.673 mg/g untuk ion logam Cd(II) dan Zn(II) dari 4.0875 mg/g sampai 1.371 mg/g dan mengalami sedikit peningkatan sebesar 0.5502 mg/g kemudian turun lagi menjadi 0.5146 mg/g. Jumlah biosorben yang tinggi dapat menyebabkan aglomerisasi sel dan reduksi yang berkesinambungan pada jarak antara interseluler yang akan menghasilkan screen efek antara lapisan sel yang mengarah pada perlindungan terhadap gugus aktif. Penurunan kapasitas penyerapan ion logam juga dilaporkan

pada penyerapan dengan menggunakan marine alga sebagai biosorben[21].

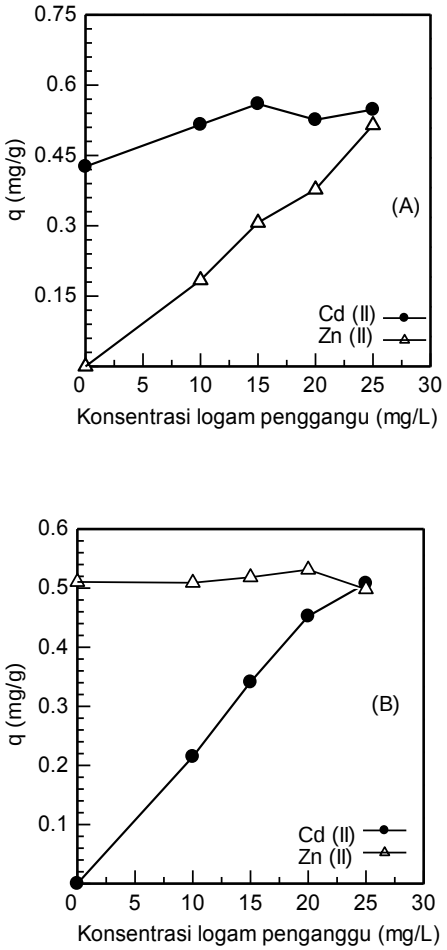


Gambar 5 : Pengaruh berat biosorben pada penyerapan logam Cd(II) dan Zn(II) menggunakan biji buah sirsak (*Annona muricata L.)* : 25 mL larutan Cd(II) 200 mg/L dan Zn(II) 150 mg/L dengan pH 6 untuk logam Cd(II) dan pH 4 untuk logam Zn(II), waktu kontak Cd(II) dan Zn(II) masing-masing 90 dan 30 menit dan kecepatan pengadukan 150 rpm.

3.6. Pengaruh Larutan Bikomponen terhadap Kapasitas Penyerapan Ion Logam

Penyerapan ion logam oleh biomaterial sangat dipengaruhi oleh jumlah dan jenis ion logam yang terkandung dalam larutan.

Pada gambar 6 (A), terlihat pengaruh dari penambahan ion logam Zn(II) dengan variasi konsentrasi 0-25 mg/L pada penyerapan ion logam Cd(II) dengan konsentrasi tetap yaitu 25 mg/L.



Gambar 6 : (A) Kurva bikomponen ion logam. Konsentrasi ion logam Cd(II) tetap (25 mg/l) dan konsentrasi ion logam Zn(II) divariasikan yaitu 0, 10, 15, 20 dan 25 mg/L. (B) : Kurva bikomponen ion logam. Konsentrasi ion logam Zn(II) tetap (25 mg/l) dengan konsentrasi ion logam Cd(II) divariasikan yaitu 0, 10, 15, 20 dan 25 mg/L.

Kapasitas penyerapan dari ion logam Cd(II) mengalami sedikit kenaikan dari 0.4263 mg/g menjadi 0.56 mg/g pada konsentrasi Zn(II) 0 – 15 mg/L dan kemudian mengalami penurunan pada konsentrasi Zn(II) 20 – 25 mg/L. Sedangkan Kapasitas penyerapan logam Zn(II) dari 0-25 mg/L

terus mengalami peningkatan pada konsentrasi ion logam Cd(II) yang tetap . Hasil ini menunjukan adanya persaingan antara ion logam Cd(II) dan Zn(II) ketika dicampurkan.

Perlakuan yang sama juga diberlakukan untuk ion logam Zn(II), dimana konsentrasi ion logam Zn(II) tetap (25 mg/L) dan konsentrasi logam pengganggu Cd(II) divariasikan dari 0-25 mg/L. Dari gambar 6 (B) dapat dilihat bahwa kapasitas penyerapan dari ion logam Zn(II) hampir konstan sedangkan konsentrasi ion logam Cd(II) terus meningkat. Hal tersebut mengambarkan tidak adanya pengaruh dari pencampuran ion logam Cd(II) terhadap kapasitas penyerapan ion logam Zn(II). Sejumlah tertentu biomassa akan menghasilkan jumlah dari situs aktif yang terbatas, beberapa gugus aktif tersebut akan mengalami kejenuhan akibat adanya persaingan logam, terutama pada konsentrasi yang tinggi. Selain itu juga dipengaruhi oleh kemampuan dua ion logam ini untuk bersaing[19].

3.7. Penentuan Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi menunjukkan bagaimana terjadinya adsorpsi molekul yang terdistribusi antara fasa padat dan fasa cair sewaktu proses adsorpsi mencapai kesetimbangan. Dalam menentukan isoterm adsorpsi dapat digunakan beberapa model diantaranya Isoterm Langmuir dan Isoterm Freundlich. Isoterm Langmuir mengansumsikan adsorpsi pada monolayer dan konstanta energy adsorpsi, dimana isoterm ini berkaitan dengan penyerapan yang homogen. Sedangkan pada isoterm Freundlich lebih berkaitan dengan penyerapan yang heterogen[22].

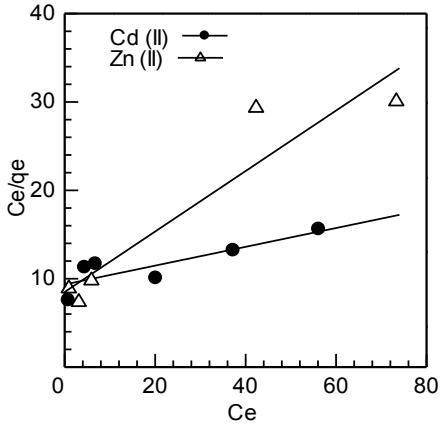
Isoterm Langmuir dapat digambarkan melalui persamaan berikut[8]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b\ q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

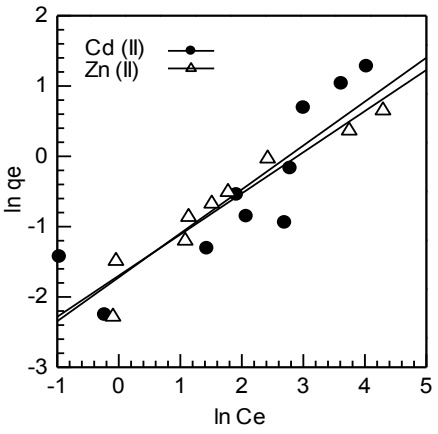
Dimana q_e adalah kapasitas adsorpsi (mg/g) pada kesetimbangan, C_e adalah konsentrasi pada saat setimbang (mg/L), q_{max} adalah kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g), b adalah konstanta kesetimbangan Langmuir (L/mg). Kurva linearitas Langmuir merupakan plot antara C_e versus $\frac{C_e}{q_e}$[8].

Untuk Isoterm Freundlich dirumuskan sebagai berikut[17] :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$



Gambar 7 : Kurva linearitas Langmuir pada penyerapan ion logam Cd(II) dan Zn(II)



Gambar 8 : Kurva linearitas Freundlich pada penyerapan ion logam Cd(II) dan Zn(II)

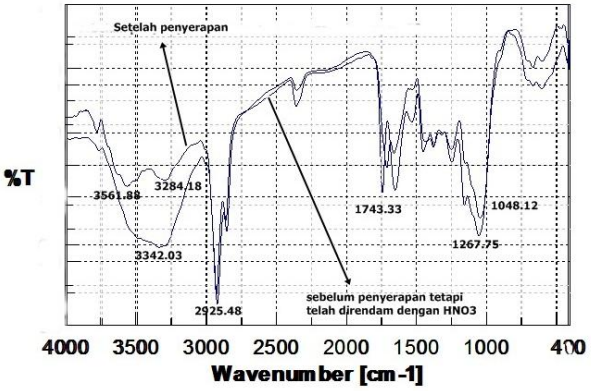
Kurva linearitas isoterm freundlich merupakan hubungan antara ln q_e dengan

ln C_e. Dimana Kf merupakan konstanta dari isotherm Freundlich.

Gambar 7 dan gambar 8 merupakan kurva linearitas isoterm Langmuir dan Isoterm Freundlich. Koefisien korelasi Langmuir (r) didapatkan untuk logam Cd(II) 0.8500 dan Zn(II) adalah 0.9438. Nilai b yang didapatkan yaitu 0.0113 untuk ion logam Cd(II) dan 0.0401 untuk Zn(II). Hasil yang didapatkan ini cukup bagus dimana didapatkan nilai b yang < 0.1. Hasil ini juga menunjukan kemungkinan terjadi ikatan yang kuat antara ion logam dan biosorben. Pada isoterm Freundlich, hubungan antara $\ln C_e$ versus ln q_e menghasilkan garis lurus dengan koefisien korelasi (r) untuk ion logam Cd(II) dan Zn(II) masing-masing adalah 0.8654 dan 0.9604. Dari data yang didapatkan, antara kedua persamaan ini didapatkan nilai (r) dari Isoterm Freunlich yang lebih bagus dari pada (r) pada isoterm Langmuir. Hal ini menunjukan bahwa penyerapan ion logam Cd(II) dan Zn(II) menggunakan biji buah sirsak ini lebih mengikuti isoterm adsorpsi Freundlich. Ini berarti penyerapan yang terjadi meerupakan penyerapan yang heterogen. Penyerapan ion logam Zn(II) dengan tangkai jagung menunjukan data Isoterm Freundlich yang lebih bagus dibandingkan data Isoterm Langmuir[12]. Hasil yang sama juga didapatkan pada penyerapan ion logam Cd(II) menggunakan kulit buah pomelo[23].

3.8. Analisa Gugus Fungsi dari Biji Buah Sirsak menggunakan FTIR

Analisa ini bertujuan untuk menentukan gugus fungsi yang terdapat di dalam biji buah sirsak. Dimana gugus fungsi tersebut sangat berperan sebagai tempat terjadinya ikatan dengan ion logam yang akan diserap. Dari gambar 9 dapat dilihat bahwa pada serbuk biji sirsak sebelum penyerapan tetapi telah direndam dengan HNO_3 terdapat gugus O-H pada panjang gelombang 3342.03 cm^{-1}. Setelah dilakukan penyerapan puncak O-H bergeser menjadi 3284.18 cm^{-1} dan 3561.88 cm^{-1}. Pada spektrum sebelum penyerapan dan sesudah penyerapan terdapat beberapa puncak yang panjang gelombangnya tidak mengalami perubahan yaitu pada panjang gelombang 2925.48 cm^{-1} yaitu gugus C-H sterching dan pada panjang gelombang 1743.33 cm^{-1} yaitu gugus C=O keton.



Gambar 9 : Spektrum FTIR serbuk biji buah sirsak sebelum penyerapan tetapi telah direndam dengan HNO_3 dan sesudah penyerapan ion logam.

Pada spektrum sebelum penyerapan terdapat gugus C-O stretching dengan panjang gelombang 1267.25 cm^{-1} yang mengalami perubahan panjang gelombang menjadi 1048.12 cm^{-1}. Dari spektrum diatas dapat disimpulkan bahwa kemungkinan ion logam terikat pada gugus O-H dan gugus C-O sterching. Gugus O-H merupakan gugus fungsional terionisasi yang mampu berinteraksi dengan kation. Hal ini menunjukan adanya peranan gugus fungsi pada biomassa terhadap pengikatan dari ion logam bermuatan positif[23].

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa biji buah sirsak dapat digunakan sebagai bahan penyerap dari ion logam Cd (II) dan Zn (II). Kapasitas penyerapan optimum ion logam Cd (II) didapatkan pada pH = 6, waktu kontak 90 menit, kecepatan pengadukan 150

rpm, massa biosorben 1 g dengan konsentrasi awal 200 mg/L sebesar 3.596 mg/g. Sedangkan untuk ion logam Zn (II) didapatkan pada pH = 4, waktu kontak 30 menit, kecepatan pengadukan 150 rpm, massa biosorben 1 g dengan konsentrasi awal 150 mg/L sebesar 1.9215 mg/g.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Analis Laboratorium Kimia Analisis Lingkungan Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

Referensi

1. Zein, R., Suhaili, R., Earnestly, F., Indrawati and Munaf, E., **2010**, Removal of Pb(II), Cd(II) and Co(II) from aqueous solution using *Garcinia mangostana L.* fruit shell, *Journal of Hazardous Materials* 181 : 52-56.
2. Rejula, F. A and Dhinakaran, M**., 2012**. Removal of Zinc (II) by Non Living Biomass of *Agaricus Bisporus. Research Journal of Recent Sciences,* Vol. 1(9), 13-17.
3. Malekbala, M. R., Soultani, S.M., Yazdi, S.K., and Hosseini, S., **2012**, Equilibrium and Kinetic Studies of Safranine Adsorptionon Alkali-Treated Mango Seed Integuments, *International Journal of Chemical Engineering and Application* Vol. 3, No.3.
4. Osman, H. E., Badwy, R.K., Ahmad, H.F., **2010,** Usage of some agricultural by-products in the removal of some heavy metals from industrial wastewater, *Journal of Phytology*, 2 (3): 51-62.
5. C, Igwe J., N, Ogunewe D and A, Abia A. **2005**. Competitive Adsorption of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous and non-aqueous solution by maize cob and husk, *African-Journal of Biotechnology,* Vol.4(10), pp. 1113-1116.
6. Melcanova, I and Ruzovic, T., **2010**, Biosorption of Zinc From Aqueous Solution Using Algae And Plant Biomass, *Nova Biotechnologica*.
7. F, Ghomri., A, Lahsini., A, Laajeeb and Addaou A., **2013**, The Removal of Heavy Metal Ions (Copper, Zinc, Nickel and Cobalt) by Natural Bentonite, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, pp 37-54.
8. Slaiman, Q. J. M., Haweel, C. Kh. And Abdulmajeed, Y. R., **2010**, Removal of heavy Metals Ions from Aqueous Solutions Using Biosorption onto Bamboo, *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering* Vol.11 No.3 : 23-32
9. Kuntakapun. J, Chungsiriporn, J., Husaiha, N, and Intamanee, J., **2010**, Adsorption of Zn(II) Metal Ion from an Aqueous Solution Using Tea Waste Char, *The Eighth PSU Engineering Conference*, Department of ChemicalEngineering Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand.
10. Saikaew, W. and Kaewsarnz, P., **2010**, Durian Peel as Biosorbent for Removal of Cadmium Ions From Aqueous Solution, *J. Environ. Res*., 32 (1), 17-30.
11. Olu-owolabi, B. I., Oputu, O.U., Adebowale, K.O., Ogunsolu, O. and Olujimi, O., **2012**, Biosorption of Cd^{2+} And Pb^{2+} Ions onto Mango Stone And Cocoa Pod Waste: Kinetic And Equilibrium Studies, *Scientific Research and Essays*, Vol. 7(15), 1614-1629.
12. El-sayed, G.O., Dessouki, H.A., and Ibrahiem, S.S. **2011**. Removal of Zn(II), Cd(II) And Mn(II) From Aqueous Solutions By Adsorption On Maize Stalks. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences* Vol 15 No 1 : 8 – 21.
13. Komari, N., Sujatmiko, **2010**, Biomassa Batang Pisang (musa paradisiaca sp) sebagai Biosorben Cd(II), *Sains dan Terapan Kimia,* Vol. 4, No. 2, 191-201.
14. Namdeti, R and Pulipati, K., **2013**, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic Studies onBiosorption of Zinc (II) by *Ficus Hispida* Leaf Powder. *Internationa Research Journal of Biotechnology* (ISSN:2141-5153), Vol.4(1), 15-26.

15. Hajar, M., Biosorption of Cadmium from Aqueous Solution using Dead Biomass of Brown Alga *Sargassum* Sp., *Amirkabir University of Technology* (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran.
16. Yoonaiwong, W., Kaewsarn, P and Reanprayoon, P., **2011**, Biosorption of Lead and Cadmium Ions by Non-Living Macrophyta, *Ulticularia aurea. Sustain. Environ, Res*., 1(6), 369-374.
17. Dash, S. N. And Murthy.Ch.V, R., **2010**, Preparation of Carbonaceous Heavy Metal Adsorbent from Shorea Robusta Leaf Litter Using Phosporic Acid Impregnation, *International Journal of Environmental Sciences*, Vol. 1, No. 3.
18. Ibrahim, S. C., Hanafiah, M. A. K. M and Yahya, M. Z. A., **2006**, Removal of Cadmium Aqueous Solutions by Adsorption onto Sugarcane Bagasse, *American-Eurasian J.Agric.& Environ. Sci*., 1 (3), 179-184.
19. Marandi, R., Ardejani, F.D. dan Afshar, H. A., **2010**, Biosorption of Lead (II) and Zinc (II) ions by pre-treated biomass of phanerochaete chrysosporium, *International Journal of Mining & Environmental Issues,* Vol.1, No.1.
20. Yun-guo, L., Ting, F., Guang-ming, Z., Xin, LI., Qing, T., Fei, YE., Ming, Z., Wei-Hua, XU dan Yu-e, H., **2006**, Removal of cadmium and zinc ions from aqueous solution by living, *Aspergillus niger. Trans Nonferrous Met. Soc*., 16, 681-686.
21. Nessim, R. B., Bassiouny, A. R., Zaki, H. R., Moawad, M. N dan Kandeel, K. M., **2011**, Biosorption of lead and cadmium using marine algae. *Chemistry and Ecology,* Vol. 27, No. 6, 579-594.
22. Ashraf , M. A., Mahmood, K., and Wajid, A., **2011**, Study of low cost biosorbent for biosorption of heavy metals. *IPCBEE* Vol. 9.
23. Saikaew, W., Kaewsarn, P and Saikaew, W., **2009**, Pomelo Peel : Agricultur waste for Biosorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions. *World Academy Science of Engineering and Technology* 56.

TRANSPOR DAN PEMEKATAN FENOL MELALUI MEMBRAN KLOROFORM DENGAN METODA MEMBRAN CAIR FASA RUAH SECARA DINAMIS

Aisyah Fitri, Refinel, dan Admin Alif

Laboratorium Foto/Elektrokimia, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: aisyah_fitri37@yahoo.com
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

An investigation to study the transport of phenol through bulk liquid membrane with dynamic distribution of source phase concentration has been achieved. A solution of phenol (2.5 L; 20 ppm) was transported to a receiving phase of 25 mL NaOH 0.2 M. For 2 L phenol from source phase with concentration 100 ppm was transported to the receiving phase 21 mL thorugh 150 mL chloroform membrane. The same process also were done for the one with concentration of 200 and 300 ppm. To improve the dinamica of the transport process, an aquarium pump with flux 125 mL/ minute was used. As the result, the remain phenol concentration in the source phase are found to be 45.8%, 62.7% and 85.6% for each phenol concentration 100, 200 and 300 ppm in 24 hours. A highly remaining amount of phenol in the source phase showed that phenol concentration with bulk liquid membrane technique and dynamic source phase distribution was unsuccessfully done.

***Keywords*:** phenol, bulk liquid membrane

I. Pendahuluan

Fenol merupakan salah satu bahan kimia 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[1].

Pada hakikatnya senyawa fenol di alam ditemukan dalam keadaan bercampur. 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. Untuk itu diperlukan sekali suatu teknik pemisahan agar dapat memisahkan senyawa fenol dari air limbah baik sebagai air buangan industri ataupun pencemaran lingkungan lainnya[2].

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 cair.

Membran cair bersifat selektif permiabel dengan cara memanfaatkan pelarut organik tertentu yang berfungsi sebagai lintasan transpornya. 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 balik[3].

Pemanfaatan fasa cair sebagai membran untuk memisahkan senyawa fenol dalam air tanpa menggunakan zat pembawa telah dikembangkan sebelumnya oleh Refinel 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 tertranspor dari fasa sumber ke fasa penerima mencapai 93% dalam waktu dua jam dengan perbandingan volume fasa sumber dengan fasa penerima (1 : 2). Dalam sejumlah penelitian sebelumnya perbandingan volume fasa sumber dengan fasa penerima yang digunakan juga (1 : 2) [4 - 8].

Pada penelitian ini dikembangkan teknik membran cair fasa ruah untuk pemisahan dan pemekatan senyawa fenol dalam air dengan perbandingan volume fasa sumber dengan fasa penerima (100 : 1), diharapkan akan terjadi proses pemekatan di fasa penerima. Teknik ini mempunyai beberapa keuntungan antara lain cara pembuatan yang mudah dan praktis bahkan lebih mudah bila dibandingkan dengan teknik emulsi membran cair, 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.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu fenol (C_6H_5OH), kloroform ($CHCl_3$), natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl), amonium hidroksida (NH_4OH), buffer phospat pH 6,8 (campuran K_2HPO_4 dan KH_2PO_4), 4-aminoantipirin, kalium ferrisianida ($K_3Fe(CN)_6$) serta aquades.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Spektrofotometer UV-Visible spektronik 20 D, pH meter Hanna, Neraca Analitik Ainsworth, sel membran cair fasa ruah, magnetik stirer, pompa aquarium, selang plastik, kran air, gelas piala 600 mL 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 2500 mL. Larutan yang diperoleh adalah larutan fenol dengan konsentrasi 500 ppm. Dari larutan tersebut diambil sebanyak 100 mL, kemudian ditambahkan HCl 1 N sebanyak 25 mL untuk memberikan suasana asam, lalu diencerkan dengan aquades dalam labu ukur 2500 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 400 mL, 800 mL dan 1200 mL. Kemudian ditambahkan HCl 1 N sebanyak 20 mL untuk memberikan suasana asam (pH 2), lalu dienecerkan dengan aquades dalam labu 2000 mL.

2.2.2. Pembuatan Fasa Membran

Larutan yang digunakan sebagai fasa membran adalah kloroform sebanyak 150 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.

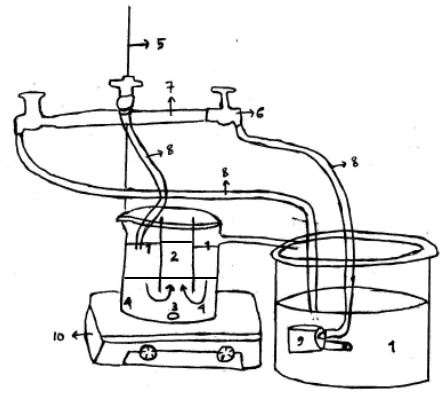
2.3. Penentuan transpor fenol dengan teknik membran cair fasa ruah

Proses transpor dilakukan dengan menyiapkan gelas piala 600 mL (diameter dalam 18,2 cm) dan dimasukkan fasa membran berupa 150 mL kloroform. Dalam larutan fasa membran ini dicelupkan sebuah tabung kaca silindris (diameter dalam 2,17 cm) dan dipipetkan larutan fasa penerima NaOH 0,2 M. Secara bersamaan, diluar tabung gelas dipipetkan fasa sumber (fenol) dimana volume larutan yang masuk ke gelas piala dibantu oleh pompa aquarium yang diletakkan di dalam wadah yang berisi fasa sumber fenol. Pada dinding bagian atas gelas piala yang telah dilubangi dan dihubungkan dengan selang agar fasa sumber fenol mengalir kembali ke wadah dengan adanya

tarikan dari pompa aquarium dan terjadi secara kontinu. Proses dilakukan dengan pemekatan konsentrasi yaitu mulai dari konsentrasi 100 ppm kemudian dilanjutkan dengan konsentrasi 200 dan 300 ppm.

Teknis operasi dilakukan melalui pengadukan dengan memakai magnetik stirer pada kecepatan 250 rpm dengan laju alir 125 mL/menit selama 2-24 jam. Setiap 2 jam fasa sumber fenol diambil untuk diukur jumlah konsentrasi fenol yang terkandung di dalamnya dengan Spektrofotometer UV-Visible.

Untuk fenol dengan konsentrasi 20 ppm, teknis operasinya sama dengan fenol konsentrasi 100, 200 dan 300 ppm dengan waktu transpor selama 3 jam. Rangkaian sel membran cair fasa ruah sistem dinamis dapat dilihat pada Gambar 1.



Keterangan:

1. Fasa sumber fenol
2. Fasa penerima NaOH
3. Magnetik bar
4. Membran kloroform
5. Standar
6. Kran air
7. Pipa
8. Selang plastik
9. Pompa aquarium
10. Magnetik stirer

Gambar 1. Rangkaian sel membran cair fasa ruah sistem dinamis

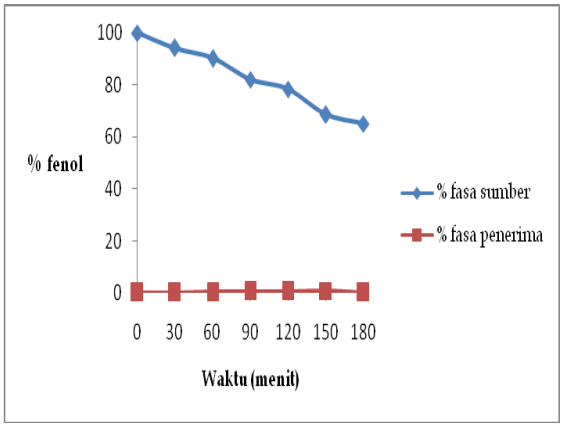
2.4. Uji kestabilan fenol

2 mL fenol 20 ppm dimasukkan ke dalam 2 tabung reaksi. Masing-masing tabung ditambahkan 5 mL aquades dan 5 mL NaOH kemudian diukur nilai absorbannya dengan variasi waktu 0 dan 5 jam dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh variasi waktu terhadap transpor dan pemekatan fenol

Dalam penelitian ini dapat diketahui pengaruh variasi waktu terhadap transpor dan pemekatan fenol untuk konsentrasi 20 ppm di dalam fasa sumber. Maksud pemekatan fenol disini adalah volume fenol di fasa sumber lebih banyak dari pada volume NaOH di fasa penerima. Penentuan konsentrasi fenol untuk proses transpor dalam sel membran cair dilakukan dengan metoda 4-aminoantipirin. Hasil percobaan dapat dilihat dari Gambar 2.



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

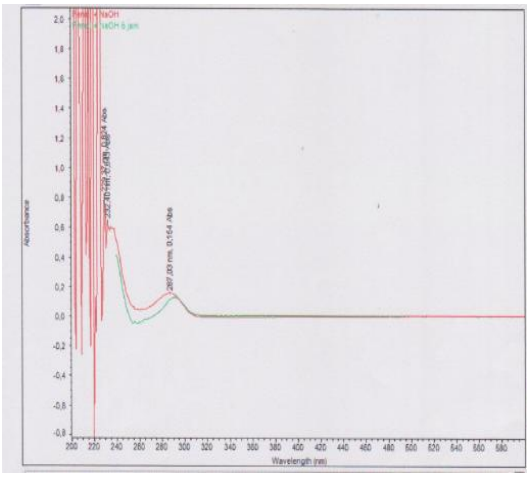
Kondisi percobaan: Fasa sumber 2500 mL fenol 20 ppm, pH fasa sumber 2, fasa membran 150 mL kloroform dan fasa penerima 25 mL NaOH 0,2 M, waktu transpor 30-180 menit, kecepatan pengadukan 250 rpm, laju alir di fasa sumber 125 mL/menit.

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. Hasil menunjukkan bahwa persentase fenol yang

tertinggal di fasa sumber mengalami penurunan yang cukup besar yaitu pada waktu transpor 180 menit persentase fenol sisa di fasa sumber 65,147% sedangkan persentase fenol di dalam fasa penerima masih sangat sedikit yaitu 0,012%. Hasil penelitian ini berbeda jauh dengan hasil penelitian sebelumnya dimana persentase fenol sisa di fasa sumber setelah transpor selama 2 jam sebanyak 3 % dan persentase fenol di fasa penerima cukup banyak yaitu 93 %. Hal ini disebabkan karena berubahnya warna pada fasa penerima dari bening menjadi kekuningan yang tidak bereaksi dengan 4-aminoantipirin setelah waktu transpor lebih dari 2 jam. Hal ini menandakan fenol yang berkontak dengan NaOH pada fasa penerima dalam waktu yang lama tidak lagi berupa senyawa fenolat tetapi diduga telah berubah menjadi kuinon. Dari data ini dapat disimpulkan bahwa metoda 4-aminoantipirin tidak dapat digunakan untuk penentuan senyawa fenol yang berada dalam suasana basa bila telah berkontak cukup lama. Oleh sebab itu dilakukan uji kestabilan fenol dalam larutan NaOH[5,9].

3.2. Uji kestabilan fenol di dalam NaOH

Uji kestabilan fenol di dalam NaOH dapat dilihat dari Gambar 3.



Gambar 3. Spektrum 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 kontinu 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 jam[5].

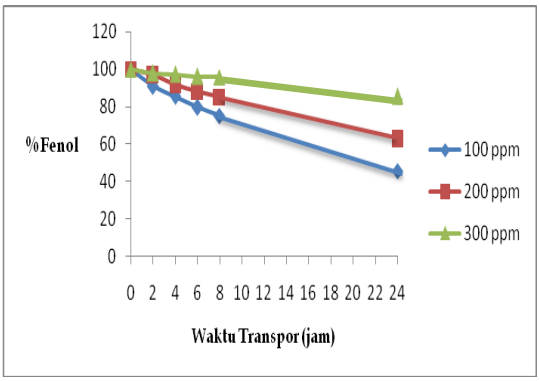
Pada penelitian ini waktu yang dibutuhkan untuk transpor fenol dari fasa sumber ke fasa penerima untuk tujuan pemekatan larutan fenol membutuhkan waktu yang lebih lama dari 2 jam. Dari Gambar 3 dapat dilihat 2 mL fenol 20 ppm dan 5 mL NaOH 0,2 M setelah dicampurkan langsung diidentifikasi absorbannya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

3.3. Pengaruh Variasi Waktu Transpor dan Pemekatan Fenol Terhadap % Fenol Sisa dalam Fasa Sumber

Transpor fenol pada proses membran cair fasa ruah berlangsung secara difusi. Oleh karena itu, sangat ditentukan oleh lama pengadukan. Waktu transpor bisa ditentukan dari lamanya pengadukan yang dilakukan dalam mentranspor fenol dari fasa sumber ke fasa penerima. Pengadukan ini sangat mempengaruhi interaksi antar molekul dengan fasa membran dalam mempercepat terjadinya proses transpor. Penentuan pengaruh lama pengadukan transpor fenol ini dilakukan dengan variasi waktu 2-24 jam pada konsentrasi fasa sumber yang berbeda. Kondisi proses transpor menggunakan pH 2 (pH optimum) pada fasa sumber dan konsentrasi optimum NaOH pada fasa penerima dari penelitian terdahulu[5].

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

Perbandingan pengaruh variasi waktu terhadap konsentrasi fenol sisa dalam fasa sumber 100, 200 dan 300 ppm dapat dilihat pada Gambar 4.



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 2000 mL fenol 100,200 dan 300 ppm, pH fasa sumber 2, fasa membran 150 mL kloroform dan fasa penerima 21 mL NaOH 0,2 M, waktu transpor 2-24 jam, kecepatan pengadukan 250 rpm, laju alir di fasa sumber 125 mL/menit.

Dari Gambar 4 menunjukkan perbandingan pengaruh variasi waktu transpor terhadap persentase fenol di fasa sumber konsentrasi 100, 200 dan 300 ppm. Pada kondisi ini didapatkan persentase fenol 100 ppm yang tertinggal di fasa sumber dalam waktu 24 jam sebesar 45,765 %, persentase fenol 200 ppm yang tertinggal di fasa sumber dalam waktu 24 jam sebesar 62,669 %, persentase fenol 300 ppm ke yang tertinggal di fasa sumber dalam waktu 24 jam sebesar 85,561 %. Dari hasil perbandingan ketiga variasi konsentrasi fenol terlihat bahwa persentase fenol yang tertinggal di fasa sumber yang paling besar adalah fenol konsentrasi 300 ppm setelah itu 200 dan 100 ppm. Hal ini disebabkan karena terbatasnya kemampuan kloroform sebagai membran cair. Kemampuan membran cair ditentukan oleh konstanta distribusi fenol dalam dua pelarut yaitu air dan kloroform. Persentase fenol sisa dalam fasa sumber cukup besar yaitu > 45 %, hal ini disebabkan larutan fenol yang berkontak dengan membran selama proses transpor tidak kontinu. Volume fasa sumber (fenol) yang berkontak dengan membran sekitar ± 329 mL sedangkan volume total fasa sumber (fenol) sebanyak 2 L.

IV. Kesimpulan

Transpor dan pemekatan telah dilakukan terhadap fasa sumber (fenol) dengan konsentrasi 20, 100, 200 dan 300 ppm melalui teknik membran cair fasa ruah. Persentase fenol yang tertinggal di fasa sumber setelah transpor selama 24 jam sebesar 45,765 %, 62,669 %, 85,561 % untuk fasa sumber (fenol) konsentrasi 100, 200 dan 300 ppm. Sedangkan untuk fasa sumber (fenol) 20 ppm persentase fenol sisa di fasa sumber 65,146 % selama waktu transpor 3 jam. Nilai persentase fenol yang cukup besar di fasa sumber ini menunjukkan bahwa proses transpor dan pemekatan fenol melalui metoda membran cair fasa ruah dengan aliran fasa sumber secara dinamis tidak berhasil dilakukan.

V. Ucapan terima kasih

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

Referensi

1. Refinel, Kahar, Z., dan Rahmayeni, **1999**, Optomasi Kestabilan Emulsi Sebagai Membran Cair Untuk Ekstraksi Fenol Dalam Air, *J.Kimia Andalas*, 5(2), 104 – 109.
2. Khopkar, S. M., **1990**, Konsep Dasar Kimia Analitik, *UI Press*, 71-83.
3. Mulder, M., **1991**, Basic Principle of Membrane Technology, Kluwer Academic Publisher, Dordrencht, 244-259.
4. 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.
5. Refinel, Alif, A., dan Setiawan, M. A., **2011**, Optimasi Transpor Fenol Melalui Membran Kloroform dalam Teknik

Membran Cair Fasa Ruah, *Prosiding Seminar Nasional. Universitas Riau*, hal 393-399.

6. Reddy,T., R, Jayshree., S, Chandra mouleswaran, **2010**, Selective transport of copper across a bulk liquid membrane using 8-hydroxy quinoline as carrier, *J. Membrane Science*, hal 11-15.
7. Zaharia, I., and Diaconu, I., **2012**, Transport and separation through bulk liquid membrane of some biologic active compounds, 53-57.
8. Kazemi, S, Y., M, Shamsipur, **2005**, Selective Transport of Lead(II) through a Bulk Liquid Membrane Using a Cooperative Carrier Composed of Benzylaza-12-crown-4 and Oleic Acid, vol 6, 930-934
9. Elvers, B. Hawkins, S. and Schulz, G., Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fifth,Completely Revised Edition*. Vol A19 : Parkinsonism Treatment to Photoelectricicity.

PEMANFAATAN EKSTRAK DAUN JAMBU BIJI (*Psidium guajava* L) SEBAGAI INHIBITOR KOROSI BAJA St.37 DALAM MEDIUM ASAM KLORIDA

Ayu Kurnia Permata Sari, Yeni Stiadi, Emriadi

Laboratorium Elektro/Fotokimia, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

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

Abstract

Extract of guava leaves (*Psidium guajava*L) as corrosion inhibitor for steel St. 37 in hydrochloric acid medium had been studied using weight loss, potentiodynamic polarization method and analysis photo optic. Weight loss results showed that the corrosion rate decreases with the addition of guava leaf extract (*Psidium guajava* L). Inhibition efficiency increased further with increasing extract concentration and decrease swith increasing temperature. Value of inhibition efficiency highest is 88.76% at a concentration of HCl 1.0N with extract concentration of 5%. Potentiodynamic polarization showed that guava leaf extract can act as an inhibitor. Analysis photo optic showed that the morphological differences steels immersed in solution without inhibitor and with guava leaf extract.

Keywords : corrosion, corrosion inhibitor, *Psidium guajava* L, potensiodynamic polarization, weight loss, HCl

I. Pendahuluan

Baja banyak digunakan di sebagian besar industry karena harganya relatif murah dan ketersediaannya yang banyak seperti reservoir untuk pendingin dan pipa. Korosi baja ringan merupakan masalah akademik dan industry dasar yang telah menerima cukup banyak perhatian. Korosi pada struktur baja menyebabkan penurunan kinerja dari baja.Salah satu efek utama korosi yang berbahaya adalah pengurangan ketebalan logam yang menyebabkan hilangnya kekuatan mekanik. Oleh karena itu, diperlukan penanganan terhadap pengaruh kerusakan korosi ini.[1,2,3]

Pengaruh kerusakan korosi perlu ditangani dengan baik. Salah satu metode yang digunakan untuk melindungi logam dari kerusakan korosi adalah penambahan zat yang dapat menginhibisi laju korosi. Pengurangan laju korosi oleh inhibitor dilakukan dengan cara mengadsorpsi ion atau molekul pada permukaan logam, meningkatkan atau mengurangi reaksi katoda atau reaksi anoda, mengurangi laju difusi komponen reaktan ke permukaan logam, mengurangi hambatan listrik pada permukaan logam. Suatu inhibitor korosi dapat menurunkan reaksi dari logam dalam berbagai medium korosif.Umumnya senyawa organik yang digunakan sebagai inhibitor adalah golongan surfaktan, polimer dan umumnya yang banyak mengandung atom oksigen, nitrogen, fosfor dan senyawa aromatik atau mengandung ikatan rangkap.[4,5,6]

Penggunaan bahan alam untuk menghambat korosilogam dalam lingkungan asam dan basa yang telah dilaporkan oleh beberapa kelompok penelitian seperti penggunaan ekstrak bawang putih, ekstrak kulit buah pisang, dan ekstrak daun nanas. Dalam penelitian inidicoba untuk mengetahui apakah ekstrak dari daun jambu biji (*Psidium guajava* L.) juga dapat berperan sebagai inhibitor korosi yang ramah lingkungan.[7,8,9,10]

Ekstrak daun jambu biji mengandung metabolit sekunder, terdiri dari tanin, polifenolat, flavonoid, monoterpenoid, siskuiterpen, alkaloid, kuinon dan saponin. Komponen utama dari daun jambu biji adalah tanin yang besarnya mencapai 9-12%. Tanin memiliki atom O yang memiliki pasangan elektron bebas.Adanya atom O yang mengandung pasangan elektron bebas dapat berfungsi sebagai ligan. Dalam hal ini ligan akan membentuk senyawa kompleks dengan ion logam.[11]

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan yaitu : Baja St.37, Daun jambu biji kering, Aseton p.a (Merck), Akuabides, sam klorida (HCl) p.a (Merck), Metanol (C2H5OH) teknis dan Besi (III) klorida ($FeCl_3$) p.a (Merck).

Peralatan yang digunakan yaitu Neraca analitik, jangka sorong *digital caliper Inoki,* ampelas besi, oven, *Potensiostat eDAQ, Carton Stereo Trinoculer Photo Optic, Rotary evaporator, Hotplate* danalat-alat gelas.

2.2. Prosedur penelitian

A.Pengerjaan Awal Baja

Baja berbentuk batangan dengan diameter ± 2,5 cm dan dipotong dengan ketebalan ±0,5 cm. Kemudian dibersihkan dan dihaluskan permukaannnya dengan menggunakan ampelas besi dan dibilas dengan akuabides. Baja diukur diameter dan ketebalannya kemudian direndam dalam aseton untuk menghilangkan lemak yang mungkin menempel pada spesimen. Selanjutnya baja dikeringkan dalam oven dengan suhu 60^{o}C.Setelah kering, baja ditimbang dan hasil penimbangan dinyatakan sebagai berat awal.

B. Pembuatan Ekstrak Daun Jambu Biji (Psidium guajava L)

Daun jambu biji segardipotong kecil-kecil kemudian dikering-anginkan sampai kering lalu dihaluskan. Letakkan di dalam gelas kaca dan direndam dengan metanol. Campuran metanol dan daun jambu biji kering dimaserasi selama 3 hari. Ekstrak yang didapat disaring dan diuapkan pelarutnya dengan menggunakan *rotary evaporator*. Ekstrak pekat yang didapat diletakkan ke dalam beaker gelas 100 mL untuk dibuat larutan inhibisi dengan konsentrasi yang berbeda. Ekstrak pekat daun jambu biji diuji kualitatif dengan $FeCl_3$.

C.Uji Kualitatif Tanin

Sebanyak 1 tetes ekstrak pekat daun jambu biji dilarutkan dengan 5 mL akuabides. Kemudian ditetesi dengan pereaksi spesifik $FeCl_3$ beberapa tetes sampai memberikan perubahan warna menjadi hijau kehitaman.

D. Pembuatan Medium Korosif

Larutan induk 5 N HCl digunakan untuk membuat HCl dengan variasi konsentrasi 0,5 N; 1,0 Ndan 1,5 N. Diencerkan dengan akuabides dalam labu ukur 50 mL. Sebanyak 4 buah baja yang diameternya ± 2,5 cmdan ketebalan ± 0,5 cm dimasukkan ke dalam medium korosif yang divariasikan tersebut sebagai pengujian.

E. Pembuatan Larutan Medium Korosif DenganAdanya Penambahan Ekstrak DaunJambu Biji (Psidium guajava L)

Ekstrak pekat daun jambu biji yang telah didapatkan selanjutnya divariasikan konsentrasinya, yaitu 0,5%; 1,5%; 5% dari konsentrasi 10% dan variasi konsentrasi tersebut dicampur dengan larutan HCl konsentrasi 0,5 N; 1,0 Ndan 1,5 N. Selanjutnya diencerkan dengan akuabides dalam labu ukur 50 mL. Sebanyak 16 buah baja yang berukuran diameter ± 2,5 cmdan ketebalan ± 0,5 cm dimasukkan ke dalam

medium korosif yang divariasikan tersebut sebagai pengujian.

F. Analisis Kehilangan Berat

Baja direndam dalam 50 mL larutan medium korosif HCl pada berbagai konsentrasi, dengan adanya penambahan ekstrak daun jambu biji dan tanpa adanya ekstrak daun jambu biji dengan variasi hari yaitu 1, 2, 4, 6, 8 dan 10 hari. Kemudian dibersihkan, dicuci dan dikeringkan dalam oven suhu 60^{o}C.Setelah kering, baja ditimbang dan hasil penimbangan dinyatakan sebagai berat akhir (m_2).

G. Penentuan Energi Aktivasi

Baja direndam konsentrasi medium HCl 1,0N dengan adanya ekstrak 0,5% dan tanpa adanya ekstrak. Kemudian dilakukan variasi suhu, yaitu 30^{o}C, 35^{o}C, 40^{o}C, 45^{o}C dan 50^{o}C.Setelah kering, baja ditimbang dan hasil penimbangan dinyatakan sebagai berat akhir (m_2).

H. Pengukuran Polarisasi Potensiodinamik

Elektroda yang digunakan yaitu : elektroda Pt sebagai elektroda pembantu, elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, dan baja sebagai sebagai elektroda kerja. Pengukuran polarisasi potensiodinamik dilakukan dalam medium HCl 1,0 M, medium HCl yang mengandung konsentrasi yang berbeda dari inhibitor 0,5; 1,5; 5% dan medium HCl yang mengandung campuran konsentrasi inhibitor 0,5 ; 1,5 ; 5%. Ketiga elektroda dicelupkan ke dalam bejana berisi medium korosif HCl tanpa dan dengan adanya perbedaan konsentrasi inhibitor.Kemudian dihubungkan dengan potensiostat dan diatur potensial sehingga diperoleh kurva hubungan antara potensial (E) Vs arus (I).

I. Analisis Foto Optik

Baja direndam dalam 1,0 N HCl tanpa ekstrak dandengan adanya ekstrak 0,5%. Kemudian dikeringkan dan difoto dengan *Carton Stereo Trinoculer Foto Optic.*

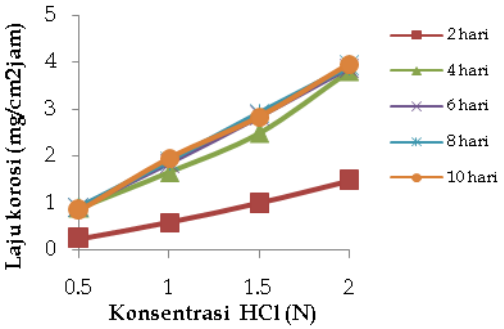
III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Uji Kualitatif Ekstrak Daun Jambu Biji (Psidium guajava L.)

Penambahan pereaksi $FeCl_3$ memberikan perubahan warna dari ekstrak daun jambu biji dari warna kuning kecoklatan menjadi biru kehitaman.Perubahan warna ini menandakan adanya kandungan tanin dalam ekstrak daun jambu biji (*Psidium guajava* L.).Senyawa metabolit sekunder inilah yang diharapkan dapat berperan sebagai inhibitor korosi baja St.37 dalam medium HCl karena mengandung gugus N dan O yang dapat teradsorpsi di permukaan baja.

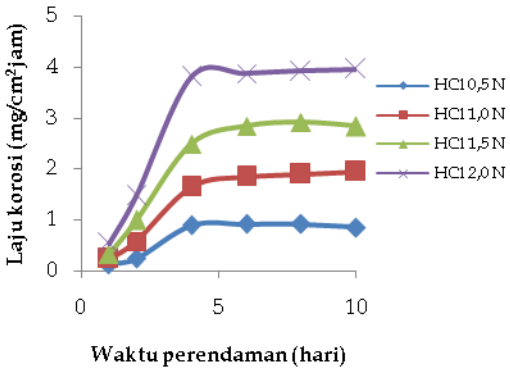
3.2 Metode Kehilangan Berat

A. *Pengaruh Konsentrasi HCl (N) Terhadap Laju Korosi Baja St.37 dengan Variasi Waktu Perendaman*



Gambar 1. Pengaruh konsentrasi medium korosif HCl terhadap laju korosi baja St.37 dengan variasi waktu perendaman.

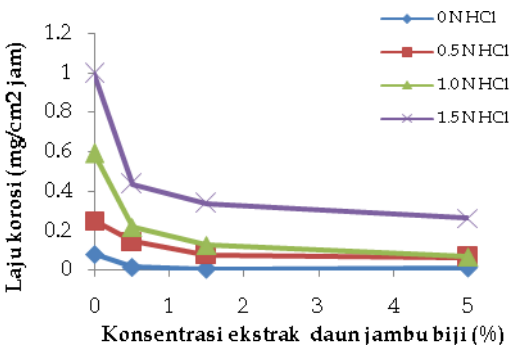
Penentuan laju kosrosi baja St.37 dalam medium korosif HCl dilakukan dengan metode kehilangan berat. Dari Gambar 1.memberikan informasi bahwa seiring dengan meningkatnya konsentrasi medium korosif yang digunakan maka nilai laju korosi dari baja yang dihasilkan juga semakin meningkat. Hal ini disebabkan oleh meningkatnya jumlah ion H^+ dan ion Cl^- dalam larutan yang mendegradasi baja tersebut. Akibatnya, akan semakin banyak permukaan baja yang terkorosi. Peningkatan konsentrasi HCl menyebabkan semakin banyaknya atom Fe dari baja yang terlepas sehingga laju korosi dari baja akan semakin besar.



Gambar 2. Pengaruh waktu perendaman 1, 2, 4, 6, 8 dan 10 hari terhadap laju korosi baja St.37 dengan variasi konsentrasi medium HCl .

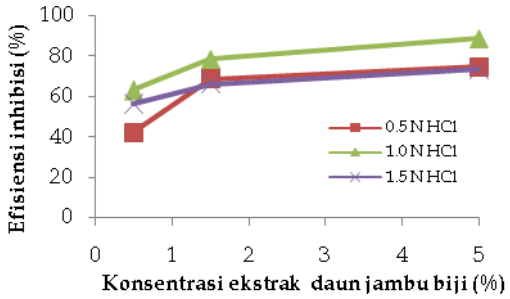
Gambar 2. diperlihatkan juga pengaruh variasi waktu perendaman terhadap laju korosi baja St.37. Semakin lama perendaman baja dalam medium korosif maka semakin meningkat pula nilai laju korosinya.Akan tetapi pada hari ke empat sampai dengan sepuluh nilai laju korpsi baja ini cenderung tidak berbeda jauh, bahkan ada beberapa yang cenderung menurun.Hal ini disebabkan karena terbentuknya karat yang relatif lebih banyak.Karat yang terbentuk pada permukaan baja ini mengindikasikan makin banyak baja yang teroksidasi dan jumlah baja yang ada semakin berkurang.Sehingga pada penentuan berikutnya yaitu analisis kehilangan berat baja dengan penambahan inhibitor dilakukan pada waktu perendaman 2 hari.

B. Pengaruh Penambahan Inhibitor Ekstrak Daun Jambu Biji (%) Terhadap Laju Korosi Baja St.37



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi ekstrak daun jambu biji terhadap laju korosi baja St.37 dalam medium korosif HCl 0 N, 0,5 N, 1,0 N dan 1,5 N selama 48 jam waktu perendaman.

Gambar 3. memberikan informasi bahwa nilai laju korosi baja St.37 menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi ekstrak daun jambu biji yang digunakan. Hal ini disebabkan karena inhibitor ekstrak daun jambu biji dapat membentuk lapisan pasif berupa lapisan tipis atau film dipermukaan material yang berfungsi sebagai penghalang antara logam dengan medium yang korosif.Terbentuknya lapisan film ini dapat memutus mata rantai korosi dengan memisahkan logam dari medium korosif.

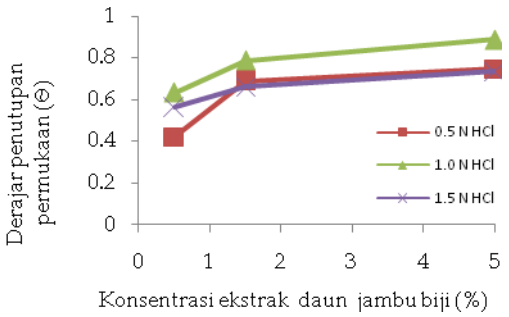


Gambar 4. Pengaruh konsentrasi ekstrak daun jambu biji (%) terhadap efisiensi inhibisi korosi baja dalam mediumkorosif HCl selama 48 jam waktu perendaman.

Gambar 4. memperlihatkan pengaruh ekstrak daun jambu biji (%) terhadap efisiensi inhibisi (%) dengan variasi konsentrasi medium korosif HCl. Dari Gambar terlihat bahwa dengan bertambahnya konsentrasi inhibitor yang digunakan, maka nilai efisiensi inhibisi semakin meningkat. Nilai efisiensi inhibisi korosi tertinggi diperoleh pada konsentrasi medium korosif HCl 1.0 N dengan konsentrasi ekstrak 5% yang bernilai sebesar 88.76%.

Peningkatan nilai efisiensi dan penurunan laju korosi dengan adanya penambahan inhibitor ekstrak daun jambu biji pada berbagai variasi konsentrasi disebabkan oleh adanya penyerapan molekul ekstrak

daun jambu biji pada permukaan baja.Peningkatan nilai efisiensi dan penurunan laju korosi ini menunjukkan bahwa senyawa yang terdapat pada ekstrak daun jambu biji memiliki potensi sebagai inhibitor korosi baja St.37 dalam suatu medium korosif.

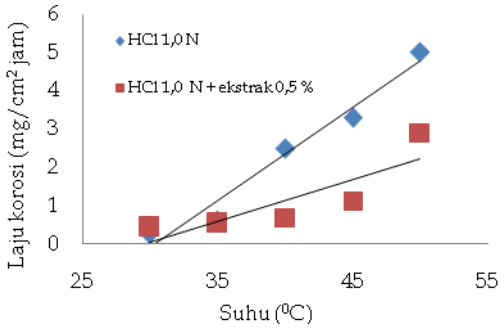


Gambar 5. Pengaruh konsentrasi ekstrak daun jambu biji (%) terhadap derajat penutupan baja dalam medium korosif HCl selama 48 jam waktu perendaman.

Nilai derajat penutupan permukaan pada baja St.37 dilihat dari pengaruh penambahan ekstrak dalam berbagai variasi konsentrasi dalam medium korosif HCl ditunjukkan oleh Gambar 5.Dari Gambar dapat dilihat bahwa nilai derajat penutupan permukaan baja terbesar terdapat pada konsentrasi medium korosif 1 N dengan konsentrasi 5%, yaitu sebesar 0,88755. Gambar 5.juga memperlihatkan bahwa dengan bertambahnya konsentrasi inhibitor ekstrak daun jambu biji yang diberikan maka derajat penutupan permukaan baja semakin bertambah pula. Hal ini dikarenakan oleh permukaan baja hampir seluruhnya tertutupi oleh ekstrak daun jambu biji sehingga medium korosif terhalang untuk merusak permukaan baja.

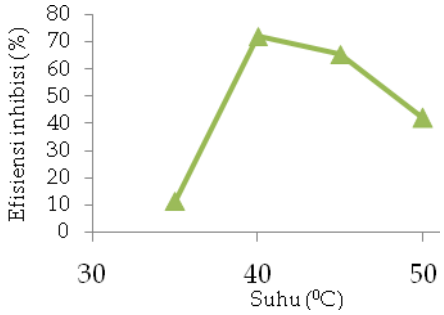
C. Pengaruh Suhu Terhadap Laju Korosi Dan Efisiensi Inhibisi Korosi Baja St.37

Pengukuran kehilangan berat dengan adanya variasi suhu dilakukan untuk menentukan kekuatan lapisan ekstrak absorbat ekstrak daun jambu biji pada absorben permukaan baja. Pengukuran dilakukan pada suhu ±30^{0}C, ±35^{0}C, ±40^{0}C, ±45^{0}C dan ±50^{0}C.



Gambar 6. Pengaruh suhu terhadap laju korosi dalam medium HCl 1,0 N tanpa penambahan ekstrak dan dengan penambahan ekstrak daun jambu biji 0,5%.

Data yang diperoleh menunjukkan dengan meningkatnya suhu, maka laju korosi juga semakin meningkat. Hal ini disebabkan dengan meningkatnya suhu maka energi kinetik partikel juga semakin besar sehingga laju korosi semakin meningkat.

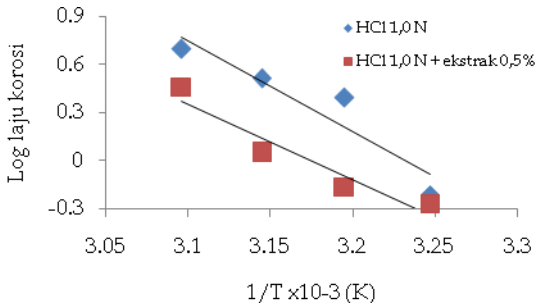


Gambar 7. Pengaruh suhu terhadap efisiensi inhibisi baja St.37 dalam medium korosif HCl selama 7 jam waktuperendaman.

Pada Gambar 7. terlihat bahwa peningkatan temperatur memiliki pengaruh terhadap nilai efisiensi inhibisi ekstrak daun jambu biji sebagai inhibitor korosi. Hal ini terlihat dengan penambahan ekstrak dengan konsentrasi 0,5% pada temperatur ±35^{0}C, ±40^{0}C, ±45^{0}C dan ±50^{0}C nilai efisiensinya

cenderung menurun. Akan tetapi pada suhu 35^{0}C efisiensinya meningkat, hal ini apat dikarenakan interaksi antara molekul ekstrak dengan permukaan baja masih relatif stabil. Namun pada suhu ±40^{0}C, ±45^{0}C dan ±50^{0}C nilai efisiensi inhibisinya menurun, karena interaksi antara molekul ektrak dengan permukaan baja terganggu akibat adanya peningkatan suhu. Nilai laju korosi baja dalam medium korosif HCl 1,0 N tanpa dan dengan adanya penambahan ekstrak daun jambu biji pada variasi suhu tersebut digunakan untuk menentukan nilai energi aktivasi.

Hubungan antara log v dengan 1/T menghasilkan garis lurus yang terlihat pada Gambar 8. Nilai kemiringan dari grafik tersebut menghasilkan nilai Ea/2,303R.



Gambar 8. Kurva Arrhenius 1/T (^{o}K) terhadap log v

Tabel 1. Nilai energi aktivasi tanpa dan dengan adanya penambahan ekstrak daun jambu biji

No	Medium	Energi Aktivasi (kJ/mol)
1. 2.	HCl 1,0 N HCl 1,0 N + 0,5% ekstrak	108.98 90.66

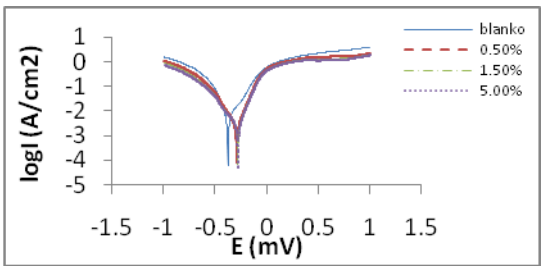
Tabel 1. memperlihatkan bahwa energi aktivasi lebih rendah dengan adanya inhibitor dibandingkan dengan tanpa adanya inhibitor. Hal ini menunjukkan bahwa sistem inhibisi mengindikasikan terjadinya mekanisme adsorpsi kimia.

3.3 Isoterm adsorpsi

Isoterm adsorpsi dapat memperlihatkan interaksi antara ekstrak daun jambu biji dengan permukaan baja. Data yang diperlukan untuk penentun isoterm adsorbsi ini adalah nilai derajat penutupan permukaan (θ) dengan adanya penambahan ekstrak daun jambu biji dalam medium asam klorida 1,0 N dan konsentrasi ekstrak daun jambu biji yang digunakan. Gambar 9. menunjukkan hubungan antara nilai konsentrasi ekstrak daun jambu biji terhadap nilai konsentrasi ekstrak daun jambu biji dibagi dengan nilai derajat penutupan permukaan baja (C/θ). Grafik yang diperoleh berupa garis lurus. Garis lurus yang terbentuk dari gambar memperlihatkan bahwa adsorbsi dari inhibitor ekstrak daun jambu biji mengikuti tetapan isoterm Langmuir, yang mengasumsikan bahwa molekul ekstrak daun jambu biji teradsorbsi membentuk suatu lapisan pada permukaan baja. Akibatnya, interaksi permukaan baja dengan molekul lain berkurang.[31]

Gambar 9.Hubungan isoterm adsorpsi Langmuir untuk adsorpsi ekstrak daun jambu biji dalam medium HCl 1,0 N

3.4Pengukuran Polarisasi Potensiodinamik



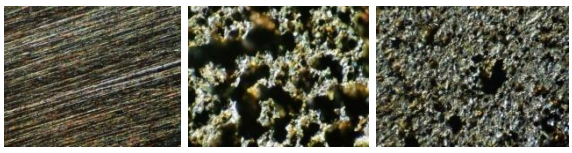
Gambar 10. Kurva polarisasi potensiodinamik ada dan tanpa penambahan ekstrak daun jambu biji

Pada Gambar 10. dapat dilihat kurva polarisasi potensiodinamik tanpa dan dengan adanya penambahan ekstrak daun jambu biji dalam medium HCl. Kurva polarisasi potensiodinamik menunjukkan adanya interaksi antarmuka antara larutan dengan elektroda. Interaksi ini menimbulkan polarisasi dan arus yang semakin menurun. Kurva polarisasi diekstrapolasikan dengan metode Tafel untuk menentukan nilai arus korosi (I_{korosi}), potensial korosi (E_{korosi}) dan efisiensi inhibisi (% EI). Nilai arus korosi (I_{korosi}) ini sebanding dengan kenaikan laju korosi. Pada Tafel flot di atas terlihat bahwa pergeseran I_{korosi} dan E_{korosi}inhibitormengarah keanodik dari katodik dibandingkan dengan blanko.Hal ini menandakan laju korosi baja semakin berkurang seiring dengan meningkatnya konsentrasi ekstrak daun jambu biji.

Tabel 2. Nilai potensial dan arus korosi baja dari ekstrapolasi Tafel plot tanpa dan adanya penambahan ekstrak daun jambu bijji pada medium HCl

Konsentrasi ekstrak (%)	E_{korosi} (mV)	I_{korosi} (mA/cm²)	EI (%)
0	-0.41	0.0436515	-
0,5	-0.30	0.0177827	59.2621
1,5	-0.29	0.0158489	63.6921
5	-0.28	0.0117489	73.0848

3.5 Analisis Foto Optik



a b c

Gambar 11 Hasil foto optik permukaan baja dengan perbesaran 100x a. tanpa perlakuan b. pada larutan 1,0 N HCl selama 48 jam c. Pada larutan larutan 1,0 N HCl + 0,5% ekstrak selama 48 jam

Gambar 11(a). memperlihatkan foto permukaan baja pada 100x perbesaran yang terlihat masih belum terkorosi karena belum adanya interaksi dengan medium korosif HCl. Hal ini dapat dilihat dari bentuk permukaan baja yang tidak berlubang dan tidak berpori. Gambar 11(b).merupakanfoto permukaan baja yang telah direndam dengan 1,0 N HCl. Baja tersebut mengalami korosi yang ditandai dengan terdapatnya karat yang berwarna coklat dan kerusakan pada permukaan baja dengan terbentuknya lubang-lubang besar. Hal ini disebabkan oleh adanya interaksi dari H^+ dan Cl^- pada permukaan baja. Gambar 11(c). dapat terlihat bahwa lapisan permukaan baja yang direndam dalam medium korosif yaitu 1,0 N HCl dengan adanya penambahan ekstrak daun jambu biji 0,5% tidak mengalami kerusakan yang lebih dibandingkan baja yang direndam dengan medium korosif saja. Hal ini disebabkan oleh inhibitor teradsoprsi pada permukaan baja yang membentuk suatu lapisan pelindung sehingga hanya sedikit dari baja yang mengalami korosi.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa nilai laju korosi baja semakin menurun dan nilai efisiensi inhibisi korosi baja semakin meningkat dengan adanya ekstrak daun jambu biji (*Psidium guajava* L.). Nilai efisiensi inhibisi tertinggi adalah 88.76% pada konsentrasi HCl 1,0 N dengan konsentrasi ekstrak 5%, sedangkan dengan metoda polarisasi potensiodinamik diperoleh 73.08 % dalam medium HCl 1,0 N.Analisis polarisasi potensiodinamik menunjukkan bahwa nilai arus korosi menurun dari 0.0436 menjadi 0.0117 mA/cm²dengan adanya penambahan ekstrak daun jambu biji dan potensial korosi bergeser ke anodik.

Analisis permukaan baja memperlihatkan bahwa terjadinya perubahan morfologi baja sebelum perendaman, perendaman tanpa ekstrak dan adanya penambahan ekstrak daun jambu biji.

V. Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih diberikan kepada Asisten Laboraorium Elektrokimia

Universitas Andalas yang telah membantu penulis selama penelitian berlangsung.

Referensi

1. Hmamou, D., Ben S. R., Zarrouk, A., Hammouti, B., Al-Deyab S. S., Bazzi, Lh., Zarrok, H., Chakir, A., and Bammo, L,**2012**,Corrosion Inhibition of Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium by Chamomile Essential Oils.*Int. J. Electrochem. Sci.*, 7,2361 – 2373

2. Egbedi, N.O., Essien, K. E., Obot, I. B. and Ebenso, E. E., **2011**, 1,2-Diaminoanthraquinone as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid: Weight Loss and Quantum Chemical Study,*Int. J. Electrochem. Sci.,* 6, 913 – 930

3. Rizwan, H. R., **2011**, Electrochemical Experimental Measurement of Macrocell Corrosion Half-cell Potential Replicating the Re-corrosion of Actual Refurbished Works in RC Structures,*International Journal Of Electrochemical Science,* 6,199 – 205.

4. Shyamala, M., Kasthuri, P. K., **2011**, A Comparative Study of the Inhibitory Effect of the Extracts of *Ocimum sanctum, Aeglemarmelos,* and *Solanumtrilobatum* on the Corrosion ofMild Steel in Hydrochloric AcidMedium*, International Journal of Corrosion*.

5. Amitha, R., and BharathiBai, J. B., **2012**, Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview, *Int. J. Corrosion,* 380-217.

6. Ebenso, E. E. and Obor, I. B., **2010**, Quinoline and its Derivative as Effective Corrosin Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5, 1574-1586.

7. Peter C., Okafor, Ebenso E. E., and Udofot. J. E., **2010**, *Azadirachta Indica*Extracts as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Medium, *Int. J. Electrochem.Sci,* 5, 978-993.

8. Gunavathy, N. and Murugavel, S. C., **2012**, Corrosion Inhibition Studies of Mild Steel in Acid Medium Using Musa Acuminata Fruit Peel Extract,*E-Journal of Chemistry*,9(1),487-495.

9. Eddy, N. O. And Ebenso, E. E., **2008**, Adsorption and inhibitive properties of Ethanol Extracts of Musa sapientum Peels as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in H_2SO_4, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2 (6), 046 – 054

10. Ekanem, U. F., Umoren, S. A., and Udousoro, I. I, **2010**, Inhibition of Mild Steel Corrosion in HCl Using pineapple leaves (*Ananas comosus* L.) Extract, *J. Mater. Sci.*, 45, 5558 – 5566

11. Rosidah, Mahita dan Wila A., **2012**, Potensi Ekstrak Daun Jambu Biji Sebagai Antibakterial Untuk Menanggulangi Serangan Bakteri Aeromonas Hydrophila PadaIkan Gurame *(Osphronemus Gouramy* L*), Jurnal Akuatika,* III (1),19-27.

ISOLASI DAN KARAKTERISASI ENZIM LIPASE DARI *Aspergillus niger* YANG DIGUNAKAN SEBAGAI BIOKATALIS UNTUK PEMBUATAN BIODIESEL

Dedy Setiady[a], Zulkarnain Chaidir[a], dan Syukri[b]

[a]Laboratorium Biokimia Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas
[b]Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: dsetiady4994@yahoo.com
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

This research is purpose to determine the ability lipase enzyme from *Aspergillus niger* that used to production of biodiesel with interesterification reaction by using methyl acetate as substitution of methanol. Production of lipase has been done by fermentation method for 24 hours. The optimum time of fermentation to produce lipase at 12 hours. The fermentation result was sentrifugated by 4000 rpm for 20 minutes, supernatant was taken as crude lipase enzyme. The crude enzyme that obtained was characterized to get optimum pH and optimum temperature. The optimum pH was 6, optimum temperature was 30^{o}C and the activity was 1,104 U/ml. And then crude enzyme was fractionated by ammonium sulphate to increase lipase activity. From variation of fractionation was obtained fractionation (80-100%) as the highest activity with 1,542 U/ml. The enzyme fractionation then conducted a preliminary test in the production of biodiesel with interesterification reaction. The result was analyzed with GC-MS and was obtained methyl decanoate.

Keywords : *Aspergillus niger, lipase, fractionation with ammonium sulphate, biodiesel, interesterification*

I. Pendahuluan

Melihat kondisi kebutuhan manusia akan energi semakin meningkat sejalan dengan laju pertumbuhan ekonomi dan pertambahan penduduk membuat manusia berlomba-lomba dalam mengemukakan ide-ide kreatifnya untuk menghasilkan sumber energi. Biodiesel merupakan sumber energi alternatif yang dapat diperbaharui yang memiliki beberapa keunggulan. Keunggulan utama dari biodiesel sebagai bahan bakar yang dapat diperbaharui yaitu memiliki emisi gas buang jauh lebih baik dibandingkan dengan menggunakan bahan bakar fosil.(1)

Pembuatan biodiesel dari minyak nabati telah banyak dikaji bahkan diproduksi secara komersial oleh luar negeri. Minyak nabati merupakan salah satu hasil tanaman yang berpotensi sebagai sumber hidrokarbon atau sumber energi. Namun minyak tersebut tidak bisa digunakan secara langsung karena memiliki viskositas yang tinggi, angka setan yang rendah, adanya asam lemak bebas, volatilitas yang rendah, adanya gum dan terbentuknya endapan yang tinggi bila digunakan sebagai bahan bakar secara langsung. Oleh karena itu, harus diubah ke bentuk lain yaitu menjadi alkil ester (biodiesel).(2)

Minyak jelantah (*waste cooking oil*) adalah minyak yang berasal dari industri rumah tangga yang sudah tidak dapat digunakan kembali. Dari segi komposisi kimianya, minyak jelantah mengandung senyawa yang bersifat karsinogenik yang terjadi selama proses penggorengan. Pengolahan biodiesel dari minyak jelantah merupakan cara yang paling efektif untuk menurunkan

harga jual biodiesel karena murahnya bahan baku yang digunakan. Selain itu pemanfaatan limbah minyak goreng dapat juga mengatasi masalah pembuangan limbah minyak dan mengatasi masalah kesehatan masyarakat.[3]

Dalam penelitian yang dilakukan ini, produksi biodiesel (*fatty acid methyl ester*) dilakukan melalui beberapa proses diantaranya adalah produksi enzim lipase, penyaringan minyak jelantah dan sintesis biodiesel dengan reaksi interesterifikasi. Enzim lipase digunakan sebagai biokatalis untuk mempercepat terbentuknya biodiesel. Enzim lipase yang diproduksi berasal dari *Aspergillus niger.* Lipase dari spesies *Aspergillus* seperti *Aspergillus niger* dan *Aspergillus oryzae* memiliki massa molekul 200.000 sampai 250.000 dengan pH optimum 6,5 smapai 7,5 dapat menghidrolisis minyak kelapa, minyak zaitun dengan *yield* 48-93%. Penyaringan minyak jelantah bertujuan untuk menghilangkan kotoran dan sisa hasil penggorengan dari minyak, sehingga didapatkan minyak yang jernih untuk pembuatan biodiesel. Reaksi non alkohol merupakan reaksi interesterifikasi, dimana reaksi ini menggantikan fungsi metanol dengan metil asetat.[4,5]

Lipase (triasilgliserol asilhidrolase, E.C.3.1.1.3) merupakan enzim yang dapat mengkatalis reaksi hidrolisis dari triasilgliserol menjadi asam-asam lemak jenuh, monogliserol dan digliserol. Meskipun fungsi alami lipase adalah untuk mengkatalis hidrolisis dari triasilgliserol, lipase juga dapat berperan sebagai katalis dalam proses esterifikasi.[6] Penelitian mengenai enzim lipase yang berkembang pada saat ini banyak ditunjukkan kepada kemampuan enzim dalam mengoptimalkan berbagai reaksi dengan hasil produk yang lebih sederhana. Pengoptimalan ini dilakukan dengan mengkarakterisasi enzim pada substrat, pH, maupun suhunya, sehingga didapatkan kemampuan enzim lipase yang bekerja pada suhu dan pH yang relatif ekstrim dengan menghasilkan aktivitas yang besar.

Dari berbagai jenis mikroorganisme, jamur *Aspergillus niger* dikenal secara luas sebagai sumber enzim lipase yang baik karena umumnya jamur memproduksi enzim ekstraseluler, yang memudahkan *recovery* enzim dari media fermentasi. Beberapa jamur yang menghasilkan lipase komersial adalah *Rhizopus arrhizus, Rhizopus japanicus, Mucor Miehei, Aspergillus niger, Rhizopus niveus, Candida rugosa, Aspergillus terreus, Penicillium sp,* dan *Aspergillus sp*.[4]

Reaksi interesterifikasi merupakan reaksi pembentukan biodiesel yang tidak menggunakan alkohol sebagai penyuplai gugus alkilnya. Reaksi non alkohol ini dilakukan dengan cara mengganti alkohol dengan alkil asetat, yaitu metil asetat, yang sama-sama berfungsi sebagai penyuplai alkil. Karena biokatalis yang digunakan berasal dari enzim, maka reaksi ini bertujuan agar biokatalis tidak terdeaktivasi, sebab biokatalis akan mudah terdeaktivasi secara cepat dan stabilitasnya dalam mengkatalisis reaksi menjadi buruk jika mengunakan reaksi alkohol. Apabila biokatalis telah mengalami deaktivasi, maka biokatalis ini tidak dapat dipakai ulang. Hal ini mengakibatkan produksi biaya yang tinggi sehingga produksi biodiesel menggunakan biokatalis ini belum efisien.[5]

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Du (2004) dengan melakukan pemodelan kinetika terhadap lipase dalam mengkatalis reaksi interesterfikasi produksi biodiesel rute non-alkohol menggunakan pemodelan Ping Pong Bi Bi. Pada tahun (2005) Xu melanjutkan penelitian oleh Du dengan melakukan studi perbandingan antara produksi biodiesel melalui rute alkohol dan rute non-alkohol menggunakan substrat minyak kedelai dan Novozym 435 sebagai biokatalis, sehingga diperoleh *%-yield* metil ester mencapai 92% dengan menggunakan rute non-alkohol. Pada tahun (2009) Hermansyah melakukan penelitian produksi biodiesel dengan menggunakan minyak kelapa sawit dan *Candida Rugosa* lipase terimobilisasi sebagai katalis melalui

rute non alkohol mendapatkan konversi trioleat yang dihasilkan sebesar 82%.[5,7,8]

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Alat yang digunakan adalah spektrofotometer UV-Vis (*GENESYS20*), gas chromatograph-mass spectroscopy (GCMS-QP2010 Plus), autoklaf, inkubator, enkas, timbangan analitis, buret, shaker, water batch shaker, hot plate, peralatan gelas, tabung reaksi, jarum ose, spiritus, mikro sentrifuge.

Bahan-bahan yang digunakan adalah minyak kelapa sawit komersial (Tropical), jamur *Apergillus niger*, potatoes dextrose agar (PDA), aseton, natrium hidroksida (NaOH) 0,5 N, larutan buffer posfat pH 5,5; 6;6,5;7, magnesium sulfat hidrat ($MgSO_4.7H_2O$), kalium hidrogen posfat (KH_2PO_4), dikalium hidrogen posfat (K_2HPO_4), kalium hidroksida (KOH), asam oksalat ($H_2C_2O_4..5\ H_2O$), natrium nitrat ($NaNO_3$), yeast ekstrak, pepton, glukosa, bovin serum albumin (BSA), aquades, minyak jelantah 2x pemakaian dari minyak kelapa sawit komersial (Tropical).

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Produksi dan Pengujian Aktivitas Enzim Lipase

2.2.1.1 Persiapan Jamur Aspergillus niger

Jarum ose dibakar ke lampu spiritus kemudian dibiarkan dingin setelah itu diambil biakan *Aspergillus niger* yang telah ada, kemudian digoreskan ke medium PDA dalam tabung reaksi, ditutup dengan kapas yang telah dibalut dengan kain kasa. Kerja dilakukan di dalam laminar flaw dan di atas spiritus. Didiamkan selama 5 hari.

2.2.1.2 Produksi Enzim Lipase

Aspergillus niger yang telah diremajakan selama 5 hari dalam medium agar miring ditambahkan dengan 10 mL aquades steril. Kemudian dicampurkan dalam 100 ml media fermentasi dan dilakukan fermentasi menggunakan shaker dengan waktu bervariasi 6,12,18 dan 24 jam. Hasil fermentasi di sentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 20 menit. Supernatan yang diperoleh merupakan crude enzim. Kemudian hitung aktivitas enzim lipasenya.[9,10]

2.2.1.3 Pengujian aktivitas enzim lipase

Pengujian aktivitas enzim dari *Aspergillus niger* dilakukan dengan metoda titrimetri.[10,11] Sebanyak 2 gram minyak goreng sawit ditimbang dalam labu erlenmeyer 100 ml. Tambahkan 1 ml larutan enzim encer hasil fermentasi yang telah disentrifuge dan 4 ml larutan buffer fosfat 0,05 M, pH 5,5; 6; 6,5; 7. Campuran diaduk dengan menggunakan *water batch shaker* selama 1 jam dan suhu divariasikan pada suhu 25^{o}C, 30^{o}C, 35^{o}C, 40^{o}C dan 45^{o}C. Kemudian tambahkan 10 ml aseton-alkohol (1:1) dan diaduk hingga homogen. Ke dalam larutan yang telah diaduk tambahkan 2-3 tetes indikator pp (phenolphthalein). Kemudian di titrasi dengan menggunakan KOH 0,05 N. Titrasi dihentikan pada saat warna larutan menjadi merah jambu dan tidak hilang. Catat volume titrasinya. Untuk larutan blanko dibuat dengan cara yang sama dengan sampel, tetapi larutan aseton–alkohol (1:1) ditambahkan pada jam ke-0, sebelum diaduk, untuk mematikan enzim. Aktivitas enzim dihitung dengan rumus

$$\text{aktivitas lipase (U/ml)} = \frac{(A - B)\,x\,N\,KOH\,x\,1000}{60}$$

Dimana : A= ml KOH untuk titrasi sampel B= ml KOH untuk titrasi blangko, 1000= konversi dari mmol ke µmol, 60= waktu reaksi

2.2.2 Karakterisasi Enzim Lipase

Karakterisasi enzim lipase yang ditentukan pada penelitian ini adalah suhu optimum dan pH optimumnya. Untuk mendapatkan suhu optimum dilakukan pengujian aktifitas enzim lipase dengan variasi 25^{o}C, 30^{o}C, 35^{o}C dan 40^{o}C pada saat diinkubasi selama 1 jam. Sedangkan untuk mendapatkan pH optimumnya dilakukan pengujian aktifitas enzim lipase dengan

penambahan buffer posfat 0,05 M dengan variasi pH 5,5; 6; 6,5; 7.[12]

2.2.3 Fraksinasi dan Penentuan Aktivitas Spesifik Enzim Lipase

Supernatan yang merupakan crude enzim ditambahkan ammonium sulfat dengan kejenuhan (40-60%), (60-80%), (80-100%). Kemudian didinginkan dengan suhu ≤ 13^{o}C dan di sentrifugasi dengan kecepatan 4.000 rpm selama 30 menit. Endapan yang di dapat tambahkan buffer posfat pH 6,0 sampai larut. Hitung aktifitas enzim lipasenya.Aktivitas spesifik enzim ditentukan dengan mengukur kadar proteinnya. Penentuan kadar protein enzim dilakukan dengan cara memipet 1 ml crude enzim dan enzim yang telah diendapkan dengan ammonium sulfat. Kemudian tambah 5 ml reagen Lowry C, kocok selama 5 menit dan didiamkan selama 20 menit. Kemudian tambah 1 ml reagen Lowry D, kocok selama 5 menit dan didiamkan selama 30 menit. Ukur absorbannya dengan spektofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 750 nm. Tentukan kadar protein enzim dengan menggunakan kurva standar BSA. Aktivitas spesifik enzim (U/mg) diperoleh dengan rumus[13,14,15]

$$\text{aktivitas spesifik} = \frac{\text{aktivitas enzim (U/ml)}}{\text{kadar protein (mg/ml)}}$$

2.2.4 Pembuatan Biodiesel dengan Katalis Lipase

Sebanyak 58 ml dari minyak jelantah kelapa sawit komersial (Tropical) disaring dan dipanaskan untuk menghilangkan kadar air pada minyak.[16] Kemudian ditambah 60,1 ml metil asetat dan enzim lipase ditambahkan 20% (v/v) dari jumlah pencampuran minyak tambah metil asetat. Inkubasi dan shaker dalam *water batch shaker* selama 38 jam pada suhu 30^{o}C dengan kecepatan 150 rpm.[17] Hasil yang didapat kemudian dipisahkan dengan corong pisah. Lapisan yang terbentuk dalam corong pisah ada 2. Lapisan paling atas kemudian diambil dan dianalisis dengan GC-MS.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Peremajaan Aspergillus niger

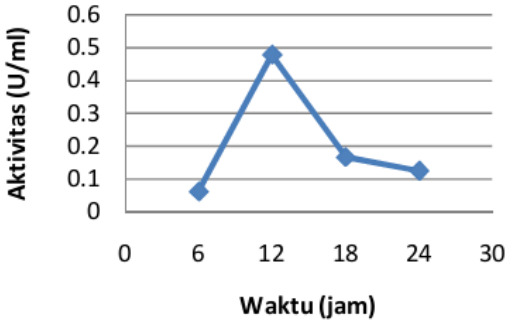
Peremajaan *Aspergillus niger* yang dilakukan ini adalah untuk mendapatkan jamur yang bagus tumbuhnya karena *Aspergillus niger* yang telah lama hidup telah mendekati fase kematian. Disini peneliti memakai *Aspergillus niger* yang telah hidup 5 hari karena jamur ini optimum tumbuh setelah 5 hari diremajakan. *Aspergillus niger* ini nantinya digunakan untuk memproduksi lipase.

Gambar 1. *Aspergillus niger* diremajakan 5 hari

Dari gambar 1. dapat dilihat dengan jelas bahwa hasil peremajaan *Aspergillus niger* yang di dapat memenuhi ciri-ciri umum dari jamur ini, yaitu warna konidia hitam. Suhu peremajaan yang dilakukan yaitu pada suhu kamar, hal ini disebabkan karena apabila suhu terlalu tinggi untuk inkubasinya, maka akan menyebabkan jamur ini tidak tumbuh dan akan semakin dekat dengan fasa kematian sedangkan apabila terlalu rendah juga tidak baik untuk pertumbuhan jamur, karena dapat memperlambat jamur untuk tumbuh. Pada bagian atas dari media miring PDA ini ditutupi dengan kapas yang dibalut dengan kain kasa, hal ini dilakukan bertujuan agar oksigen tetap dapat masuk ke dalam tabung reaksi untuk membantu pertumbuhan *Aspergillus niger*, karena *Aspergillus niger* bersifat aerobik dalam pertumbuhannya.

3.2 Produksi Enzim Lipase

Produksi enzim lipase dilakukan dengan memvariasikan waktu fermentasi dari 6 sampai 24 jam untuk mendapatkan waktu fermentasi optimum dalam produksi enzim. Enzim yang dihasilkan dalam media fermentasi diukur aktifitasnya dengan metoda titrimetri pada suhu pengujian 30^{o}C dengan pH 7, sehingga didapatkan aktivitas lipasenya yang dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh Waktu Fermentasi Terhadap Aktivitas Lipase pada suhu 30^{o}C dengan pH 7

Dari gambar 2. terlihat bahwa aktivitas enzim pada waktu 12 jam merupakan aktivitas optimum dari fermentasi. Hal ini disebabkan karena pada waktu 12 jam aktivitas lipasenya lebih besar daripada aktivitas lipase pada waktu yang lain. Ini menunjukkan bahwa produksi enzim lipase oleh *Aspergillus niger* lebih banyak pada saat itu. Produksi lipase pada waktu 12 jam juga ditunjukkan dengan tumbuhnya biomassa yang berwarna hitam lebih banyak daripada waktu produksi lainnya. Berikut ini adalah gambar biomassa *Aspergillus niger* yang memproduksi enzim lipase 12 jam.

Gambar 3. Biomassa pada fermentasi lipase selama 12 jam

Pada waktu fermentasi 6 jam aktivitas enzim lipase yang diperoleh lebih rendah dari 12 jam karena pada saat ini jamur masih berada pada fase pertumbuhan dan belum mencapai puncak pertumbuhannya. Kemudian turunnya aktivitas enzim lipase setelah waktu fermentasi 12 jam disebabkan karena *Aspergillus niger* sudah memasuki fase stationer, dimana nutrisi dalam medium sudah habis sehingga produksi enzimnya berkurang.

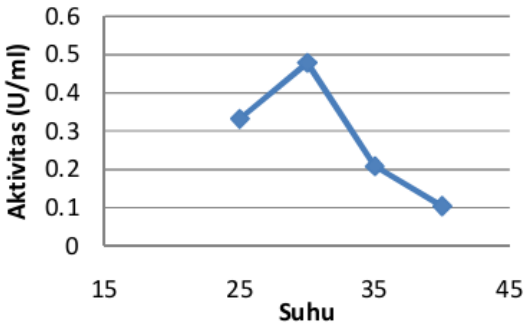
Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Falony pada tahun (2006), dimana waktu optimum fermentasi yang dilakukan dengan *Submerged Fermentation (SmF)* mendapatkan waktu optimum fermentasi yaitu selama 24 jam. Kemudian penelitian yang dilakukan oleh Sri Wahyu Murni pada tahun (2011) menggunakan metoda *Submerged Fermentation (SmF)* memiliki waktu optimum fermentasi yaitu selama 12 jam. Sedangkan pada penelitian ini didapatkan waktu optimum fermentasi dengan metoda *Submerged Fermentation (SmF)* yaitu selama 12 jam dengan aktifitas sebesar 0,479 U/ml.[9,10]

3.3 Karakterisasi Enzim Lipase

Untuk melihat pengaruh suhu dan pH terhadap enzim lipase dilakukan proses pengujian. Pengujian dilakukan pada saat enzim lipase diukur aktivitasnya dengan metoda titrimetri, dimana suhu dan pH di uji pada waktu di inkubasi selama 1 jam.

3.3.1 Pengaruh Variasi Suhu

Berdasarkan gambar 4. didapatkan bahwa suhu 30^{o}C merupakan suhu puncak dari grafik tersebut. Aktifitas suhu 30^{o}C pada pH 7 adalah 0,479 U/ml. Aktifitas lipase terendah terdapat pada suhu 40^{o}C. Hal ini terjadi karena enzim lipase mengalami kerusakan pada suhu yang lebih tinggi. Enzim merupakan protein, maka suhu yang tinggi dapat menyebabkan denaturasi protein, yaitu kerusakan pada struktur tersier protein.

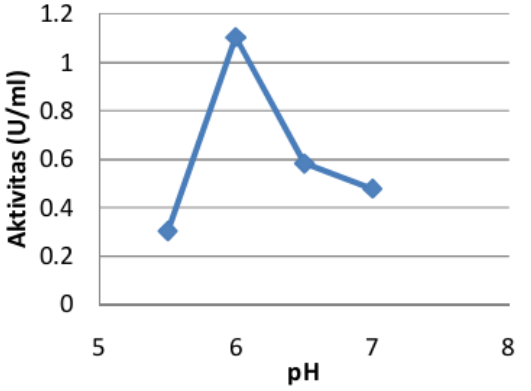


Gambar 4. Pengaruh suhu terhadap aktifitas enzim lipase *Aspergillus niger* pada pH **7**

Hasil yang didapatkan pada penelitian ini sama dengan penelitian yang dilakukan oleh Wahyu Sri Murni (2011) dimana enzim lipase *Aspergillus niger* memiliki suhu optimum yaitu 30^{o}C. sedangkan Falony (2006) mendapatkan suhu optimum adalah 40^{o}C.[9,10]

3.3.2 Pengaruh Variasi pH

Untuk mengukur pengaruh pH, digunakan suhu optimum yaitu 30^{o}C. Kemudian pH divariasikan dan didapatkan data yang dialurkan dalam grafik berikut:



Gambar 5. Pengaruh pH terhadap aktivitas enzim lipase *Aspergillus niger* Suhu 30^{o}C

Berdasarkan gambar 5. terlihat bahwa pada pH 6 merupakan pH optimum dari enzim lipase, dimana aktivitas pada pH 6 mencapai 1,104 U/ml lebih besar daripada variasi pH lain yang diuji. Pada pH tinggi atau rendah memungkinkan terjadinya denaturasi dan ini akan mengakibatkan menurunnya aktifitas enzim. Karena enzim merupakan protein, perubahan pH akan menyebabkan ionisasi pada molekul protein berubah pula. Perubahan ini akan mengakibatkan struktur tiga dimensinya berubah sehingga fungsi katalitiknya terganggu. Hasil penelitian yang didapatkan pada penelitian ini sama yang dilakukan oleh Falony pada tahun (2006), dimana pada pH 6 enzim lipase yang didapatkan mencapai optimum dengan aktivitas sebesar 1,416 U/ml.[9]

3.4 Hasil Fraksinasi dan Aktivitas Spesifik Enzim Lipase

Crude enzim yang di dapat, kemudian diendapkan dengan ammonium sulfat dengan konsentrasi (40-60%), (60-80%), (80-100%). Hal ini dilakukan bertujuan untuk mengendapkan protein dan meningkatkan aktifitas enzim. Aktifitas enzim ini akan meningkat karena menurunnya jumlah kontaminan yang menghalangi sisi aktif enzim untuk berikatan dengan substrat.

Penambahan ammonium sulfat berpengaruh terhadap protein yang terendapkan selama proses pengendapan. Ion-ion garam ammonium sulfat akan berkompetisi dengan protein untuk menarik molekul air. Ion-ion garam memiliki kelarutan lebih besar dibandingkan dengan protein sehingga ion garam akan menarik molekul air dari protein enzim. Protein-protein enzim ini akan berinteraksi membentuk gumpalan dan mengendap. Proses ini berlangsung pada suhu 10^{o}C dimana terjadinya proses sentrifugasi selama 30 menit, hal ini dilakukan agar protein tidak mengalami denaturasi. Berikut adalah tabel aktifitas yang di dapat setelah diendapkan dengan ammonium sulfat.

Tabel 1. Tabel aktivitas enzim pada tahap fraksinasi

Tahapan	Kadar Protein (mg/ml)	Aktivitas Lipase (U/ml)	Aktivitas Spesifik (U.mg)	Tingkat Kemurnian
Crude enzim	1,381	1,104	0,799	1
Fraksinasi (40-60%)	0,708	1,250	1,766	2,21
Fraksinasi (60-80%)	0,655	1,333	2,035	2,55
Fraksinasi (80-100%)	0,538	1,542	2,866	3,59

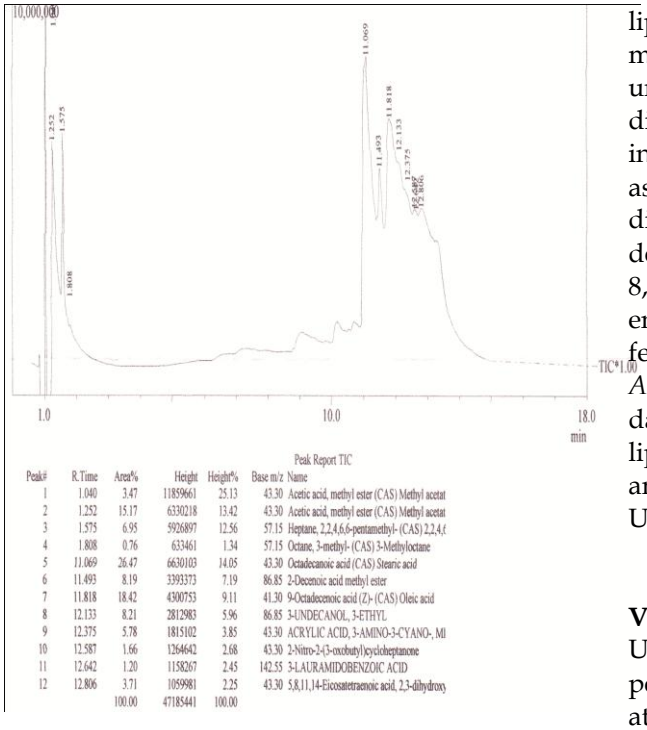
Berdasarkan tabel 1. terlihat bahwa kadar protein akan semakin menurun setelah diendapkan dengan ammonium sulfat, sedangkan aktifitas spesifik akan naik. Hal ini terjadi karena protein yang terdapat pada crude enzim masih memiliki pengotor, sehingga ketika sampel tersebut dilewatkan dengan sinar UV-Vis, maka pengotor dan protein akan menyerap sinar yang lewat, sehingga kadar protein yang didapat pada crude enzim lebih besar. Sedangkan setelah diendapkan dengan ammonium sulfat, maka protein yang terendap telah terpisah dengan pengotor, sehingga ketika di ukur dengan spektrofotometer, sinar yang lewat hanya diserap oleh protein dan didapatkan hasilnya lebih kecil. Dari data di atas dapat disimpulkan bahwa semakin besar aktifitas spesifik maka kadar protein akan semakin menurun sedangkan tingkat kemurnian akan lebih besar dari keadaan semula.

3.5 Pembuatan Biodiesel dengan Katalis Lipase

Enzim lipase yang telah diendapkan kemudian diuji sifat katalitiknya dalam pembuatan biodiesel. Dimana 58 ml minyak jelantah kelapa sawit yang telah melewati proses pretreatment, yaitu proses penyaringan untuk menghilangkan kotoran pada minyak dan pemanasan untuk menghilangkan kadar air pada minyak, ditambah dengan 60,1 ml metil asetat. Penambahan biokatalis sebanyak 20% (v/v) dari jumlah total minyak ditambah dengan metil asetat. Proses reaksi ini dilakukan dalam *water batch shaker* selama 38 jam pada suhu 30^{o}C dengan kecepatan 150 rpm. Proses reaksi ini dilakukan karena pada suhu 30^{o}C merupakan aktivitas optimum dari lipase dan metil asetat juga dapat bekerja menyumbangkan gugus metilnya dalam kondisi tersebut. Hasil yang didapatkan kemudian dikarakterisasi dengan GC-MS. Berikut adalah hasil identifikasi biodiesel dengan GC-MS.

Berdasarkan gambar 6. peak area metil ester yang didapat adalah sebesar 26,83%. Dimana 3,47% berasal dari puncak metil asetat pada waktu 1.040 menit, 15,17% berasal dari puncak metil asetat pada waktu 1,252 menit dan 8,19% berasal dari metil dekanoat pada waktu 11,493 menit. Akan tetapi biodiesel yang merupakan *fatty acid methyl ester* (FAME) hanya metil dekanoat dengan luas puncak 8,19% yang muncul pada waktu 11,493 menit.

Hasil biodiesel yang didapat tidak begitu signifikan, hal ini kemungkinan karena kemampuan aktivitas lipasenya dalam mengkonversi asam-asam lemak menjadi (FAME) belum terlalu aktif. Sehingga luas puncak biodiesel yang didapatkan hanya 8,19%. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Mirza (2009), dimana menggunakan reaksi interesterifikasi dalam pembuatan biodieselnya, dimana menggunakan biokatalis lipase dari *Candida rugosa* mendapatkan %yield biodiesel sebesar 40,16%.



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area%	Height	Height%	Base m/z	Name
1	1.040	3.47	11859661	25.13	43.30	Acetic acid, methyl ester (CAS) Methyl acetat
2	1.252	15.17	6330218	13.42	43.30	Acetic acid, methyl ester (CAS) Methyl acetat
3	1.575	6.95	5926897	12.56	57.15	Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl- (CAS) 2,2,4,(
4	1.808	0.76	633461	1.34	57.15	Octane, 3-methyl- (CAS) 3-Methyloctane
5	11.069	26.47	6630103	14.05	43.30	Octadecanoic acid (CAS) Stearic acid
6	11.493	8.19	3393373	7.19	86.85	2-Decenoic acid methyl ester
7	11.818	18.42	4300753	9.11	41.30	9-Octadecenoic acid (Z)- (CAS) Oleic acid
8	12.133	8.21	2812983	5.96	86.85	3-UNDECANOL, 3-ETHYL
9	12.375	5.78	1815102	3.85	43.30	ACRYLIC ACID, 3-AMINO-3-CYANO-, MI
10	12.587	1.66	1264642	2.68	43.30	2-Nitro-2-(3-oxobutyl)cycloheptanone
11	12.642	1.20	1158267	2.45	142.55	3-LAURAMIDOBENZOIC ACID
12	12.806	3.71	1059981	2.25	43.30	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid, 2,3-dihydroxy
		100.00	47185441	100.00		

Gambar 6. Hasil identifikasi biodiesel dengan GC-MS

Hal ini disebabkan karena pada penelitian tersebut menggunakan katalis dalam bentuk padatan, sedangkan pada penelitian ini menggunakan katalis dalam bentuk cair. Sehingga mempengaruhi dalam pemebntukan biodiesel. Pada penelitian ini menggunakan katalis cair dimana antara fasa katalis sama dengan fasa substrat sehingga menyebabkan sulit terpisahnya katalis lipase dengan produk yang dihasilkan dan pada penelitian ini juga tidak dilakukan proses pemurnian lebih lanjut, sehingga hasil yang didapatkan lebih kecil. Sedangkan pada penelitian yang dilakukan oleh Mirza (2009) katalis yang digunakan adalah katalis padatan, sehingga antara produk dan katalis mudah terpisahkan dan produk tidak teracuni dengan keberadaan katalis. Jumlah katalis yang digunakan pada penlitian ini sama dengan penelitian yang dilakukan oleh Mirza (2009) yaitu sebanyak 20%.[17]

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan bahwa enzim lipase dari *Aspergillus niger* mampu untuk mengkatalisis trigliserida dan metil asetat untuk membentuk biodiesel. Biodiesel yang dihasilkan menggunakan reaksi interesterifikasi dengan menggunakan metil asetat sebagai pengganti metanol yang diukur dengan GC-MS adalah metil dekanoat dengan luas puncak area sebesar 8,19%. Jamur *Aspergillus niger* menghasilkan enzim lipase maksimum pada waktu fermentasi 12 jam. Enzim lipase dari *Aspergillus niger* mempunyai pH optimum 6 dan suhu optimum 30^{o}C. Aktivitas enzim lipase paling tinggi didapatkan pada fraksi ammonium sulfat (80-100%) yaitu 1,542 U/ml dan aktivitas spesifik 2,866 U/mg.

V. Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih diberikan kepada penguji, analis, Bu Elida Mardiah MS, DIKTI atas dana hibahnya dan rekan-rekan yang telah membantu dalam melakukan penelitian ini.

Referensi

1. Ognjanovic, N.D., Saponjic, S.V., Bezbradica, D.I., and Knezevic, Z.D., **2008**, Lipase-Catalyzed Biodiesel Synthesis with Different Acyl Acceptors, Vol. 39**,** Hal. 161-169.
2. Ma, F. and Hanna M.A., **1999**, Biodiesel production: areview. Vol. 70, Hal. 1-15 *Bioresource Technology*.
3. Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., and Kates, M., **2003**, Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: Process Design and Technological Assessment**,** Vol. 89, Hal. 1-16. *Bioresource Technology.*
4. Ozturk, B., **2001**, Immobilization of Lipase from *Candida rugosa* on Hydrophobic and Hydrophilic Supports. *Dissertation Master of Science Izmir Institute of Technology*.
5. Hermansyah, H., Marno, S., Arbianti, R., Utami, T.S., dan Wijanarko, A., **2009**, Interesterifikasi Minyak Kelapa Sawit Dengan Metil Asetat Untuk Produksi Biodiesel Menggunakan *Candida rugosa*

Lipase Terimobilisasi**,** Vol. 8, No. 1, Hal 24-32, *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*.

6. Hosseinpour, M.N., Najafpour, G.D., Younesi, H., Khorrami, M., and Vaseghi, Z., **2012**, Lipase Production in Solid State Fermentation Using *Aspergillus niger*: Response Surface Methodology, Vol. 25, No. 3, Hal. 151-159. *International Journal of Engineering*.
7. Du, W., Xu, Y., Liu, D., and Zeng, J., **2004**, Comparative Study on Lipase-Catalyzed Transformation of Soybean Oil for Biodiesel Production with Different Acyl Acceptors, Vol. 30, Hal 125-129 *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*.
8. Xu, Y., Du, W., and Liu, D., **2005**, Study on The Kinetics of Enzymatic Interesterification of Triglycerides for Biodiesel Production with Methyl Acetate as The Acyl Acceptor, Vol.32, Hal 241-245, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic.*
9. Falony, G., Armas, J.C., Mendoza, J.C.D., and Hernández, J.L.M., **2006,** Production of Extracellular Lipase from *Aspergillus niger* by Solid-State Fermentation. Vol. 44, No. 2, Hal 235-240, *Food Technol, Biotechnol*.
10. Wahyu, S.M., Kholisoh, S.D., Tanti, D.L, dan Petrissia, E.M., **2011**, Produksi, Karakterisasi, dan Isolasi Lipase dari *Aspergillus niger,* Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta.
11. Linfield,W.M., O'Brien, D.J., Serota, S., and Barauskas, R.A., **1984**, Lipid-Lipase Interaction I. Fat Splitting with *Candida rugosa.* Vol. 61, No. 6, Hal 1067-1071. *JAOCS*.
12. Zusfahair, Setyaningtyas, T., dan Fatoni, A., **2010**, Isolasi, Pemurnian dan Karakterisasi Lipase Bakteri Hasil Skrining dari Tanah Tempat Pembuangan Akhir (TPA) Gunung Tugel Banyumas, Vol. 12, No. 2, Hal 124-129. *Jurnal Natur Indonesia*.
13. Lowry, OH., Rosebrough, NJ., Farr, AL., and Randall, RJ., **1951**, Protein Measurement with The Folin Phenol Reagent. Vol. 193, Hal 265-275, *J.Biol chem*.
14. Ji, Q., Xiao, S., He, B., and Liu, X., **2010**. Purification and characterization of an organic solvent-tolerant lipase from *Pseudomonas aeruginosa* LX1 and its application for biodiesel production, Vol. 66, Hal 264-269, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*.
15. Nurhasanah dan Herasari, D., **2008**, Pemurnian Enzim Lipase dari Bakteri Lokal dan Aplikasinya dalam Reaksi Esterifikasi**,** *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi-II.*
16. Maceiras, R., Vega, M., Costa, C., Ramos, P., and Márquez, M.C., **2009**, Effect of Methanol Content on Enzymatic Production of Biodieselfrom Waste Frying Oil**,** Vol. 88**,** Hal. 2130-2134, *Fuel*.
17. Akbar, M.M., **2009**, Pemanfaatan *Whole Cell Candida rugosa* sebagai Biokatalis Untuk Sintesis Biodiesel Melalui Rute Non-Alkohol, *Skripsi*, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

SEL FOTOVOLTAIK ALIRAN KONTINU DARI SISTEM KI/KI_3 DENGAN MEMBRAN KERAMIK SEBAGAI PEMISAH

Diana Vanika, Admin Alif, dan Olly Norita Tetra

Laboratorium Elektrokimia/ Fotokimia Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

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

Abstract

Research of photovoltaic cell flow of continuous from KI/KI_3 system with ceramic membrane as a separator has been done. This study aims to investigate the performance of photovoltaic cells to generate electricity as well than see the effect of KI concentration of electrolyte solution and the influence of irradiation time. Current and voltage were measured in two conditions, inside and outside the room (at 10:00 am to 02:00 pm). The results showed that the optimum current and voltage in electrolyte solution of KI concentration 0.125 N at 12.00 am. The value of the parameters of the solar cell output derived from the curve of current versus voltage relationship (IV) is the short circuit current, open circuit voltage, maximum current, maximum voltage, and fill factor in a row for indoors, at 1.2 mA, 85.3 mV, 0.83 mA, 60.7 mV, 0.492, and for the outdoors that is 1.5 mA, 103.4 mV, 0.77 mA, 49.0 mV, 0.243. The maximum power that can be used indoors have a greater value than the outdoors, in the amount of 50.361 mWatt and 37.689 mWatt.

Keywords : Photovoltaic Cells , electrolyte solution of KI , ceramic membranes

I. Pendahuluan

Kebutuhan energi saat ini semakin meningkat seiring dengan tingkat kemajuan umat manusia, terutama energi listrik. Saat ini listrik bisa dikatakan merupakan salah satu kebutuhan primer masyarakat, mulai dari perkotaan hingga kepelosok desa. Pemanfaatan energi konvensional seperti bahan bakar fosil memiliki biaya operasional yang murah, tetapi sumbernya semakin berkurang dan dapat menimbulkan polusi lingkungan hidup. Oleh karena itu, untuk memenuhi kebutuhan energi listrik yang semakin meningkat tersebut, berbagai upaya telah dilakukan untuk mendapatkan energi alternatif seperti sel surya atau sel fotovoltaik.

Perangkat sel surya ini sangat menjanjikan untuk energi alternatif, karena sel surya merupakan perangkat yang sangat tinggi efisiensinya dalam mengubah energi matahari menjadi energi listrik. Energi ini telah banyak dimanfaatkan oleh belahan dunia lain dan jika diekploitasi dengan tepat, maka energy ini akan mampu menyediakan kebutuhan energi dalam waktu yang lama.[1,2,3]

Di Indonesia potensi energi surya sangat besar yaitu sekitar 4.8 KWh/m^2 atau setara dengan 112.000 GWP yang didistribusikan sepanjang tahun. Kepulauan Sulawesi, Papua, Nusa Tenggara, dan Maluku memiliki rata-rata penyinaran surya yang lebih tinggi. Oleh karena itu, energi listrik alternatif untuk Indonesia perlu dikembangkan dengan memanfaatkan sumber energi matahari. Hal ini dapat dilakukan dengan menggunakan sel fotovoltaik.[4]

Berdasarkan penelitian Mia (2011), dilaporkan bahwa nilai efisiensi pasangan elektroda CuO/Cu tunggal sebesar 2,09 x 10^{-3} watt/m^2, pasangan elektroda CuO/Cu serabut sebesar 1,45x10^{-3} watt/m^2, sedangkan nilai efisiensi pasangan elektroda CuO tunggal/*Stainless Steel* dan CuO serabut/*Stainless Steel* berdasarkan luas permukaan *stainless steel* dan luas permukaan anoda adalah sebesar 1,77 x 10^{-3} watt/m^2, 6,26 x 10^{-3} watt/m^2, 3,96x10^{-3} watt/m^2 dan 4,37x10^{-3} watt/m^2. Dari penelitian tersebut dapat disimpulkan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi elektrolit, maka besar tegangan dan kuat arus yang dihasilkan juga meningkat. Namun sel fotovoltaik ini hanya bisa digunakan selama beberapa hari secara berturut-turut karena semakin lama pasangan elektroda akan teroksidasi dan tidak dapat lagi menghasilkan arus.

Kemudian telah dilakukan juga penelitian oleh Nila (2012) dengan mengganti larutan elektrolit dengan natrium sulfat dan elektroda Cu dengan C. Sel fotovoltaik dengan menggunakan pasangan elektroda CuO/C ini dapat digunakan lebih lama, tetapi arus yang dihasilkan masih kecil. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan modifikasi agar arus yang dihasilkan lebih besar, yaitu dengan menggunakan sel fotovoltaik aliran kontinu dari sistem KI/KI_3 dengan membran keramik sebagai pemisah.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakandalam penelitian ini yaitupensil 2B (*faber castell)*, kalium iodida (KI) p.a., iodium (I_2) p.a., dan akuades. Alat-alat yang digunakan yaitu neraca analitis, multimeter (*Heles*), potensiometer, penjepit buaya, lem kaca, water mur, membran keramik, dan alat-alat gelas.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Penyiapan Elektroda Karbon

Elektroda karbon diperoleh dari pensil 2B dengan merek *Faber Castle*. Caranya yaitu dengan membuka bagian kayu dari pensil tersebut dari ujung atas sampai ujung bawah dengan menggunakan pisau, sehingga didapatkan bagian karbon dari pensil.

2.2.2 Penyiapan Larutan Elektrolit (KI dan KI_3)

Larutan elektrolit KI 0,5 N dibuat dengan cara menimbang 41,650 gram KI dan diencerkan dalam labu 500 mL. Sedangkan larutan KI 1,5 N dibuat dengan cara menimbang 62,475 gram KI dan diencerkan dalam labu 250 mL, kemudian sebanyak 50 mL dari larutan KI 1,5 N diambil lalu ditambahkan 0,5 gram I_2, sehingga diperoleh larutan KI_3. Konsentrasi larutan KI yang divariasikan adalah pada larutan KI_3. Setiap variasi konsentrasi larutan KI (1,0 N, 0,5 N, 0,25 N, 0,125 N, 0,0625 N), dibuat sebanyak 50 mL larutan KI yang diperoleh dari pengenceran larutan KI 1,5 N dan masing-masing ditambah 0,5 gram I_2.

2.2.3 Pengukuran Arus dan Tegangan yang Dihasilkan Sel Fotovoltaik Aliran Kontinu dari Sistem KI/KI_3

Setengah sel fotovoltaik yang dipisah oleh membran keramik masing-masing diisi dengan larutan KI 0,5 N dan larutan KI_3 (I_2dalam KI). Kemudian sel fotovoltaik yang telah berisi elektroda karbon dan KI/KI_3 tersebut disinari dengan cahaya. Pengukuran arus yang dihasilkan dilakukan di dalam dan di luar ruangan dalam waktu pengukuran dari pukul 10.00 sampai 14.00 WIB. Tiap 1 jam besar arus dan tegangan yang dihasilkan diukur dengan menggunakan alat multimeter. Pengukuran dilakukan untuk setiap variasi konsentrasi KI 1,5; 1,0; 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625 N dengan perlakuan yang sama.

2.2.4 Penentuan Daya yang Dihasilkan Sel Fotovoltaik Aliran Kontinu Dari Sistem KI/KI_3

Penentuan daya pada sel fotovoltaik ditentukan berdasarkan kuat arus dan tegangan yang dihasilkan, yaitu dengan rumus:

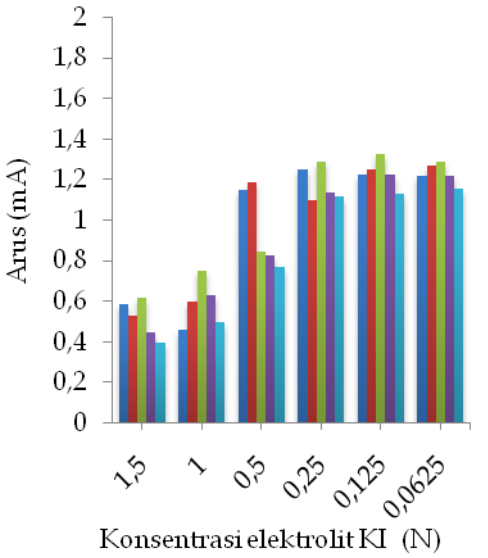
$$P = I \cdot V$$

Dimana, P = daya (mWatt), I = arus (mA), V = tegangan (mV).

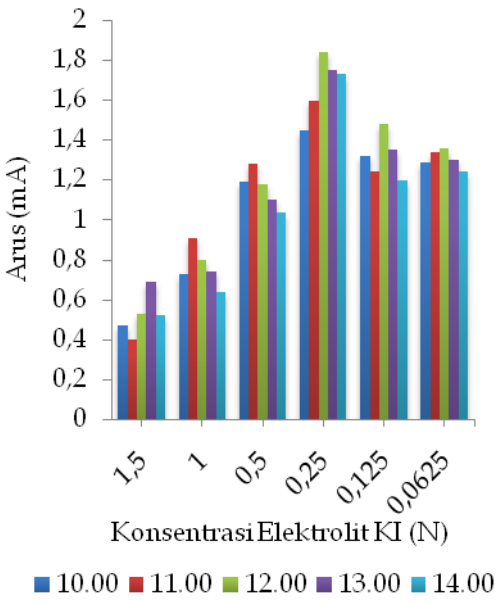
III. Hasil dan Pembahasan

4.1 *Pengaruh Konsentrasi Larutan Elektrolit Terhadap Besar Arus dan Tegangan dari Sel Fotovoltaik*

Pengaruh konsentrasi terhadap kuat arus dapat dilihat pada Gambar 1.



(a)



(b)

Gambar 1. Kurva pengaruh konsentrasi larutan elektrolit KI terhadap kuat arus (a) dalam ruangan; (b) luar ruangan

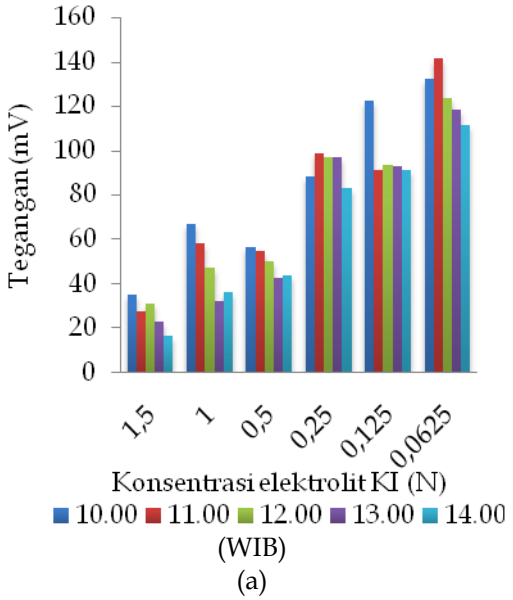
Gambar 1 (a) memperlihatkan bahwa arus di dalam ruangan relatif meningkat dari konsentrasi yang lebih besar (1,5 N) sampai konsentrasi 0,125 N tetapi arus mulai menurun pada konsentrasi 0,0625 N, sedangkan dari Gambar 1 (b) dapat dilihat arus yang dihasilkan di luar ruangan juga semakin meningkat dari konsentrasi1,5 N sampai konsentrasi 0,25 N akan tetapi arus mulai menurun pada konsentrasi 0,125 N.

Hal ini juga terjadi pada penelitian sebelumnya dengan menggunakan larutan elektrolit Na_2SO_4, dimana semakin kecil konsentrasi larutan elektrolit, arus yang dihasilkan semakin tinggi. Namun setelah konsentrasi optimum, yaitu pada konsentrasi larutan elektrolit yang lebih besar, arus semakin menurun. Hal ini disebabkan karena konsentrasi larutan elektrolit yang lebih pekat, menyebabkan pergerakan ion-ion dalam larutan menjadi lambat.

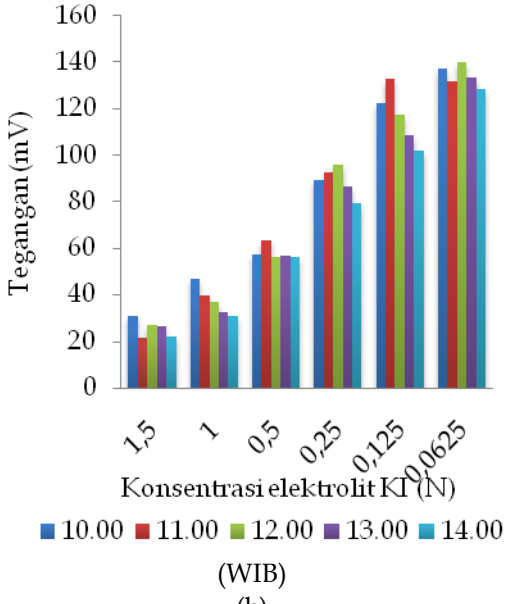
Sedangkan tegangan yang dihasilkan relatif konstan dan tidak dipengaruhi oleh konsentrasi elektrolit tetapi dipengaruhi oleh temperatur. Temperatur yang menghasilkan panas disekitar sel fotovoltaik, berbanding terbalik dengan tegangan yang dihasilkan. Semakin tinggi temperatur, maka tegangan yang dihasilkan akan menurun.[8]

Pengaruh konsentrasi elektrolit terhadap tegangan yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 2. Tegangan yang dihasilkan cenderung meningkat pada konsentrasi

elektrolit KI yang kecil baik di dalam maupun di luar ruangan, tetapi peningkatan ini tidak terlalu signifikan dan mulai konstan pada konsentrasi elektrolit KI 0,25N.



(a)



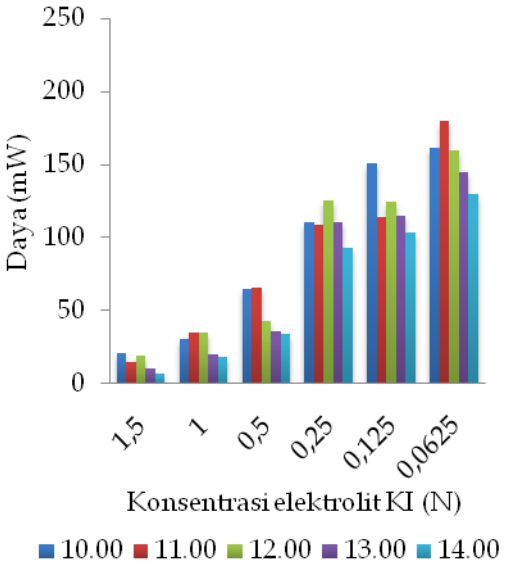
(b)

Gambar 2. Kurva pengaruh konsentrasi larutan elektrolit KI terhadap tegangan (a) dalam ruangan; (b) luar ruangan

Berdasarkan pengaruh konsentrasi larutan elektrolit KI terhadap kuat arus dan tegangan yang dihasilkan sel fotovoltaik yang diukur di dalam dan di luar ruangan, maka penentuan konsentrasi optimum larutan elektrolit KI dilihat dari hasil pengukuran kuat arus dan tegangan di dalam ruangan, karena di dalam ruangan sel fotovoltaik sudah dapat menghasilkan arus dan kondisi di dalam ruangan juga bersifat homogen dibanding di luar ruangan. Selain itu, kuat arus dan tegangan yang dihasilkan antara di dalam dan di luar ruangan juga tidak jauh perbedaan nilainya. Oleh karena itu, dari hasil pengukuran arus dan tegangan dengan adanya variasi konsentrasi larutan elektrolit KI, maka konsentrasi optimum larutan elektrolit KI adalah 0,125 N.

4.2 *Penentuan Daya yang Dihasilkan Dari Sel Fotovoltaik Tiap Variasi Konsentrasi Elektrolit KI*

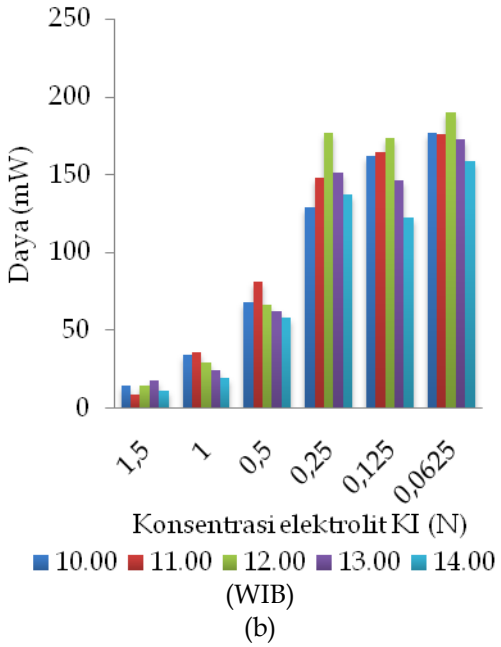
Daya dipengaruhi oleh arus dan tegangan. Jika arus dan tegangan yang dihasilkan tinggi, maka daya yang dihasilkan juga akan tinggi pula, begitu pula sebaliknya. Selain itu, daya juga dipengaruhi oleh intensitas cahaya matahari. Semakin besar intensitas cahaya matahari, maka makin besar pula daya yang dihasilkan, begitu pula sebaliknya. Intensitas tertinggi adalah sekitar pukul 11.00-13.00 WIB.[27,28]



(a)

Dari Gambar 3 dapat dilihat pada setiap variasi konsentrasi larutan elektrolit KI, daya yang dihasilkan sel fotovoltaik lebih

besar pada saat intensitas matahari tertinggi.



(b)

Gambar 3. Kurva daya yang dihasilkan sel fotovoltaik tiap variasi konsentrasi elektrolit KI (a) di dalam ruangan; (b) di luar ruangan.

4.3 Pengaruh Penyinaran dan Waktu Penyinaran

Pada penelitian ini, nilai kuat arus dan tegangan yang dihasilkan oleh sel fotovoltaik di luar ruangan lebih besar daripada di dalam ruangan tanpa adanya sinar matahari langsung. Berdasarkan penelitian oleh Faslucky A. dan Farid S.H. (2012), hal ini disebabkan oleh intensitas matahari yang mengenai permukaan sel fotovoltaik. Arus dan tegangan menurun seiring berkurangnya intensitas cahaya matahari yang mengenai permukaan sel fotovoltaik. Di luar ruangan lebih banyak intensitas matahari yang mengenai permukaan sel fotovoltaik daripada di dalam ruangan sehingga nilai arus dan tegangan lebih besar di luar ruangan daripada di dalam ruangan.

Pada variasi waktu pengukuran, kuat arus yang dihasilkan mengalami peningkatan dan penurunan. Hal ini disebabkan karena sel fotovoltaik menerima penyinaran matahari dalam satu hari sangat bervariasi. Pada siang hari, sinar matahari memiliki intensitas yang lebih besar di bandingkan dengan pagi dan sore hari.Menurut Faslucky A. dan Farid S.H. (2012), pada suhu normal (25 °C) arus, tegangan, dan daya yang dihasilkan berbanding lurus dengan intensitas sinar matahari yang mengenai permukaan sel fotovoltaik. Semakin tinggi intensitas cahaya matahari yang mengenai permukaan sel fotovoltaik maka semakin banyak foton yang diterima oleh sel fotovoltaik sehingga banyak pasangan elektron dan hole yang dihasilkan yang mengakibatkan semakin banyaknya arus yang mengalir dan sebaliknya, semakin rendah intensitas cahaya matahari maka foton yang dapat diterima sel fotovoltaik juga sedikit, sehingga kuat arus yang dihasilkan semakin kecil.[27,28]

Dari kondisi di atas, maka diperoleh konsentrasi optimum larutan elektrolit KI dalam menghasilkan arus yang paling besar adalah 0,125 N yang diukur pada pukul 12.00 WIB.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa sel fotovoltaik aliran kontinu sistem KI/KI_3 dengan menggunakan membran keramik sebagai pemisah dapat digunakan untuk mengubah energi cahaya menjadi energi listrik.

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh konsentrasi optimum larutan elektrolit KI adalah pada konsentrasi 0,125 N dan waktu penyinaran optimum dalam menghasilkan arus listrik adalah pada pukul 12.00 WIB. Dimana daya maksimum yang dihasilkan sel fotovoltaik di dalam ruangan lebih besar dari pada daya maksimum yang dihasilkan di luar ruangan, yaitu sebesar 50,361 mWatt dan 37,689 mWatt.

V. Ucapan Terima Kasih
Ucapan terima kasih diberikan kepada Asisten Laboratorium Elektrokimia/ Fotokimia Universitas Andalas yang telah membantu penulis selama penelitian berlangsung.

Referensi

1. Ariswan (2010), Prospek Penelitian dan Aplikasi Fotovoltaik Sebagai Sumber Energi Alternatif di Indonesia, *Universitas Negeri Yogyakarta*, Yogyakarta.

2. Karimah, H. A., Wan M. K., and Hasiah S. (2012), Synthesis, Caracterization and Electrochemical Properties of Single Layer Thin Film of N-Octyxyphenyl-N'-(4-Chlorobenzoyl) Thiourea-Chlorophyll As Potential Organic Photovoltaic Cells, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 499-515.

3. Firahayu, M. (2011), Sel Fotovoltaik Pasangan CuO/Cu Dan CuO/Stainless Steel Dalam Bentuk Tunggal Dan Serabut Dengan Elektrolit NaCl, *Skripsi Sarjana Kimia,* Universitas Andalas, Padang.

4. Sitompul, R. (2011), Teknologi Energi Terbarukan Yang Tepat Untuk Aplikasi Di Masyarakat Perdesaan, *PNPM Support Facility*, Jakarta.

5. Sukma, M. W. K. dan Gontjang P. (2012), Studi Awal Fabrikasi Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) dengan Menggunakan Ekstraksi Daun Bayam (amaranthus hybridus l.) Sebagai Dye Sensitizer dengan Variasi Jarak Sumber Cahaya pada *DSSC*, *FMIPA ITSN*, Surabaya.

6. Ramadhani, K. dan Syafsir A. (2009), Pengaruh Hubungan Seri-Paralel Pada Rangkaian Sel Surya Pewarna Tersensitisasi (SSPT) Terhadap Efisiensi Konversi Energi Listrik, *Prosiding Tugas Akhir*, Jurusan Kimia, FMIPA, ITSN, Surabaya.

7. Santoso, M. D. (2011), Strategi Aplikasi Sel Surya (Photovoltaic Cells) Pada Perumahan dan Bangunan Komersial, *Universitas Kristen Petra*, Surabaya.

8. 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 Na_2SO_4, *Jurnal Kimia Unand*, Vol. 1, No.1.

9. Gratzel, M. (2003), Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 4, 145-153.

10. Hidayat, R., Annisa A., Priastuti W., dan Herman, (2011), Karakteristik Fotodioda dan Sel Surya Hibrid Berbasis Polimer Polialkiltiofen, *Jurnal Material danEnergi Indonesia*, Vol. 01, No. 01, 40 – 46.

11. Priatman, J. (2000), Perspektif Arsitektur Surya di Indonesia, *Dimensi Teknik Arsitektur,* Vol. 28, No. 1 , 1-7.

12. Denny, M. S. (2012), Analisa Karakteristik Electrick Modul Photovoltaic Untuk Pembangkit Listrik tenaga Surya Skala Laboratorium, *Prosiding SNST,* Fakultas Teknik Universitas Wahid Hasyim Semarang.

13. Gusra, H., Akhiruddin M., dan M. Nur I. (2013), Pembuatan Sel Fotoelektro kimia Padat dengan Struktur ITO/ CdS/ Elektrolit/ ITO, *Skripsi Jurusan Fisika*, Institut Pertanian Bogor.

14. Andiko, B. dan Akhiruddin M. (2003), Deposisi Elektroforetik dan Sifat Fotoelektrokimia Elektroda Zincum Oxide (ZnO), *Skripsi Jurusan Fisika,* Institut pertanian Bogor.

15. Miessler, G. L. and Donald A. T, *Inorganic Chemistry*, 3-nd, St. Olaf College Northfield, 262-263.

16. Chamber, C. and Holliday A. K. (1975), *Modern Inorganic Chemistry*. Butterworth & Co Ltd.: London, 163-165.

17. Saito, T. dan Ismunandar (1996), *Buku Teks Online Kimia Anorganik* (terjemahan), Iwanami Publishing Company, 63.

18. Vogel (1985), *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro (terjemahan)*. PT. Kalman Media Pustaka: Jakarta, 7.

19. Thoyyibatun, A. N. dan Gontjang P. (2012), Fabrikasi dan Karakterisasi Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) dengan Menggunakan Ekstraksi Daging Buah Naga Merah (Hylocereus Polyrhizus) Sebagai Dye Sensitizer, *Jurnal Sains dan Pomits*, Vol. 1,1-6.

20. Ratri, E. N. W. (2007), *Iodimetri*. Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya.

21. Meabe E., J. Lopetegui, J. Ollo, S. Lardies (2013), *Ceramic Membrane Bioreactor: potential applications and challenges for the future*.

22. Haria, R., Hermansyah A., Admin A. (2012), Pengggunaan Membran Keramik Dimodifikasi Dengan Titania Yang Dilengkapi Dengan Prefilter Dalam penjernihan Air Rawa Gambut, *Tesis Jurusan Kimia,* Program Pascasarjana, Universitas Andalas.

23. Baker, Richard W. (2004), *Membrane Technology and Aplications, 2-nd*, John Wiley & Sons Ltd., 128-129.

24. Karina A. dan Satwiko S. (2011), Studi Karakteristik Arus-Tegangan (Kurva I-V) Pada Sel Tunggal Polikristal Silikon serta Permodelannya, *Prosiding Pertemuan Ilmiah XXV HF,* Jateng & DIY, 163-166.

25. Suriadi, Mahdi S. (2010), Perencanaan Pembangkit Listrik Tenaga Surya (PLTS) Terpadu Menggunakan Software PVSYST Pada Komplek Perumahan di Banda Aceh, *Jurnal Rekayasa Elektrika*, 9, 2.

26. Ekasari, V., Gatut Y. (2013), Fabrikasi Dssc dengan Dye Ekstrak Jahe Merah (*Zingiber Officinale Linn Var. Rubrum*) Variasi Larutan TiO_2 Nanopartikel Berfase Anatase dengan Teknik Pelapisan *Spin Coating, Jurnal Sains dan Seni Pomits*, Vol. 2, No. 1.

27. Sari, N., Admin A., dan Zulhajdri (2012), Penggunaan Pasangan Elektroda CuO/C dalam Sel Fotovoltaik Berbentuk Plat yang Dipasang Secara Seri dengan Larutan Elektrolit Na_2SO_4, *Jurnal Kimia Unand*, Vol. 1, No.1.

28. Afifudin, F. dan Farid S. H. (2012), Optimalisasi Tegangan Keluaran Dari Solar Cell Menggunakan Lensa Pemfokus Cahaya Matahari, *Jurnal Neutrino*, Vol. 4, No. 2.

29. Pancaningtyas, L. dan Syafsir A. (2011), Peranan Elektrolit Pada Performa Sel Surya Pewarna Tersensitisasi (SSPT), *FMIPA ITS*, Surabaya.

OPTIMASI PENENTUAN Fe(III) DAN Co(II) SECARA SIMULTAN DENGAN VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)

Deswati, Hamzar Suyani, Hinur Awa

Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: deswati_ua@yahoo.co.id
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

ABSTRACT

A selective and sensitive adsorptive stripping voltammetric (AdSV) procedure for the simultaneous determination of iron and cobalt was conducted. The aim of this research is to get optimum condition for simultaneous determination of iron and cobalt. Adsorptive stripping voltammetry has been used for determination of trace amount of Fe(III), and Co(II) by using calcon as a complexing agent. The parameters studied were variation of calcon concentration, pH, accumulation potential and accumulation time. In this study, the optimum conditions were calcon concentration of 0.5 mM, pH = 5.0, accumulation potential of -0.6 V and accumulation time of 60 sec. At the optimum conditions, the relative standard deviation were 0,84% for Fe(III) and 0,86% for Co(II) respectively for 10 replicates (n = 10) measurements of 10 µg/L mixed standard solution of Fe(III) and Co(II). The method was applied to the direct simultaneous determination of Fe(III) and Co(II) in crane water, river water of Batu Busuk and sea water around Bungus, Padang City. Concentration of Fe(III) and Co(II) in samples crane water were equal to 585 µg/L for Fe(III) and 225 µg/L for Co(II), in the river water a Batu Busuk are 465 µg/L for Fe(III) and 594 µg/L for Co(II) and from the sea water of Bungus Padang are 325 µg/L for Fe(III) and 634 µg/L for Co(II) with recovery of 118% for Fe(III) and 82% for Co(II), respectively.

Keywords : Simultaneous, Cobalt, Iron, Adsorptive Stripping Voltammetry.

1. Pendahuluan

Hasil kegiatan manusia selalu menghasilkan limbah. Di samping limbah yang mengandung bahan-bahan organik, limbah dapat juga mengandung unsur logam berat, terutama limbah yang berasal dari kegiatan industri. Beberapa unsur yang termasuk dalam kategori logam berat seperti Co dan Fe berasal dari limbah industri dan hasil aktivitas penduduk, khususnya dikota besar. Adanya logam-logam berat dalam lingkungan termasuk bahan makanan sangat berbahaya, karena mempunyai tingkat toksisitas yang tinggi dan apabila masuk kedalam tubuh manusia mempunyai kecenderungan terkumpul dalam organ tubuh, tidak bisa keluar lagi melalui proses pencernaan. Air, tanah dan udara adalah media yang dapat digunakan untuk penyebaran logam berat ke lingkungan[1,2].

Uji kualitas bahan biasanya dilakukan dengan analisis kandungan logam berat dalam bahan dengan metode tertentu. Voltammetri stripping adsorptive adalah metoda yang sangat sensitive dan selektif sehingga dapat digunakan untuk menganalisa spesies dalam larutan dalam konsentrasi yang sangat kecil[3].

Awalnya penentuan besi dan kobal dalam bermacam-macam sampel dilakukan dengan metoda *inductively coupled plasma atomic emision spectrophotometry* (ICP-AES). Namun, teknik ini sangat mahal dan membutuhkan waktu yang relatif lama. Spektroskopi Serapan Atom (SSA) merupakan teknik lain yang digunakan untuk penentuan besi. Akan tetapi, batas

deteksi logam Fe dengan SSA adalah mg/L, sedangkan keberadaan Besi di alam sangat kecil. Selain itu, SSA tidak bisa menganalisa spesies apakah Fe(II) atau Fe(III) karena keduanya membentuk atom Fe di dalam nyala[4,5].

Voltammetri dipilih sebagai alternativ metoda karena memiliki banyak kelebihan antara lain : kadar garam yang tinggi dari air laut tidak mengganggu dalam analisis, memiliki sensitivitas tinggi, limit deteksi rendah pada skala ug/L (ppb), penggunaan mudah dan preparasi sampel yang mudah, analisis cepat, infra struktur yang murah[6-8].

Penggunaan teknik voltammetri striping adsorptif telah digunakan untuk studi optimasi penentuan besi dan kobal sehingga diperoleh kondisi optimum masing-masing logam berdasarkan parameter pH (6 dan 7), konsentrasi pengompleks (0,6 mM dan 0,6 mM), jenis pengomplek (kalkon), waktu akumulasi (50 s dan 70 s), potensial akumulasi (-0,7 V dan -0,4 V) dan jenis elektrolit pendukung (KCl 0,1 M)[9].

Pada metoda AdSV, telah dilakukan penentuan logam Fe dan Co secara serentak berdasarkan parameter pH, konsentrasi pengompleks (DMG dan catechol) dan potensial akumulasi[10].

Penentuan optimasi penentuan logam Fe(III) dan Co(II) secara simultan dengan AdSV dilakukan berdasarkan beberapa parameter berikut: konsentrasi pengomplek (kalkon), pH, potensial akumulasi, dan waktu akumulasi larutan yang merupakan faktor penting dalam pengukuran dengan metoda AdSV, serta penentuan Standar Deviasi Relatif (SDR) dan nilai perolehan kembali.

2. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Metrohm 797 Computerace dengan elektroda kerja HMDE, elektroda pembanding berupa Ag/AgCl/KCl 3M, dan elektroda Pt sebagai elektroda pendukung, pH meter Griffin model 80 dan neraca analitis Mettler AE 200, serta peralatan gelas yang biasa digunakan laboratorium.

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kalkon, HNO_3 pekat, $CoCl_2.6H_2O$ dan $FeCl_3.6H_2O$, KCl, NH_4OH, CH_3COOH, CH_3COONH_4, metanol, gas N_2, akuabides dan sampel.

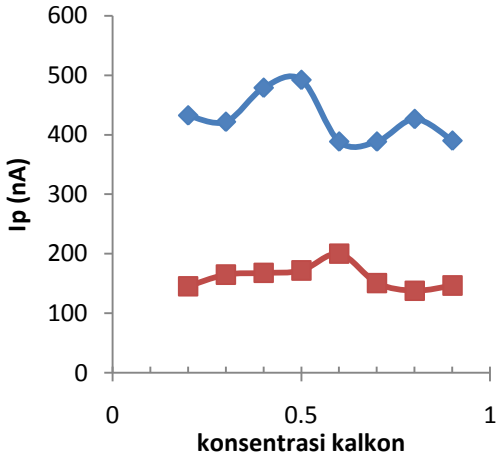
2.2. Prosedur penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan kondisi optimumdari masing–masing ion logam Fe(III) dan Co(II) secara Voltammetri Stripping Adsorbtif. Oleh sebab itu dipelajari pengaruh dari beberapa parameter berikut yaitu, pengaruh variasi konsentrasi kalkon yaitu dari 0,2 mM sampai 0,9 mM, variasi pH larutan dari pH 3 sampai pH 9, potensial akumulasi dari -0,1 V sampai -1,2 Vdan variasi akumulasi dari 10 detik sampai dengan 120 detik. Untuk melihat ketelitian dan ketepatan metoda juga ditentukan standar deviasi relative dan perolehan kembali (recovery).

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Variasi Konsentrasi Kalkon

Dalam penelitian ini dilakukan penentuan hubungan antara konsentrasi kalkon dengan arus puncak terhadap larutan standar campuran Fe(III) dan Co(II) 10 µg/L dengan potensial akumulasi -0,2 Volt, waktu akumulasi 60 detik dan pH 7. Adapun variasi konsentrasi kalkon : 0,2mM, 0,3mM, 0,4 mM, 0,5 mM, 0,6 mM, 0,7 mM, 0,8 mM, 0,9 mM. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 1.



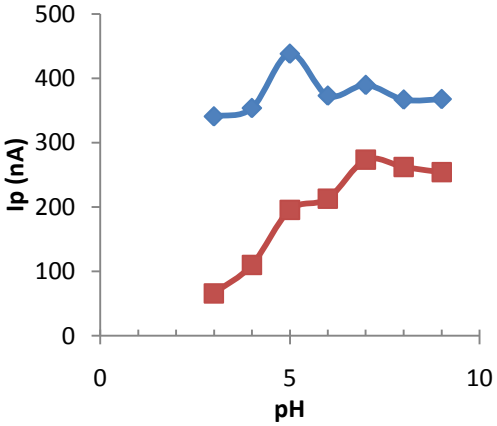
Gambar 1. Kurva hubungan konsentrasi kalkon (mM) Vs arus puncak (nA). Larutan standar Fe(III) 10 µg/L (—◆—) dan Co(II) 10 µg/L (—■—).

Dari Gambar 1, dapat dilihat bahwa arus puncak mengalami peningkatan dengan bertambahnya konsentrasi kalkon, di bawah 0,6 mM untuk Co(II) arus puncak yang dihasilkan sangat kecil sekali. Ini terjadi karena masih terdapat ion Co(II) yang belum membentuk senyawa komplek dengan kalkon. Sedangkan untuk Fe(III) arus yang dihasilkan sudah cukup besar berarti sudah terbentuk komplek antara ion–ion logam tersebut dengan kalkon. Pada konsentrasi kalkon 0,4 mM sampai 0,5 mM terjadi peningkatan arus puncak untuk Fe(III). Sedangkan untuk Co(II) adalah 0,6 mM. Hal ini menandakan sudah terbentuknya komplek antara ion–ion logam tersebut dengan kalkon dan teradsorpsi pada elektroda kerja (HMDE). Konsentrasi kalkon diatas 0,7 mM untuk Co(II) dan Fe(III) terjadi penurunan arus puncak. Hal ini disebabkan karena terjadinya kompetisi antar ligan untuk teradsorpsi pada permukaan elektroda dan membentuk kompleks dengan ion logam. Semakin tinggi konsentrasi kalkon yang diberikan semakin sulit komplek logam-ligan direduksi sehingga arus puncak yang dihasilkan semakin kecil. Untuk itu konsentrasi kalkon 0,5 mM dipilih sebagai kondisi optimum[6].

3.2. Variasi pH Larutan

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

Dari Gambar 2 terlihat pengaruh pH terhadap arus puncak (Ip) pada analisa Fe(III) dan Co(II) didapatkan kondisi optimum pada pH 5. Pada pH 5 ini terbentuk kompleks yang stabil antara ion Fe(III) sedangkan untuk Co(II) sampai pada pH 7. Hal ini disebabkan karena semakin meningkatnya pH larutan, maka semakin banyak bentuk ion–ion bebasnya. Akibatnya ion–ion tersebut membentuk kompleks pada elektroda kerja sehingga dapat meningkatkan arus puncak. Pada pH yang lebih kecil dari 5 arus puncak lebih kecil karena masih terdapat kelebihan proton yang dapat berkompetisi dengan ion Fe(III)



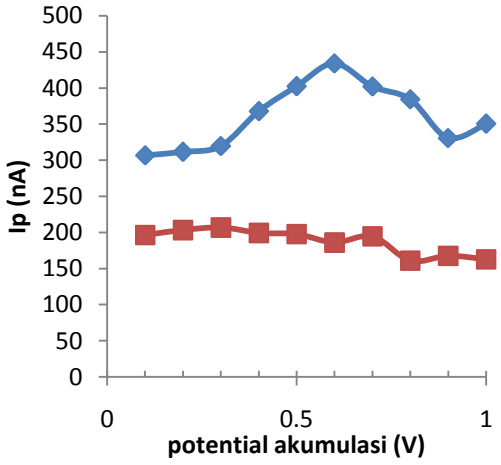
Gambar 2. Kurva hubungan pH larutan Vs arus puncak (nA). Larutan standar Fe(III) 10 µg/L (—◆—) dan Co(II) 10 µg/L (—■—).

dan Co(II) membentuk kompleks lain. Sebaliknya, pada pH yang lebih besar dari pH 7 terjadi penurunan nilai arus puncak adanya ion H^+, serta ion OH^- sehingga menyebabkan ion logam membentuk hidroksidanya sehingga arus yang terukur akan menurun. Untuk itu pH 5 dipilih sebagai kondisi optimum dalam analisa selanjutnya[6].

3.3. Variasi Potensial Akumulasi.

Dalam penelitian ini dilakukan penentuan hubungan antara potensial akumulasi dan arus puncak yang diuji pada rentang -0,1 V sampai dengan -1,0 V. Potensial akumulasi adalah potensial pada saat analit terdeposisi pada elektroda kerja. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 3.

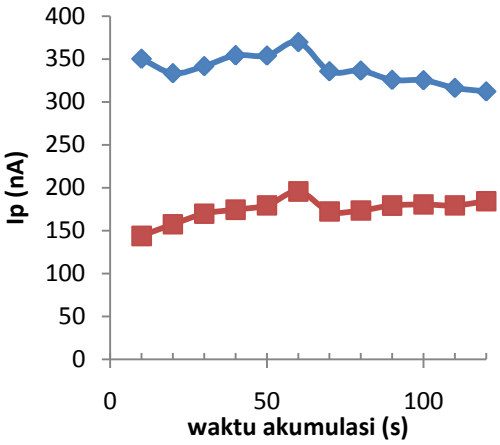
Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa pada setiap variasi potensial akumulasi yang diuji, memberikan nilai arus puncak yang berbeda. Pada potensial -0,7 sampai -0,9 V kurva naik secara signifikan untuk logam, hal ini menyatakan terjadi proses deposisi kompleks analit pada permukaan elektroda kerja yang belum mencapai maksimum. Pada potensial -0,7 V sampai -1 V kurva mengalami penurunan. 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 -0,6 V untuk Fe(III) dan Co(II)[10].



Gambar 3. Kurva hubungan potensial akumulasi (-V) Vs arus puncak (nA). Larutan standar Fe(III) 10 µg/L (—◆—) dan Co(II) 10 µg/L (—■—).

3.4. Variasi Waktu Akumulasi.

Waktu akumulasi yang diberikan pada penelitian dimulai dari 10 s sampai 120 s. Waktu akumulasi adalah waktu yang dibutuhkan oleh analit untuk melakukan deposisi ke elektroda kerja. Hasil yang telah didapat dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Kurva hubungan waktu akumulasi (s) Vs arus puncak (nA). Larutan standar Fe(III) 10 µg/L (—◆—) dan larutan standar Co(II) 10 µg/L (—■—).

Pada gambar 4 dapat dilihat bahwa arus puncak meningkat mulai dari 10 s sampai 120 s. Pengukuran 10 s sampai 50 s terjadi kenaikan arus puncak secara signifikan hal ini disebabkan karena ion – ion Fe(III) dan Co(II) yang terakumulasi masih sedikit. Arus puncak menurun pada waktu 70 s. 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 60 s, semua analit telah terdeposisi sempurna sehingga menghasilkan arus puncak yang tinggi.

3.5. 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 10 kali pengulangan (n = 10), dimana konsentrasi campuran logam Fe(III) dan Co(II) adalah 10 µg/L. Kondisi penentuan yang digunakan adalah kondisi optimum yang telah didapat sebelumnya, yaitu: potensial akumulasi optimum -0,6 V, waktu akumulasi optimum 60 s, konsentrasi kalkon optimum 0,5 mM,

dan pH optimum larutan yaitu 5. Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 1.

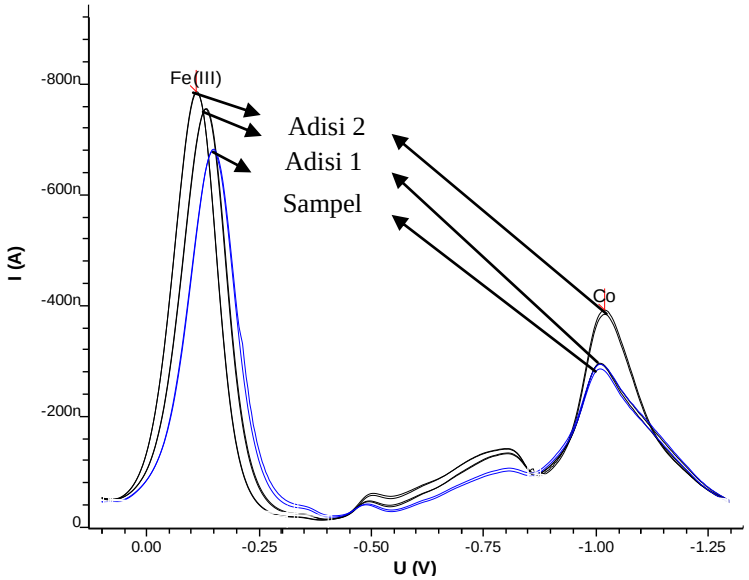
Tabel 1. Hasil pengukuran larutan standar campuran Fe(III) 10 µg/L dan Co(II) 10 µg/L

Pengulangan	Arus Puncak (nA) Fe(III)	Arus Puncak (nA) Co(II)
1	359,3	180,2
2	354,5	176,1
3	351,6	178,1
4	357,3	178,4
5	360,4	179,9
6	358,8	178,6
7	355,1	176,9
8	355,9	179,4
9	355,8	176,1
10	361,5	179,7
Rata-rata	357,0	178,4
SD	3,020	1,538
SDR	0,84%	0,86%

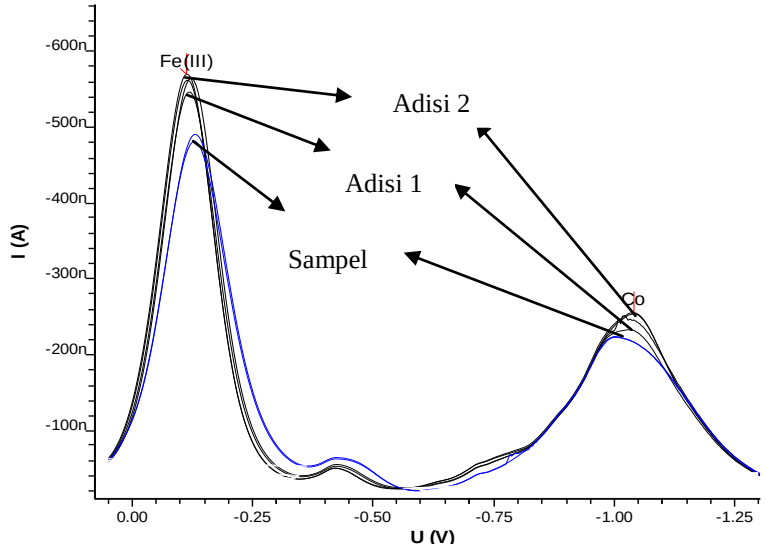
Pada Tabel 1, nilai rata-rata untuk logam Fe(III) dan Co(II) masing-masing adalah 357 nA dan 178,4 nA. Standar Deviasi Relatif (SDR) dari masing-masing logam adalah 0,84% untuk Fe(III) dan 0,86% untuk Co(II). Metoda yang digunakan dalam penelitian dapat dikatakan memiliki ketelitian sangat tinggi karena menurut metoda *Association of Official Analytical Chemist* (AOAC), nilai SDR untuk konsentrasi larutan standar 10 µg/L adalah kecil dari 15%.

3.6. Aplikasi Pada Sampel

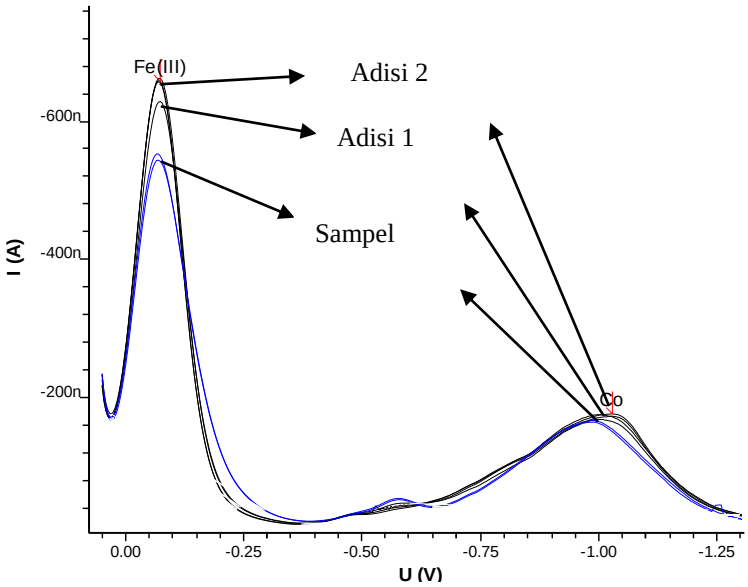
Metode ini diaplikasikan pada sampel untuk penentuan Fe(III) dan Co(II) secara langsung dalam air kran, sungai Batu Busuk, air laut Bungus Padang. Pengukuran sampel dilakukan dengan standar adisi. Gambar 5, 6 dan 7 adalah voltamogram hasil pengukuran sampel air kran, sungai Batu Busuk dan air laut Bungus Padang dengan dua kali adisi standar dengan menggunakan kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya.



Gambar 5. Voltamogram dari sampel air kran dengan dua kali adisi standar Fe dan Co 10 mg/L.

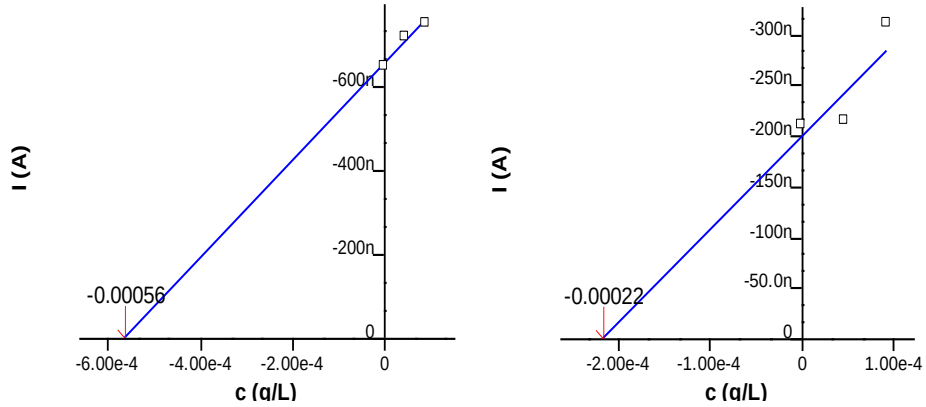


Gambar 6. Voltamogram dari sampel air sungai Batu Busuk dengan dua kali adisi standar Fe dan Co 10 mg/L.

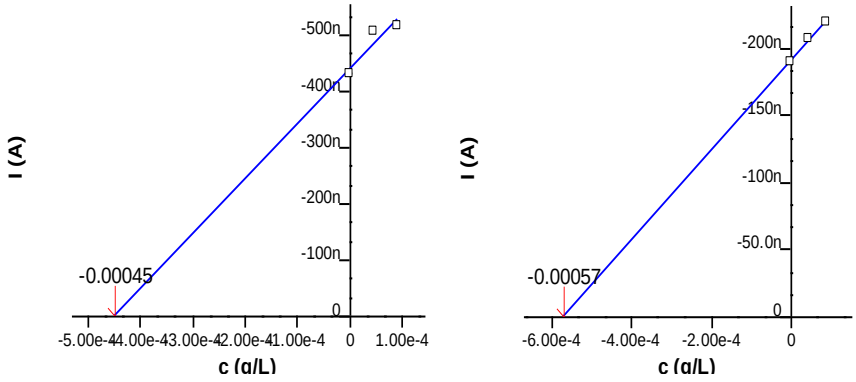


Gambar 7. Voltamogram dari sampel air laut Bungus Padang dengan dua kali adisi standar Fe dan Co 10 mg/L.

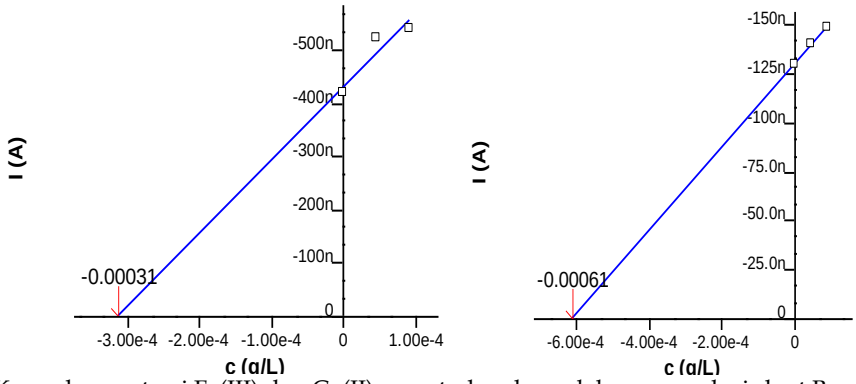
Gambar 5, 6, dan 7 menunjukkan adanya kenaikan arus puncak setelah ditambahkan 0,2 mL larutan standar 10 mg/L. Konsentrasi logam Fe(III) dan Co(II) pada sampel air kran, air sungai Batu Busuk dan air laut Bungus Padang dapat dilihat dari kurva pada Gambar 8, 9 dan Gambar 10 di bawah ini.



Gambar 8. Kurva konsentrasi Fe(III) dan Co(II) yang terkandung dalam sampel air kran



Gambar 9. Kurva konsentrasi Fe(III) dan Co(II) yang terkandung dalam sampel air sungai Batu Busuk Padang.



Gambar 10. Kurva konsentrasi Fe(III) dan Co(II) yang terkandung dalam sampel air laut Bungus Padang.

Tabel 2. Data kandungan logam Fe(III) dan Co(II) pada air kran, air sungai Batu Busuk, air laut Bungus Padang.

No.	Daerah Pengambilan Sampel	Fe(III) µg/L	Co(II) µg/L
1.	Air kran	585	225
2.	Air sungai Batu Busuk	465	594
3.	Air laut Bungus Padang	325	634

Pada Tabel 2 dapat dilihat konsentrasi logam Fe(III) dan Co(II) yang terkandung di air kran yaitu 585 µg/L dan 225 µg/L. Konsentrasi logam Fe(III) dan Co(II) yang terkandung di air sungai Batu Busuk padang yaitu 465 µg/L untuk Fe(III) dan 594 µg/L untuk Co(II). Konsentrasi logam Fe(III) dan Co(II) yang terkandung di air laut Bungus Padang berturut turut yaitu 325 µg/L dan 634 µg/L.

3.7. Recovery

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 mg/L Fe(III) dan Co(II) ke dalam 100 mL sampel air laut. Hasil perolehan kembali logam Fe(III) dan Co(II) dapat dilihat pada Tabel 3 di bawah ini.

Tabel 3. Data perolehan kembali Fe(III) dan Co(II) dengan Metoda AdSV

No.	Fe(III)				Co(II)			
	A (µg/L)	B (µg/L)	C (µg/L)	Perolehan kembali (%)	A (µg/L)	B (µg/L)	C (µg/L)	Perolehan kembali (%)
1	325	310	99	73	634	725	99	98
2	325	521	99	123	634	478	99	65
3	325	661	99	155	634	598	99	81
Jumlah				352				245
Rata-rata				118				82

Rumus :

% perolehan kembali = **B/(A+C) x100 %**

Ket : A = Konsentrasi sampel yang diketahui

B = Konsentrasi sampel yang diperoleh

C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

Tabel 3 menunjukkan bahwa nilai perolehan kembali dengan metoda stripping voltammetri adsorptif dari Fe(III) adalah 118% dan Co(II) adalah 82%. Nilai perolehan kembali dari Fe(III) dan Co(II) dengan metoda stripping voltammetri 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%[11].

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan pengukuran kondisi optimum dari beberapa parameter yaitu: potensial akumulasi -0,6 V, waktu akumulasi 60 s, konsentrasi kalkon 0,5 mM, dan pH larutan 5. Hasil pengukuran standar

deviasi relatif yang didapat dengan 10 kali pengulangan untuk logam Fe(III) dan Co(II) yaitu 0,84% dan 0,86%.

Metoda ini diaplikasikan secara langsung pada sampel air kran dan air sungai Batu Busuk, Air laut Bungus Padang. Konsentrasi logam Fe(III) dan Co(II) yang terkandung di sampel air kran berturut-turut yaitu 585 µg/L dan 225 µg/L. Konsentrasi logam Fe(III) dan Co(II) yang terkandung di air sungai Batu Busuk padang berturut-turut yaitu 465 µg/L dan 594 µg/L. Konsentrasi logam Fe(III) dan Co(II) yang terkandung di air laut Bungus padang berturut-turut yaitu 325 µg/L dan 634 µg/L. Nilai perolehan kembali yang telah didapat untuk logam Fe(III) adalah 118% dan Co(II) adalah 82%.

5. Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Analis laboratorium Analitik Jurusan Kimia, FMIPA, Univeritas Andalas.

Referensi

1. Apriliani, R., **2009**, Studi Penggunaan Kurkumin Sebagai Modifier Elektroda Pasta Karbon Untuk Analisis Timbal (II) Secara Stripping Voltametry. *Skripsi Sarjana Kimia*. Universitas Sebelas Maret. 1-4.

2. Saryati., dan Wardiyaty, S., **2008**, Aplikasi Voltametri Untuk Penentuan Logam Berat Dalam Bahan Lingkungan. *Indo. J. Mater. Sci,* Edisi khusus Desember, 265-270.

3. Jugade, R., and Joshi, A, P., **2006**, Highly sensitive adsorptive stripping voltammetric method for the ultra trace determination of chromium(VI)., *Anal Sci.*, 22, 571-574.

4. Khopkar, S, M., **1990**, *Konsep dasar kimia analitik*, UI-Press, Jakarta.

5. Richard, J, C., and Brownmartin, J, t, M., **2005**, Analytical Technique for Trace ElementAnalysis : an Overview. *Anal. Chem.*, 24(3), 266-270.

6. Deswati., Hamzar, S., and Safni., **2012**, The Method of the development of analysis Cd, Cu, Pb and Zn in sea water by adsorptive stripping voltammetry (AdSV) in the presence of calcon as complexing agent, *Indo. J. Chem.,* 12 (1), 20-27.

7. Ensafi, A, A., Abbasi, S., Mansour, R, H., **2001**, Differential pulse adsorption stripping voltammetric determination of copper(II) with 2-mercaptobenzimidazol at Hanging Mercury-Drop Electrode, *Anal. Sci.*, 17, 609-612.

8. Zang, S., and Huang, W., **2001**, Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) using a chemically modified electrode, *Anal. Sci.*, 17, 983-985.

9. Deswati., Hamzar, S., Umiati, L dan Hilfi, P., **2013**, Optimasi Penentuan Besi, Kobalt dan Nikel dalam Air Laut secara Voltammetri Stripping Adsorptif(AdSV). *Prosiding Semirata FMIPA Universitas Lampung.*

10. Santos., and Echeandía., **2001**, Direct simultaneous determination of Co, Cu, Fe, Ni and V in pore waters by means of adsorptive cathodic stripping voltammetry with mixed ligands. *Talanta*. 85, 506–512.

11. Association of Official Analytical Chemists. **2002**, *Official methods of analysis*, 17th ed., Gaithesburg: AOAC.

STUDI SPEKTROSKOPI *BLENDING* GARAM TRANSISI NIKEL(II) KLORIDA PADA ZnO DALAM ASETONITRIL

Eka Mai Sosila Detri, Admi, dan Syukri

[a]Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: syukri.darajat@yahoo.com
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

It has been investigated to prepare a heterogeneous catalyst by bending a Ni(II) on ZnO. The catalyst was use to transesterification of palm oil to produce biodiesel. The parameter is atomic ratio Ni(II) : Zn = 1:100, 5:100, and 10:100. ZnO-Ni(II)asetonitrilklorida was characterized by using FT-IR and AAS methods. The FTIR analysis indicate occure interaction between catalyst and suppot. In this reaserch the atomic ratio Ni(II) : Zn = 10 : 100 was gave the high metal loading level and low metal leaching level. The stability of catalyst can be seen by Ni(II) loading and metal leaching value. The value of Ni(II) loading and metal leaching were 5,9% and 0,26%, respectively.

Keywords*: *Heterogeneous catalyst*, *ZnO-Ni(II) acetonitril chloride, ZnO, Blending,

I. Pendahuluan

Kebutuhan akan energi semakin meningkat dengan meningkatnya jumlah populasi manusia di dunia. Kebutuhan akan bahan bakar ini selalu mengalami peningkatan seiring berjalannya waktu, namun jumlah bahan bakar yang tersedia di bumi semakin lama mengalami penurunan karena sumber bahan bakar ini tidak dapat diperbaharui (*unrenewable*).[1] Senyawa katalis sebagai salah satu unsur terpenting dalam proses sintesis, baik organik maupun anorganik akan sangat menarik untuk diteliti dan dimodifikasi, sehingga kegunaanya dapat ditingkatkan dan efek samping yang ditimbulkan ke lingkungan dapat ditekan seminimal mungkin.[2]

Senyawa komplek logam transisi telah banyak dipelajari sebagai katalis dalam beberapa reaksi organik, baik sebagai katalis homogen maupun katalis heterogen.[3] Telah banyak kombinasi katalis dikembangkan untuk meningkatkan hasil dalam reaksi biodisel. Katalis heterogen lebih banyak dipilih karena mudah dipisahkan dan tidak meracuni produk hasilnya.

Usaha alternatif yang terus dikembangkan yaitu dengan mengamobilisasi suatu katalis pada suatu *material support* sehingga menghasilkan jenis katalis heterogen. *material support* yang biasa digunakan yaitu *support* organik seperti *Poly-4-vinylpyridine* (P4PV)[4] maupun pada *support* anorganik *Mobile Crystaline Material* (MCM 41).[5] Selain itu penggunaan support anorganik yang dimodifikasi juga telah dilakukan seperti silika yang dimodifikasi dengan penambahan anilin ($C_6H_5NH_2$) dan aluminium triklorida ($AlCl_3$) yang tujuannya dapat meningkatkan kepositifan dari atom pusat. Dari hasil uji aktivitas katalitik katalis tersebut didapatkan bahwa katalis dengan material support yang dimodifikasi dapat digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi.[6]

Penelitian mengenai ZnO sebagi katalis dalam reaksi transesterifikasi sudah banyak dilakukan, baik ZnO sendiri menjadi katalis

maupun ZnO yang digabung dengan oksida lain seperti TiO_2-ZnO, CaO-ZnO, ZnO-La_2O_3, dan ZnO-Al_2O_3.[7,8] Dari penelitian tersebut didapatkan bahwa katalis-katalis tersebut mampu menjadi katalis dalam reaksi transesterifikasi. $NiCl_2$ telah banyak diaplikasikan sebagai katalis dalam reaksi organik, contohnya dalam mensintesis α-Aminonitrils.[9] Namun, penggunaan garam logam $NiCl_2$ belum diaplikasikan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi.

Pada penelitian kali ini disintesis katalis yang dihasilkan dari blending $NiCl_2$ dengan ZnO dalam pelarut asetonitril yang ditujukan untuk reaksi transesterifikasi untuk sintesis biodisel.

II. Metodologi Penelitian

2.1 Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan adalah Seng oksida serbuk (ZnO) (Merck), nikel klorida ($NiCl_2.6H_2O$) (Merck), dan asetonitril (CH_3CN) (Merck).

Peralatan yang digunakan diantaranya adalah beberapa peralatan gelas, *magnetic stirrer*, neraca analitis, oven, labu alas bulat, kondensor, corong Buchner, desikator, dan nanomiling. Instrumen yang digunakan adalah FT-IR (JASCO FT-IR 460 plus) dan AAS (Younglin 8020 AAS).

2.2 Prosedur penelitian

2.2.1 Perlakuan terhadap ZnO

Perlakuan pertama yang dilakukan terhadap ZnO adalah penghalusan dengan menggunakan nanomiling selama 1 jam. Setelah dilakukan penghalusan (miling), ZnO diaktifasi pada suhu 200 ^oC selama 5 jam. Pada saat diaktifasi ZnO diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* serta dibantu pengadukan manual dengan menggunakan batang pengaduk.

2.2.2 Perlakuan Terhadap $NiCl_2.6H_2O$

Perlakuan pertama pada $NiCl_2.6H_2O$ yaitu pemanasan. Cawan penguap yang berisis $NiCl_2$ kemudian dipanaskan pada suhu 110 ^oC selama ± 5 jam. Proses pemanasan ini dihentikan apabila didapatkan perubahan berat yang tidak signifikan antara penimbangan kedua dengan penimbangan ketiga. $NiCl_2$ hidrat kemudian disimpan didalam botol tertutup sehingga dapat digunakan untuk perlakuan berikutnya.

2.2.3 Sintesis blending ZnO-Ni (II) aetonitril klorida

Suatu deret rasio mol $NiCl_2$ terhadap ZnO disiapkan menurut urutan antara Ni : Zn = 1:100, 5:100, dan 10:100. $NiCl_2$ anhidrat ditambahkan 30 mL *ligan solvent* asetonitril didalam labu alas bulat dan dilakukan refluks pada suhu 60 ^oC selama 30 menit. Selanjutnya ZnO ditambahakan secara perlahan-lahan kedalam labu. Setelah seluruh ZnO ditambahkan proses refluks diteruskan selama 2 jam. Refluks dihentikan dan setelah dingin padatan dipisahkan secara sederhana menggunakan corong Buchner dan kertas saring Whatman. Padatan yang diperoleh kemudian dicuci dengan asetonitril. Residu yang diperoleh (ZnO-Ni(II)asetonitrilklorida) disimpan didalam desikator untuk dilakukan karakterisasi FT-IR. Hal yang sama juga dilakukan pada sintesis *blending* ZnO-Ni(II)asetonitrilklorida dengan perbandingan mol Ni : Zn = 5:100 ; dan 10:100.

2.2.4 Penentuan Kandungan Nikel dari ZnO-Ni(II)asetonitrilklorida

Filtrat yang diperoleh pada percobaan 2.2.3, selanjutnya dibawa ke Laboratorium Analisa Air Jurusan Teknik Lingkunan FT, Universitas Andalas untuk ditentukan kadar nikelnya dengan AAS. Dari selisih jumlah nikel mula-mula yang diblending dengan jumlah nikel yang ditemukan pada filtrat, maka jumlah nikel yang tertahan pada ZnO bisa dikalkulasi.

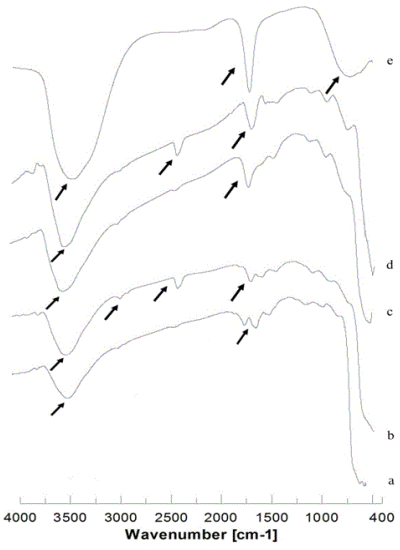
2.2.5 *Penentuan Tingkat Leaching Nikel dari ZnO-Ni(II)asetonitrilklorida*

Dicampurkan ZnO-Ni(II)asetonitrilklorida 0,25 g dengan 15 mL asetonitril dalam erlenmeyer dan distirer selama 24 jam. Filtrat yang diprediksi mengandung ion Ni(II) dipisahkan dari padatannya dengan penyaringan untuk ditentukan jumlah nikelnya dengan AAS. Berdasarkan kandungan nikel yang diperoleh pada percobaan 2.2.4 dan jumlah nikel pada filtrat yang diperoleh pada pengukuran dengan AAS maka tingkat *leaching* bisa ditentukan.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Karakterisasi katalis teramobilisasi dengan Fourier Transform Infra Red (FT-IR)

Karakterisasi FT-IR Dari ZnO dan katalis Ni(II)asetonitrilklorida yang diblending pada ZnO diukur pada daerah dengan angka gelombang serapan 400 – 4000 cm^{-1}.



Gambar 1. Spektrum FTIR **a)** ZnO **b) c) d)** Katalis blending ZnO-Ni(II)asetonitrilklorida variasi 1:100; 5:100; 10:100 **e)** $NiCl_2$

Pada penelitian ini, analisis FTIR dilakukan untuk ZnO, nikel klorida anhidrat, dan senyawa komplek Ni(II)asetonitrillorida yang telah diblending pada permukaan ZnO dengan variasi rasio mol Ni : Zn = 1:100; 5:100; dan 10:100.

Gambar 1.a. merupakan spektrum ZnO yang menunjukkan adanya pita serapan karakteristik disekitar 400-450 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur dari Zn-O. Pada daerah 1250-1750 cm^{-1} terdapat vibrasi dari Zn-O-Zn. Kemunculan pita yang cukup tajam antara 3250-3750 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur O-H dari gugus hidroksil permukaan dari ZnO.

Gambar 1.b, c, dan d merupakan hasil analisis FTIR kompleks ZnO-Ni(II) asetonitrilklorida dengan perbandingan Ni : Zn = 1:100; 5:100; dan 10:100. Pita serapan tajam pada bilangan gelombang 2357 cm^{-1} yang mengindikasikan vibrasi CN stretcing dari CH_3CN yang terikat pada atom logam pusat yang telah mengalami pergeseran pita serapan. Kemunculan pita serapan CN pada variasi mol 5:100 sangat lemah karena asetonitril merupakan ligan lemah sehingga molekulnya sangat mudah lepas. Selain itu, muncul pula pita serapan pada bilangan gelombang 2926 cm^{-1} mengidentifikasikan vibrasi C-H asetonitril dari kompleks yang terbentuk. Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang 3455 cm^{-1} merupakan pita serapan O-H dari gugus hidroksi permukaan.

Gambar 1.e merupakan spektrum IR dari $NiCl_2$. Terlihat pelebaran puncak pada bilangan gelombang 3400 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur O-H dari molekul air. Selain itu, muncul serapan pada bilangan gelombang 1634 cm^{-1} yang mengindikasikan H-O-H bending dari molekul H_2O. Pita serapan pada bilangan gelombang 631 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi dari gugus halida (Cl), dimana pita serapan gugus fungsi halida berkisar antara 550-850 cm^{-1}.

Dari pola spektra pada gambar 1 dapat disimpulkan bahwa ikatan yang terjadi antara kompleks Ni(II)asetonitrilklorida dengan ZnO adalah interaksi fisika. Hal ini ditandai dengan tidak berubahnya

spektrum dari ZnO jika kompleks tersebut telah terikat pada ZnO.

3.2. Karakterisasi dengan Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

Analisis menggunakan AAS pada sintesis katalis ini bertujuan untuk menentukan kadar logam nikel yang terdapat pada amobilat sebelum dan sesudah uji stabilitas. Sebelum dilakukan uji stabilitas banyaknya kadar logam Ni yang berikatan dengan support disebut dengan *metal loading* dan kadar logam Ni yang lepas kepelarut setelah uji kestabilan disebut dengan *metal leaching*.

Dari tabel uji persentase *metal loading* dan persentase *metal leaching* logam Ni, didapatkan bahwa nilai *metal loading* dari Ni cukup tinggi yaitu diatas 1%. Dari nilai *metal leaching* dapat dilihat kestabilan dari blending Ni(II)asetonitrilklorida pada ZnO, dimana semakin sedikit ion logam Ni yang terlepas maka semakin kecil nilai *metal leaching*.

Tabel 1. Nilai *Metal Loading* dan *Metal Leaching* logam Ni dari katalis ZnO-Ni(II)asetonitrilklorida

Metal Loading pada amobilat (%)	Metal Loading pada amobilat setelah uji Metal leaching (%)	Metal leaching (%)
1,70 %	1,69 %	0,38 %
3,06 %	3,05 %	0,26 %
5,09 %	5,88 %	0,25 %

Interaksi yang terjadi antara kompleks Ni(II)asetonitrilklorida dengan ZnO cukup stabil. Dari data nilai *metal leaching* dapat dikatakan bahwa *metal leaching* yang didapatkan sudah baik karena tidak melebihi angka 10%, sehingga dapat dikatakan bahwa katalis blending memiliki kestabilan yang tinggi.

IV. Kesimpulan

Dari hasil penelitian mengenai sintesis blending ZnO-Ni(II)asetonitrilklorida dapat disimpulkan bahwa interaksi yang terjadi pada Ni(II)asetonitrilklorida dengan ZnO berupa interaksi fisika. Katalis heterogen ZnO-Ni(II)asetonitrilklorida termasuk katalis yang baik karena memiliki nilai metal loading yang tinggi dan metal leaching yang cukup kecil.

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada analis laboratorium kimia material dan Staf laboratorium jurusan kimia Universitas Andalas.

Referensi

1. Universitas Sumatra Utara, *Proses pembuatan biodiesel turunan minyak kacang tanah menggunakan katalis KOH, CaO dan cosolvent eter dengan lamanya reaksi 3 jam pada suhu 65 ^{o}C.*
2. Syukri, Hijazi, A. K., Sakthivel, A., Al-Hmaideen, A. I., and Kühn, F. E., 2006, Heterogenization of Solvent-Ligated Copper(II) Complexes on Poly(4-vinylpyridine) for the Catalytic Cyclopropanation of Olefins, *Inorganica Chimica Acta*, 360
3. Hillion, G., Delfort, B., Pennec, D. L., Bournay, L., Chodorge, J. A., 2003, Biodiesel Production by a Continuous Process Using a Heterogeneous Catalyst, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* Vol 48(2),636.
4. Putri, A., Syukri, Rilda, Y., 2011, "Sintesis, Karakterisasi, dan Uji Katalitik Mn yang Diamobilisasi pada P4PV", Skripsi Sarjana Jurusan Kimia FMIPA UNAND
5. Syukri, S., Fischer, C. E., Hmaideen, A. A., Li, Y., Zheng, Y., Kühn, F. E., 2007, Modified MCM-41-supported acetonitrile ligated copper(II) and its catalytic activity in cyclopropanation of olefins, *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008) 171–17
6. Pratikha, R. S., Syukri, Admi, 2013, Syinthesis and Characterization of Acetonitrile Ligated Cu(II) Complex and Its Catalytic Application for Transesterification of Frying Oil in

Heterogeneous Phasa. *Indo. J. Chem.*, 13 (1), 72 – 76.

7. De, Surya Kanta, 2005, Nickel (II) Chloride catalyzed one-pot synthesis of α-aminonitrils, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 225.
8. Ibrahim, 2013, Advancement in Heterogeneous Catalysis of Triglycerides for Biodiesel Production, *International Journal of Engineering and Computer Science ISSN:2319-7242,* Vol 2, No. 1426-1433.
9. Mukenga, Mbala, 2012, Biodiesel Production over Supported Zinc Oxide Nanoparticles, *A thesis submitted to the faculty of Engineering and the Built Environment, University of Johannesburg, in partial fulfillment of the reguirements fot the degree of Magister Technologiae.*

PRODUKSI BIOETANOL DARI AMPAS SAGU *(Metroxylon sp)* MELALUI PROSES *PRETREATMENT* DAN METODE *SIMULTANEOUS SACCHARIFICATION FERMENTATION (SSF)*

Khairunnisah, Marniati Salim, dan Elida Mardiah

Laboratorium Biokimia Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

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

Abstract

Sago waste is one of biomass lignocellulose that potential to produce bioethanol. Lignocellulose material consist of three major component such as cellulose, hemicellulose and lignin. The available of lignin become inhibitor for enzymatic process it must removed by pretreatment. Research for bioethanol production from sago waste through pretreatment process by using a variation of alkaline solution; 1% NaOH, 8% NH4OH, 1% NaOH + 4% NH4OH and 1% NaOH + 8% NH4OH with a ratio solid to liquid 1:10 (w/v) after that, followed by SSF method involved two kind of fungi like *Trichoderma viride* strain T1 sk for saccharification and *Saccharomyces cerevisiae* for fermentation process. The optimum conditions for the reduction of samples obtained after pretreatment at concentration of 1% NaOH + 8% NH4OH at 49,3017% with a long incubation period of 3 days with a temperature 50^0C. Result of determination cellulase enzyme activity from *Trichoderma viride* strain T1 sk by 0.1% CMC is 0,1144 unit and the highest glucose yield is 921,25 µg/mL from 0,9 gram substrate of sago waste while the optimum time for the saccharification process obtained in 75 minutes. Ethanol content was analyzed by GC/MS resulted 12.99% (% area) or equal with 0,38 mL ethanol yield for 168 hours of fermentation .

Keywords **:** Sago waste, bioethanol, alkaline pretreatment, SSF

I. Pendahuluan

Bioetanol (C_2H_5OH) merupakan etanol hasil fermentasi biomassa yang hadir sebagai bahan bakar alternatif, memiliki keunggulan karena mampu menurunkan emisi CO_2 hingga 18% dibandingkan dengan emisi bahan bakar fosil seperti minyak tanah. Bioetanol dapat dibuat dari bahan nabati yang mengandung gula (nira tebu, aren, molases), pati (ubi kayu, ubi jalar, sorgum, jagung) atau lignoselulosa (jerami padi, tongkol jagung, tandan kosong kelapa sawit, bambu, kayu).[1]

Salah satu biomassa lignoselulosa yang berpotensi sebagai *biofuel* yaitu tanaman sagu (*Metroxylon sp)* yang sudah berupa ampas. Ampas sagu terdiri dari serat-serat empulur yang diperoleh dari hasil pemarutan atau pemerasan isi batang sagu. Ampas sagu belum banyak dimanfaatkan sampai saat ini, sehingga banyak yang dibuang begitu saja sebagai limbah. Ketersediaan ampas sagu pada tahun 2006 di daerah Mentawai, Sumatera Barat cukup melimpah yaitu sebesar 14.000 ton yang diperkirakan dari produksi tepung sagu 3500 ton (ratio tepung sagu dan ampas sagu adalah 1 : 4) yang kondisinya telah mencemari lingkungan. Di daerah Sumatera Barat selain di daerah mentawai, ampas sagu juga banyak ditemukan di daerah Pesisir Selatan dan Pariaman. Pada tahun 2003 di daerah Pesisir Selatan terdapat ampas sagu sebanyak 3000 ton. Semakin banyak produksi tepung sagu,

semakin banyak pula ampas sagu yang dihasilkan.[2]

Ampas sagu mengandung 58.21% pati, 22.45% selulosa, 11.8% hemiselulosa, 1.6% senyawa ekstraktif, dan 8.95% lignin. Berdasarkan komposisi ini ampas sagu masih banyak kandungan senyawa lain seperti hemiselulosa, lignin dan senyawa ekstraktif yang harus dihilangkan untuk memaksimalkan produksi bioetanol dengan cara melakukan proses perlakuan awal (*pretreatment)*.[3]

Pretreatment terhadap ampas sagu untuk menghilangkan senyawa-senyawa yang tidak dperlukan seperti, pati, lignin, hemiselulosa dan senyawa ekstraktif lainnya dengan menggunakan larutan basa NaOH dan NH_4OH. [4]

Proses sakarifikasi dan fermentasi dalam penelitian ini akan dilakukan secara serentak dalam satu *batch* dengan melibatkan jamur *Trichoderma viride* strain T1 sk sebagai penghasil enzim selulolitik dan xyloglukanolitik untuk sakarifikasi dan *Saccharomyces cerevisiae* untuk konversi gula menjadi bioetanol metode ini dikenal dengan metode SSF.

II. Metode Penelitian

2.1. Bahan, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sampel ampas sagu yang dibuat dari perasan empulur sagu diperoleh dari penjual sagu potong kelurahan kapalo koto Padang. Bahan lain kertas saring, akuades, akuabides, $FeCl_3$, jamur *Trichoderma viride* strain T1 sk (Laboratorium Fitopatologi Fakultas Pertanian Universitas Andalas), ragi dari fermipan yang dibeli di Pasar Raya Padang, ammonium hidroksida, natrium hidroksida, pepton, ekstrak ragi , glukosa, dan PDA keluaran Merck.

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah spektrofotometer UV-Vis (*Genesys20*), Kromatografi Gas (GC-MS 2010 *Shimadzhu*), *laminar air flow,* autoklaf, inkubator, neraca analitik, *hot plate*, peralatan gelas, cawan petri, jarum ose, spiritus, penggiling, oven, ayakan, sentrifus dan *water-bath shaker*.

2.2. Prosedur penelitian

a. Pretreatment sampel

Sampel ampas sagu halus direndam berbagai variasi larutan basa NaOH 1%, NH_4OH 8%, NaOH 1% + NH_4OH 4% dan NaOH 1% + NH_4OH 8% dengan perbandingan padatan (sampel) : cairan (larutan basa) 1:10 (w/v). Variasi lama perendaman selama 1, 2 dan 3 hari pada suhu 50^0C. Hasil *pretreatment* disaring dengan kertas saring dan dicuci dengan menggunakan akuades sampai pH netral (pH 7). Endapan yang diperoleh dikeringkan pada suhu 50^0C dalam oven selama 2 hari.

b. Uji kualitatif lignin

Uji lignin dilakukan dengan mengambil beberapa tetes air hasil saringan/filtrat *pretreatment* kemudian ditambahkan dengan larutan $FeCl_3$. Uji positif adanya lignin pada air sisa saringan ditandai dengan perubahan warna larutan menjadi merah bata pada larutan sampel[5].

c. Pengujian aktivitas enzim selulase

Biakan jamur *Trichoderma viride* strain T1 sk yang telah diremajakan, diinkubasi pada suhu kamar selama 7 hari dan biakan siap digunakan.

Sebanyak 2 tabung reaksi biakan *Trichoderma viride* strain T1 sk yang ditambahkan dengan 10 mL akuades steril, disuspensikan ke dalam 100 mL medium produksi enzim dan diinkubasi pada suhu 30^oC selama 7 hari. Setelah 7 hari, ke dalam medium tersebut ditambahkan 0,2 mL tween 80 0,1% dan disaring. Kemudian, hasil supernatan disentrifus 4000 rpm pada suhu 5^oC, selama 30 menit. Supernatan yang diperoleh digunakan sebagai ekstrak kasar enzim. Uji aktivitas enzim selulase ditentukan dengan menggunakan metode Somogy-Nelson dengan variasi jumlah ampas tebu dengan lama sakarifikasi.

d. Produksi bioetanol

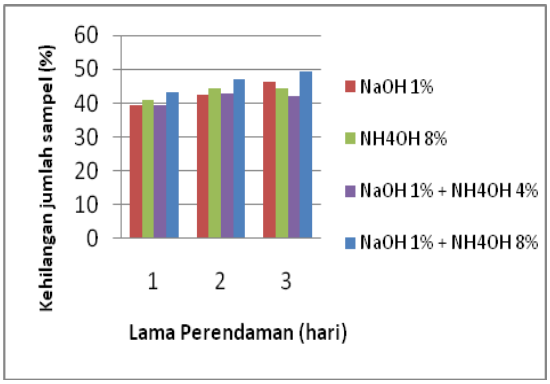
Sebanyak 0,9 g ampas sagu ditambahkan dengan 1 g ekstrak ragi dan 2 g pepton, ditempatkan dalam erlenmeyer 250 mL.

Selanjutnya 80 mL buffer sitrat 50 mM pH 5 dimasukkan ke dalam erlenmeyer tersebut dan disterilisasi pada 121°C selama 15 menit. Setelah medium dingin, 10 mL ekstrak kasar enzim selulase dan 10 mL inokulum *Saccharomyces cerevisiae*, disuspensikan ke dalam medium dan diinkubasi dalam *water-bath shaker* 110 rpm pada suhu kamar selama 168 jam. Hasil fermentasi disaring dan supernatan yang diperoleh didestilasi. Destilat yang didapatkan diukur dengan kromatografi gas.

III.Hasil dan Pembahasan

a. Pretreatment sampel

Dari hasil *pretreatment* yang telah dilakukan diperoleh data tabel penguran T = 50° C h ampas sagu dengan penambah ii variasi konsentrasi larutan basa NaOH dan NH_4OH.



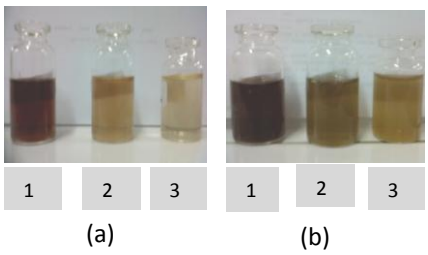
Gambar 1. Kurva persentase kehilangan jumlah sampel setelah *pretreatment*

Lama perendaman ampas sagu dengan NaOH dan NH_4OH ini dibuat variasi waktu selama 1, 2 dan 3 hari dengan suhu 50°C. Suhu disini juga dapat bertindak sebagai katalis untuk mempercepat reaksi karena dibandingkan dengan asam, *pretreatment* basa membutuhkan waktu proses yang lama. Akan tetapi, jika suhu yang digunakan terlalu tinggi akan menyebabkan terdegradasinya gula fermentasi (gula sederhana). Semakin lama waktu perendaman tekstur dari ampas sagu semakin encer dan warna juga menjadi lebih gelap. Tekstur yang semakin encer dapat diasumsikan dengan semakin meluasnya permukaan sampel akibat telah terjadinya pemutusan beberapa ikatan yang kompleks dalam lignoselulosa seperti ikatan eter atau dikenal dengan *lignin carbohydrate complexes* (LCC) yang terdapat pada hemiselulosa dan selulosa.[6]

Dari gambar 1, dapat dilihat kondisi optimum *pretreatment* ampas sagu pada variasi konsentrasi campuran basa NaOH 1% + NH_4OH 8% dengan lama perendaman selama 3 hari pemakaian suhu 50°C dan pengurangan jumlah sampel sebesar 49,3017%.

b. Uji kualitatif lignin

Analisis keberadaan lignin dengan penambahan larutan $FeCl_3$.



Gambar 2. Uji Kualitatif Lignin dengan Variasi pH (a) sebelum ditetesi $FeCl_3$ (b) setelah ditetesi dengan $FeCl_3$.

1. Hasil penyaringan dan pencucian endapan setelah 2 hari pH 10
2. Hasil penyaringan dan pencucian endapan setelah 4 hari pH 8
3. Hasil penyaringan dan pencucian endapan setelah 6 hari pH 7

Lignin yang bereaksi dengan basa membentuk garam fenolat (pH 11) dibuang dengan melakukan pencucian dengan akuades hingga pH netral pencucian diharapkan dapat menghilangkan pengotor agar tidak menghambat proses enzimatik selanjutnya. Penyaringan dan pencucian hasil *pretreatment* ampas sagu ini kemudian hanya menyisakan sebagian hemiselulosa dan selulosa yang tidak dapat larut dalam air. Lignin yang terlarut ditandai dengan warna coklat kehitaman pada larutan *(black liquor)* hal itu menunjukkan keberadaan senyawa lignin yang memiliki gugus kromofor, yaitu etilena dan karbonil, serta gugus auksokrom yang dapat meningkatkan intensitas warna, yaitu alkoksil dan hidroksil.[7]

Reaksi positif filtrat mengandung lignin jika filtrat yang ditambahkan $FeCl_3$ memberikan perubahan warna merah hingga keunguan. Hasil yang diperoleh pada filtrat dengan pH 10 terjadi perubahan warna yang semula berwarna coklat pekat menjadi merah bata (gambar. 2.b.1) sedangkan pada filtrat dengan pH 7 terjadi perubahan warna yang semula bening menjadi kuning (gambar. 2.b.3) setelah ditambahkan larutan $FeCl_3$. Hal ini disebabkan pada filtrat pH 10, garam fenolat bereaksi dengan $FeCl_3$ dan membuktikan bahwa lignin telah larut bersama air hasil penyaringan sedangkan, pada filtrat pH 7 tidak ada garam fenolat yang bereaksi dengan $FeCl_3$ karena hanya terdapat akuades tidak ada lagi garam fenolat yang terlarut dari hasil pencucian endapan.[5]

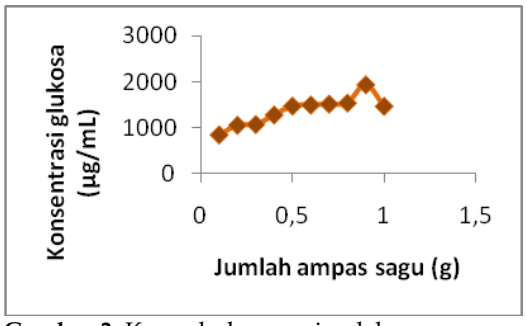
c. Pengujian aktivitas enzim

Untuk pengujian aktifitas enzim dilakukan proses sakarifikasi dengan bantuan ekstrak kasar enzim selulase dari *Trichoderma viride* strain T1 sk yang kemudian dilakukan pengujian terhadap substrat CMC 0,1% dalam buffer 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. Aktivitas enzim yang diperoleh terhadap substrat CMC 0,1% ini yaitu 0,1144 Unit.

Aktivitas enzim yang diperoleh sangat kecil karena CMC merupakan substrat yang hanya memiliki sifat amorf saja sehingga bagian enzim selulase yang bekerja hanya endoglukanase sementara enzim selulase dari *Trichoderma viride* strain T1 sk tergolong enzim lengkap untuk mendegradasi substrat berbahan amorf (endoglukanase), kristalin (eksoglukanase) dan selubiosa (β-glukosidase).[8]

Pengaruh jumlah ampas sagu terhadap konsentrasi glukosa

Kemampuan enzim selulase *Trichoderma viride* strain T1 sk menghasilkan glukosa dari substrat ampas sagu telah dilakukan dengan membuat variasi jumlah ampas sagu 0,1 hingga 1 gram. Pada variasi ini diperoleh penyerapan tertinggi pada berat 0,9 gram dengan kadar glukosa 921,25 µg/ml dan menurun kembali pada berat 1 gram (Gambar.3).



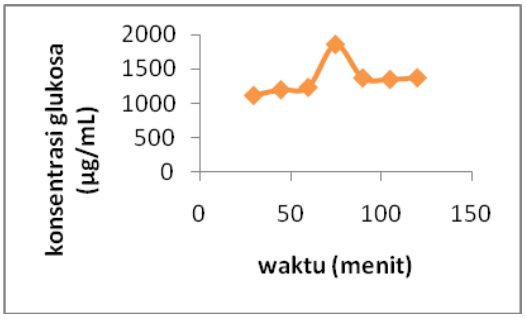
Gambar 3. Kurva hubungan jumlah ampas sagu terhadap konsentrasi glukosa yang dihasilkan

Hal ini dikarenakan sifat kerja enzim yang spesifik, pada jumlah ampas sagu 0,1 gram hingga 0,9 gram mengalami peningkatan glukosa dikarenakan jumlah enzim selulase yang bekerja sesuai dengan banyaknya substrat sedangkan pada jumlah ampas sagu 1 gram mengalami penurunan disebabkan jumlah substrat terlalu banyak dari enzim selulase yang tersedia untuk mengkonversi selulosa menjadi glukosa.

Proses sakarifikasi juga dipengaruhi oleh lamanya waktu hidrolisis. Lama sakarifikasi dibuat variasi 0, 30, 45, 60, 75, 90, 105 dan 120 menit. Lama sakarifikasi yang optimum terdapat pada waktu 75 menit dengan konsentrasi glukosa tertinggi 882,50 µg/mL (Gambar.4).

Hubungan lama sakarifikasi terhadap konsentrasi glukosa dapat dilihat pada kurva di bawah ini :

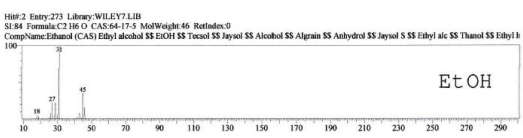
Pada waktu 0 hingga 75 menit jumlah substrat ampas sagu masih cukup banyak sehingga dengan semakin lamanya waktu hidrolisis, glukosa yang dihasilkan juga meningkat selain itu juga dapat disebabkan gula sebagai sumber nutrisi masih banyak tersedia sehingga memungkinkan peningkatan kerja enzim untuk terjadi peningkatan kadar glukosa, namun pada waktu 80 hingga 120 menit mengalami penurunan kadar glukosa dikarenakan semakin lamanya waktu hidrolisis jumlah substrat ampas sagu akan semakin berkurang karena telah banyak yang terhidrolisis sehingga glukosa yang dihasilkan cenderung menurun atau konstan.



Gambar 4. Kurva pengaruh lama sakarifikasi terhadap konsentrasi glukosa yang dihasilkan

d. Produksi bioetanol

Konsentrasi etanol ditentukan dengan menggunakan GC-MS (kromatografi gas-spektroskopi massa). Sebelum sampel diukur dengan GC-MS, hasil fermentasi yang telah disentrifus didestilasi terlebih dahulu agar mendapatkan etanol yang murni. Hasil pengukuran dengan GC-MS diperoleh rendemen etanol dalam 12,99% (% area) sebesar 0,38 mL pada lama fermentasi 168 jam (Gambar.5).



Gambar 5. Spektrum GC-MS menunjukkan identifikasi senyawa etanol

Pada waktu inilah kondisi sesuai untuk *Saccharomyces cerevisiae* mengkonversi glukosa jadi etanol. Saat jumlah substrat sebanding dengan jumlah enzim. Menurut Kunaepah (2008), ada banyak faktor yang mempengaruhi fermentasi antara lain substrat, suhu, pH, oksigen, dan mikroba yang digunakan. Berbeda kondisi akan menghasilkan hasil yang berbeda pula.

Senyawa yang diperoleh dari hasil pengukuran GC-MS pada masing-masing lama fermentasi terdapat jenis alkohol lain seperti metanol, butanol dan isopropanol. Menurut literatur, *Saccharomyces cerevisiae* bersifat homofermentatif yang menghasilkan produk fermentasi dominan berupa alkohol saja, dan apabila waktu fermentasi ditambah akan semakin banyak alkohol terbentuk. Selain itu, dihasilkannya jenis alkohol lain diduga selama proses destilasi terjadi kelebihan suhu pemanasan yang menyebabkan terbawanya senyawa-senyawa yang memiliki titik didih diatas etanol begitupula senyawa-senyawa dibawah titik didih etanol juga ikut terdeteksi seperti CO_2 dan metanol.[9]

Kadar etanol yang terlalu rendah bisa disebabkan karena proses fermentasi terlalu lama menghasilkan senyawa-senyawa asam organik seperti asam asetat, asam karbamat, asam format dan gas CO_2 yang merupakan senyawa samping hasil fermentasi etanol sehingga senyawa-senyawa ini akan menghentikan kerja enzim invertase dari *saccharomyces cerevisiae* untuk memproduksi etanol lebih banyak. Selain itu, bisa juga dipengaruhi oleh kondisi *pretreatment* yang diberikan penelitian ini.

IV.Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa lignin dapat dilepaskan dari ampas sagu dengan menggunakan metode pretreatment alkali NaOH 1% + NH_4OH 8% dengan persentase penurunan berat sampel sebesar 49,3017%, dengan perbandingan padatan (ampas sagu) : cairan (NaOH-NH4OH) (1:10) selama 3 hari pada 50oC. Konsentrasi glukosa maksimum yang dihasilkan oleh

enzim selulase dari *Trichoderma viride* strain T1 sk adalah sebesar 921,25 µg/mL dari 0,9 g ampas sagu dengan lama sakarifikasi 75 menit. Aktivitas enzim selulase itu sendiri terhadap substrat murni CMC 0,1% adalah 0,1144 unit. Sedangkan etanol yang dihasilkan dengan metode SSF dalam 12,99% persen area sebesar 0,38 mL.

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada analis Laboratorium Biokimia FMIPA Universitas Andalas dan Laboratorium Kesehatan Padang yang telah membantu dalam menyelesaikan penelitian ini.

Referensi

1. Komarayati, S., dan Gusmailina, **2010,** Prospek Bioetanol sebagai Pengganti Minyak Tanah. *Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan.*

2. De, I.D., Salim, M., dan Mardiah, E., **2012,** Produksi Bioetanol dari Ampas Sagu dengan Proses Hidrolisis Asam dan Menggunakan *Saccharomyces cerevisiae*. *Jurnal Kimia Unand***,** 1(1), 34-39.

3. Hisyam, **2012,** Isolasi Selulosa Ampas Sagu dengan Delignifikasi Menggunakan Hidrogen Peroksida. *Skripsi Sarjana Sains,* Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor, Bogor.

4. Zuo, Z., Tian, S., Chen, Z. and Li, J., **2012,** Soaking Pretreatment on Corn Stover for Bioethanol Production Followed by Anaerobic Digestion Process. *Appl Biochem Biotechnol,* 167, 2088-2102.

5. Tristianti, S.Y. Sarjono, P.R dan Mulyani, N.S., **2013,** Aktivitas *Fusarium Oxysporum* dalam Menghidrolisis Eceng Gondok (*Eichhornia Crassipes*) dengan Variasi Waktu Fermentasi. *Jurnal Chem Info,* 1(1), 265 – 274.

6. Octavia. S,. H. Soerawidjaja, T., Purwadi, R dan I.D.G. Putrawan, A., **2011**, Pengolahan Awal Lignoselulosa Menggunakan Amoniak untuk Meningkatkan Perolehan Gula Fermentasi. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan", Yogyakarta, B13(2)-B13(6), 1693 – 4393.

7. Julfana, S.R., Anita, Z.T., dan Idiawati, N., **2007**, Hidrolisis Enzimatik Selulosa dari Ampas Sagu Menggunakan Campuran Selulase dari *Trichoderma Reesei* dan *Aspergillus Niger. JKK*, 2(1), 52-57.

8. Bagus, W. G. I., Redi, A.W., dan Bagus N. S. D.I., **2011**, Produksi Selulase Kasar dari Kapang *Trichoderma viride* dengan Perlakuan Konsentrasi Substrat Ampas Tebu dan Lama Fermentasi. *Jurnal Biologi***,** XV(2), 29-33.

9. N. Azizah., A.N. Al- baarri dan S.Mulyani., **2012**, Pengaruh Lama Fermentasi Terhadap Kadar Alkohol, pH, dan Produksi Gas Pada Proses Fermentasi Bioetanol dari Whey dengan Substitusi Kulit Nanas. *Jurnal Aplikasi Teknologi Pangan,* 1(2), 72-77.

PENENTUAN Cu DAN Zn PADA BUAH APEL (*Malus Sylvestris Mill)* DAN BUAH MELON *(Cucumis melo L)* DENGAN METODA VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)

Nur Afriyanti, Umiati Loekman, dan Yefrida

Laboratorium Analisis Terapan Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: nurafriyanti28@gmail.com
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

A simple and reliable method was developed to determinate Cu and Zn in apple (Malus Sylvestris Mill) and melon (Cucumis Melo L) by Adsorptive Stripping voltammetry. 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 1,0228% and Zn 4,4298%. This method was applied to the determination of Cu and Zn on apple fruit and melon fruit. After the measurements of the two samples, found in apple 0,0089 ug/g Cu and 0,0160 ug/g Zn, the melon fruit is 0,0107 ug/g Cu and 0,0087 ug/g Zn. Limit of detection (LOD) of Cu and Zn is equal to 0,179 ug/g and 0,1591 ug/g while quantitation limit (LOQ) for Cu and Zn is 0,596 ug/g and 0,5304 ug/g .

Keywords: copper, zinc, adsorptive stripping voltammetry.

I. Pendahuluan

Penelitian ini dilatarbelakangi oleh pentingnya Cu dan Zn di dalam tubuh manusia dalam konsentrasi tertentu. Ion logam Cu dan Zn adalah 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. Selain memiliki beberapa fungsi yang bermanfaat bagi tubuh, ion logam 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 ion Cu dan Zn sebaiknya tidak melebihi batas maksimum yang dibutuhkan oleh tubuh.[1]

Penentuan logam telah banyak dilakukan dalam berbagai metoda analisis seperti metode spektrofotometri serapan atom, 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 potensiometri[5] dan voltammetri stripping adsorptif (AdSV).[6] Diantara semua metoda tersebut, voltammetri stripping merupakan 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. Voltammetri stripping adsorptif dipilih sebagai alternatif metode analisis karena memiliki sensitivitas tinggi, penggunaannya mudah, preparasi sampel yang mudah, selektif, harga murah, dan juga dapat dilakukan pengukuran secara simultan karena dalam pengukuran dapat ditentukan lebih dari satu jenis analit yang ditentukan tanpa pemisahan terlebih dahulu. Pada voltammetri sripping adsorptif tahap pre-konsentrasinya waktunya lebih singkat, umumnya kurang dari 1 menit. [7]

Penentuan logam Cu dan Zn dengan metoda voltammetri stripping adsorptif ini dipengaruhi oleh berbagai variasi yaitu variasi potensial akumulasi dan variasi waktu akumulasi pada larutan standar. Dengan variasi potensial akumulasi dan variasi waktu akumulasi pada larutan standar, didapatkan kondisi optimum yang nantinya akan di aplikasikan di dalam sampel yang akan di tentukan konsentrasi ion logam Cu dan Zn yaitu buah apel dan buah melon.

Kelebihan dari voltrametri stripping ini adalah pengukurannya sangat sensitif yaitu bisa mengukur berkisar antara 10^{-9} – 10^{-11} M dan bisa menganalisa berbagai macam unsur. Logam-logam yang bisa dianalisis adalah Bi^{3+} , Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ga^{2+}, Ge^{2+}, In^{3+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Tl^{+}, Zn^{2+} dengan menggunakan elektroda HMDE.[8]

Teknik voltammetri stripping terdiri atas beberapa tahap, yaitu : a). Deposition step (tahap prekonsentrasi) dimana, pada tahap ini ion logam dalam larutan tereduksi dan terkonsentrasi pada elektroda kerja dengan cara memberikan potensial terkontrol (Edep) yang jauh lebih negative dibandingkan dengan E1/2 dari ion logam tersebut b). Quiet step (tahap tenang) dimana pada tahap ini, proses pengadukan larutan dihentikan untuk beberapa saat (sekitar 10-15 detik) dan membiarkan sistim mencapai kesetimbangan. c). Stripping (tahap pelepasan) dimana pada tahap ini, terjadi pelepasan elektron kembali. Artinya, analit yang sudah menempel atau teradsorpsi dilepaskan kembali dari elektroda kerja dengan memberikan potensial sangat cepat sekali. Pada metode ini, terdiri dari beberapa langkah yaitu: pembentukan kompleks antara logam dengan ligan, adsorpsi kompleks pada permukaan elektroda, reduksi kompleks dan pengukuran arus dengan scan potensial secara anoda atau katoda. Jumlah logam yang terakumulasi berbanding lurus dengan waktu akumulasi yang diberikan.[9]

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kandungan Cu dan Zn di dalam buah apel dan buah melon. 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.[10]

II. Metodologi Penelitian

2.1.Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sebagai berikut, buah Apel, buah Melon, 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 ($CuSO_4.5H_2O$) p.a (Fluka), seng (II) sulfat heptahidrat ($ZnSO_4.7H_2O$) p.a (Fluka).

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Voltammeter (Metrohm 797 Computerace) 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 (Ip) 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 (Ip) 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.

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 kerja[11] , 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).[12] Semakin lama waktu akumulasi maka semakin banyak analit yang terakumulasi atau terdeposisi pada elektroda merkuri, sehingga arus

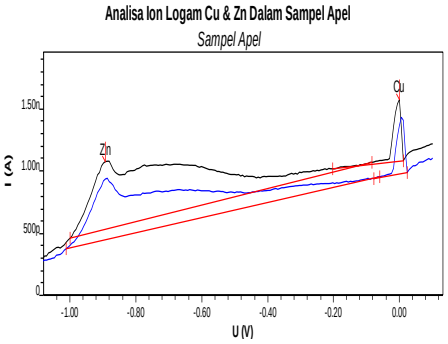
yang dihasilkan besar. Waktu deposisi berpengaruh pada saat tahap akumulasi. Pada tahap prekonsentrasi waktu akumulasi berguna untuk meningkatkan sensitivitas dan menurunkan limit deteksi.[9] Variasi waktu akumulasi yang diberikan pada penelitian ini yaitu 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 150 s dan 180 s.

Standar deviasi relatif dilakukan untuk menentukan ketelitian suatu metoda pada kondisi yang sama dengan jarak waktu yang tidak terlalu berbeda. Pengukuran SDR dilakukan 8 kali pengulangan, dimana konsentrasi Cu adalah 10 µg/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 voltammetri striping anoda untuk larutan standar Zn 15 mg/L sebesar 4,4298 %, sedangkan standar deviasi relatif metoda voltammetri striping adsorptif untuk larutan standar Cu 10 µg/L didapatkan sebesar 1,0228 %.

Dari hasil perhitungan diperoleh batas deteksi Cu dan Zn adalah adalah sebesar 0,179 ppb dan 0,1591 ppb sedangkan batas kuantisasi untuk Cu dan Zn adalah 0,596 ppb dan 0,5304 ppb.

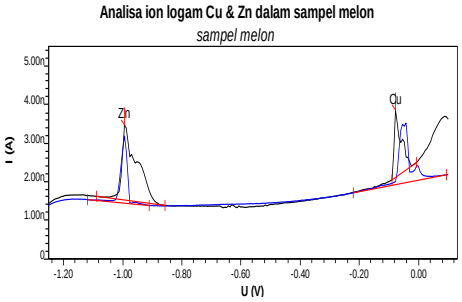
Aplikasi pada sampel

Aplikasi metoda ini dalam penentuan Cu dan Zn dilakukan pada sampel buah apel dan buah melon 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. Hasil pengukuran sampel untuk penentuan Cu dan Zn pada buah apel dan buah melon dapat dilihat pada Gambar :



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

Gambar 1 memperlihatkan voltammogram pengukuran sampel buah apel dengan metoda standar adisi mengunakan 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 120s. Dari Gambar 1 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 apel yang didapatkan dari kurva kalibrasi standar adisi yaitu Zn sebesar 0,802 µg/L dan Cu sebesar 0,449 µg/L. Kemudian dari konsentrasi larutan sampel tersebut dapat dihitung kandungan masing-masing logam Zn dan Cu dalam sampel buah apel yaitu sebesar 0,0160 µg/g Zn dan 0,0089 µg/g Cu.



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

Gambar 2 memperlihatkan voltammogram pengukuran sampel buah melon dengan metoda standar adisi mengunakan 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 120s. 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 melon yang didapatkan dari kurva kalibrasi standar adisi Zn sebesar 0,439 µg/L dan Cu sebesar 0,536 µg/L Cu. Kemudian dari konsentrasi larutan sampel tersebut dapat dihitung kandungan masing-masing logam Zn dan Cu dalam sampel buah melon yaitu sebesar 0,0087 µg/g Zn dan 0,0107 µg/g Cu.

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

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 apel adalah 0,0160 µg/g dan 0,0089 µg/g dan konsentrasi Cu dan Zn yang didapatkan dalam sampel buah melon adalah 0,0087 µg/g dan 0,0107 µg/g. 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

Terkait dengan selesainya penelitian ini penulis mengucapkan terima kasih kepada analis laboratorium analisis terapan.

Referensi

1. Handayani, E. H., Oginawati, K., dan Santoso, M., **2010**, Analisa Logam Cu dan Zn pada Jajanan Anak Sekolah Dasar di Bandung dengan Metode Spektrofotometri Serapan Atom (Ssa), *Skripsi*, Institut Teknologi Bandung.
2. Stafilov, T., and Cuparigova, F., **2011**, Determination of Selenium in Human Blood Serum by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Chemical Sciences Journal, Vol. 2 : CSJ-46.
3. Bobrowski, A., Chochorek, A.,. Kiralyova, Z., and Mocak, J., **2010**, ICP-OES Determination of Select Metals in Surface Water – a Metrological Study, Polish J. of Environ. Vol. 19. 59-64.
4. Jikai, L., Hu, Q., Yang, G,. and Ma, J., **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, B., 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, Z. A., **2006**, The Improvement of Anodic Stripping Voltammetric (ASV) Method of

Cadmium and Mercury Detemination, Master's Thesis.

7. Amini, M. K., and M. Kabiri, **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.2: 32-39.
8. Putri, R. V., **2006**, Penentuan Antimon Secara Voltametri Stripping, *Skripsi* Universitas Andalas, Padang. Hal 2.
9. Wang, J., **2000,** Analytical Electrochemistry. 2nd –ed. *A John Willey and Sons, Inc., Publication*, New York, pp. 81-84 and 108-110.
10 Harmita., **2004,** Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya, *Majalah Ilmu Kefarmasian*. Vol 1: No 3 : 117-135**.**.
11 Hilfi, P., **2012,** Optimasi Penentuan Pb dan Cu secara Serentak dengan Voltammetri Stripping Adsorptif (Adsv). *Skripsi.* Universitas Andalas. Padang.
12 Deswati, Hamzar S, Yunita S. Ritonga dan Citra B,. **2012,** Optimation of Determination Cd(II), Cu(II) and Pb(II) in the Sea Water Using Calcon as complexing agent by Voltammetri Stripping Adsorptif (AdSV). *Article.* Universitas Andalas. Padang.

EFEK PENAMBAHAN SURFAKTAN CTAB PADA SINTESIS SENYAWA ZnO/KITOSAN DAN KARAKTERISASINYA

Silvi Kurniawan, Yetria Rilda, dan Syukri Arief

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas.

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

Abstract

A mixture of ZnO-chitosan have been successfully synthesized using hydrothermal method with variation of chitosan and CTAB surfactant. This composite is characterized by FTIR when the change in the intensity of the absorption band between 400-4000 cm-1. Increasing the number of chitosan and a surfactant in a mixture resulting in a decrease in the degree of crystallinity as can be observed in the XRD spectra of the composite sample. Similarities particle size and the porosity seen in this composite, as shown in the SEM photos. Analysis with EDX showed that the elements forming the ZnO-chitosan composite was detected.

Keyword :*ZnO, Hydrothermal, Chitosan, surfactant CTAB*

1. Pendahuluan

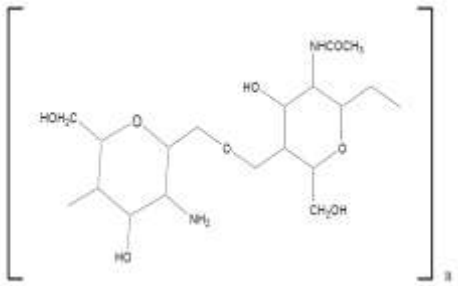
Pada abad ke-21, nanoteknologi merupakan ilmu yang terus dikembangkan untuk menghasilkan produk berukuran nanometer, mengingat aplikasi sangat luas dari material berskala nano seperti dalam bidang medis, industri, tekstil, dan lingkungan. Nanoteknologi merupakan suatu teknik untuk merekayasa suatu material dan menciptakan material dalam struktur nanometer, sehingga diperoleh suatu material yang memiliki sifat istimewa jauh mengungguli raw material[1].

Nanomaterial ZnO merupakan suatu senyawa semikonduktor yang banyak digunakan sebagai katalis dengan aktifitas fotokatalitik yang cukup tinggi, tidak beracun, dan mudah diperoleh[2]. Untuk meningkatkan aktifitas fotokatalitiknya maka perlu dilakukan berbagai modifikasi proses sintesis seperti pengaturan kondisi optimasi (suhu, pH), penambahan zat pengompleks, dan pemanasan. Untuk meningkatkan kinerja dari ZnO biasanya dilakukan pendopingan dengan senyawa-senyawa organik dan anorganik. Senyawa dopant dapat memodifikasi morfologi dari ZnO sehingga mempengaruhi karakter produk yang dihasilkan. Jenis dopant yang banyak digunakan untuk meningkatkan konduktivitas ZnO adalah atom-atom trivalen (atom yang memiliki tiga elektron valensi) seperti unsur-unsur golongan III A (Al, In, Ga) melalui substitusi kation[3].

Salah satu contoh senyawa organik yang sudah digunakan adalah kitosan[4]. Kitosan merupakan turunan biopolimer dari kitin. Senyawa kitin merupakan polimer dari N-asetil-D-glukosamin yang merupakan komponen utama dinding sel jamur, serta eksoskeleton hewan intervetebrata laut seperti udang (*crustaceae*) dan kepiting. Kitosan mempunyai gugus fungsi hidroksil dan amin sehingga mudah berikatan dengan senyawa lain melalui hibridisasi dengan ikatan hidrogen dan kovalen.

Kitosan mengandung enzim lisosim dan gugus aminopolisakarida yang dapat menghambat pertumbuhan mikroba. Kitosan juga memiliki polikation bermuatan positif

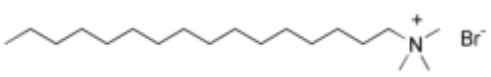
yang mampu menekan pertumbuhan bakteri dan kapang[5].



Ga

Molekul kitosan memiliki kemampuan untuk berinteraksi dengan senyawa pada permukaan sel bakteri kemudian teradsorbi membentuk semacam layer (lapisan) yang menghambat saluran transportasi sel sehingga sel mengalami kekurangan substansi untuk berkembang dan mengakibatkan matinya sel[5].

Zat aktif permukaan disebut juga Surfaktan merupakan senyawa aktif, bersifat menurunkan tegangan permukaan (*surface active agent*) dan mempunyai struktur bipolar. Bagian kepala bersifat hidrofilik dan bagian ekor bersifat hidrofobik, sehingga surfaktan cenderung berada pada antarmuka antara dua fase yang berbeda polaritas dan ikatan hidrogen seperti minyak dan air. Kegunaan surfaktan antara lain untuk menurunkan tegangan permukaan, tegangan antarmuka, meningkatkan kestabilan partikel yang terdispersi dan mengontrol jenis formasi emulsi[6]. Salah satu contoh surfaktan adalah CTAB. CTAB dalam larutan akan terionisasi menjadi CTA^+ dan Br^-. Ujung yang bersifat hidrofilik atau sering disebut sebagai kepala adalah gugus amonium dan ujung yang bersifat hidrofobik atau disebut sebagai ekor adalah rantai hidrokarbonnya yang tersusun atas gugus setil.



Gambar 2. Molekul surfaktan CTAB

Mengingat kedua senyawa baik kitosan maupun ZnO masing-masingnya mempunyai keunggulan maka dalam penelitian ini dilakukan sintesis ZnO/Kitosan dengan penambahan CTAB yang berfungsi sebagai senyawa aditif untuk menghomogenkan distribusi partikel agar tersebar merata sehingga dapat meningkatkan kinerja dari ZnO sebagai katalis dengan metoda hidrotermal[7]. Produk yang dihasilkan dikarakterisasi dengan Spektoskopi Transformasi Fourier inframerah (FT-IR), Difraksi sinar-X (XRD), dan Spektroskopi mikroskop elektron – dispersi energi sinar-X (SEM – EDX.)

2. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan adalah kitosan komersil $(C_6H_{11}NO_4)_n$, ZnO (Merck), NaOH (Merck), asam asetat (Merck), Cetyl Trimethylammonium Bromide (CTAB) (Merck), aquadest.

Peralatan yang digunakan adalah: beberapa peralatan gelas, pH meter, *magnetic stirrer,* sentrifus, neraca analitik. Instrumen yang digunakan adalah oven, FTIR (JASCO FT-IR 460 plus), XRD (Phillips X'pert Powder, PANalytical) dengan sumber target CuKα), dan SEM – EDX (Phenom, Pro-X).

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Aktivasi prekursor ZnO

Perlakuan pertama yang dilakukan terhadap ZnO adalah penghalusan dengan menggunakan nanomiling selama 1 jam sehinggga diharapkan mendapatkan ZnO yang homogen. Setelah dinanomilling, ZnO diaktifasi pada temperatur 200 ^oC selama 5 jam, dengan tujuan untuk menghilangkan fisisorbsi yang menempel pada permukaan ZnO dan untuk membuka pori sehingga permukaan dari ZnO lebih aktif serta tidak banyak pengotor. Pada saat diaktifasi ZnO harus diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* serta dibantu pengadukan manual dengan menggunakan batang pengaduk yang tujuannya untuk mempercepat proses pelepasan fisisorbsi.

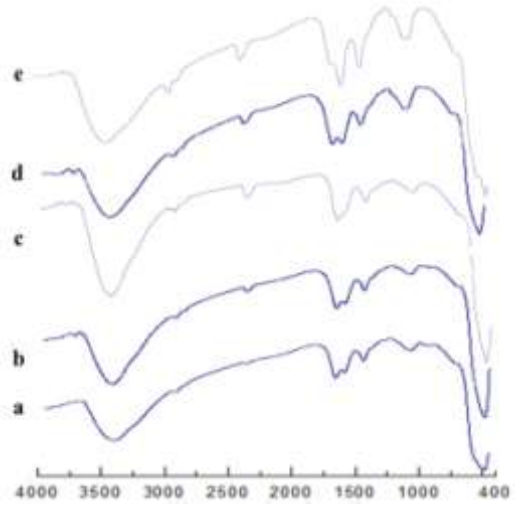
2.2.2. Sintesis ZnO/Kitosan

Bubuk ZnO ditimbang sebanyak 1 g dan dilarutkan dalam 25 mL aquadest. Distirer sampai homogen kemudian ditambahkan surfaktan CTAB dengan variasi konsentrasi (5, 10, 15 %) terhadap ZnO. Dihomogenkan selama 20 menit, ditambahkan larutan kitosan yang telah dilarutkan dalam asam asetat 5% dengan variasi konsentrasi 20%. Distirer selama 30 menit dan pH diatur dengan NaOH 1M sampai menjadi pH 10. Campuran tersebut diautoclave pada suhu 180^{o} C selama 3 jam. Selanjutnya campuran disentrifuge dan endapan dicuci dengan aquadest dan dikeringkan dalam oven selama 1 hari pada suhu 60^{o}C. Kemudian powder ZnO/Kitosan dikarakterisasi dengan FT-IR, XRD, dan SEM-EDX

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Analisis FT-IR

Analisis FTIR dapat digunakan untuk mengetahui gugus fungsi pada suatu senyawa organik maupun senyawa polimer pada daerah sidik jari 400-4000 cm^{-1}.



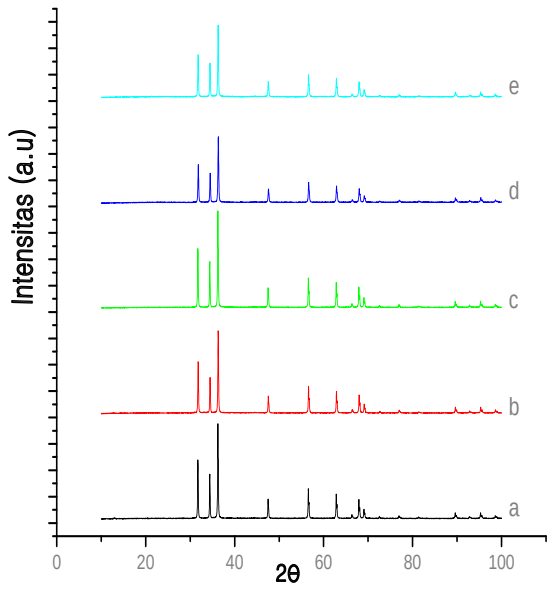
Gambar3. Spektrum FTIR (a)ZnO-kitosan20%-CTAB5%,(b)ZnOkitosan20%CTAB10%,c)ZnO-kitosan20%-CTAB15%,(d)ZnO-kitosan25%-CTAB15%,(e)ZnO-kitosan 30%-CTAB15%.

Serbuk ZnO-kitosan dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam serbuk ZnO-kitosan dan menentukan spektrum Zn-O. Dari gugus-gugus fungsional yang ditunjukkan pada gambar 3 dijelaskan bahwa Kitosan tersubtitusi pada ZnO. Hal ini dapat dilihat dari spektrum ZnO/Kitosan yaitu adanya gugus C=O pada bilangan gelombang sekitar 1658 cm^{-1} sampai 1630 cm^{-1} untuk kitosan dan terdapat gugus Zn-O pada bilangan gelombang sekitar 408,835 cm^{-1} sampai 471,151 cm^{-1} untuk oksida seng. Gugus O-H, C-H, N-H amida dan N-H amina dari kitosan dan CTAB juga masih dapat ditemukan pada spektrum ZnO/Kitosan untuk semua variasi konsentrasi CTAB namun hanya mengalami pergeseran bilangan gelombang dan perubahan intensitas serapan akibat terjadinya interaksi antara kitosan dan CTAB dengan seng pada nanokomposit ZnO/Kitosan.

Dari hasil interprestasi gugus fungsi spektra inframerah dapat dilihat bahwa pada semua serbuk ZnO-kitosan muncul serapan di daerah sekitar (3000–3750) cm^{-1}, ini menandakan bahwa terdapat gugus hidroksil (-OH) dan NH_2 (amin primer) yang merupakan gugus aktif pada kitosan. Pada daerah serapan 2900–2930 cm^{-1} muncul serapan yang menandakan adanya vibrasi rentangan -CH (metilen). Pada daerah serapan sekitar 1375-1450 cm^{-1} muncul serapan yang mengindikasikan adanya gugus metil (-CH_3). Pada daerah serapan sekitar 1600–1655 cm^{-1} muncul serapan menandakan adanya vibrasi tekuk -NH amida. Berdasarkan data di atas, dapat juga dilihat serapan Zn-O. Pada ZnO/kitosan variasi serapan Zn-O muncul pada serapan sekitar 420 cm$^{-1.}$

326 Analisis XRD

Karakterisasi XRD memberikan informasi tentang kristalinitas dari sampel, berupa jenis fasa kristal, kualitas kekristalan dan ukuran kristal dalam sampel. Informasi tentang kristalinitas sangat diperlukan mengingat reaksi fotokatalitik sangat bergantung kepada kualitas dan kuantitas dari jenis fasa kristal wurtzite dari ZnO.

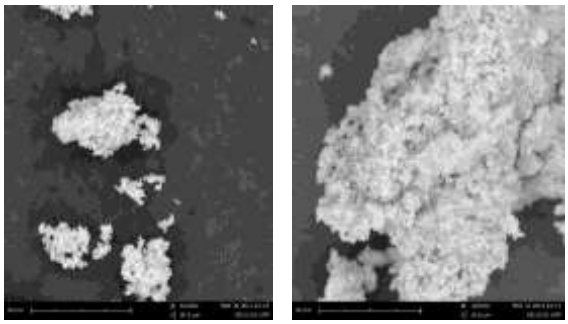


Gambar 4. Spektrum XRD dengan variasi CTAB. (a) ZnO (b) ZnO-kitosan, (c) ZnO-CTAB, (d) ZnO- CTAB 10%-Kitosan 30%, (e) ZnO- CTAB 15%-Kitosan30%

Hasil uji XRD diatas menunjukkan bahwa hubungan dengan semakin bertambahnya konsentrasi CTAB intensitas yang dihasilkan semakin menurun. Pola XRD sampel ZnO/kitosan memperlihatkan adanya puncak milik ZnO yang dibandingkan dengan data JCPDS. Untuk ZnO didapat dengan membandingkan dengan data **JCPDS No. 01-073-8765**. Pola-pola puncak yang muncul untuk variasi CTAB ini sama, namun yang membedakan di antara keduanya terletak pada intensitasnya. Dapat disimpulkan bahwa dengan ditambahkannya CTAB tingkat kristalinitasnya semakin tinggi namun ketika ditambahkan kitosan tingkat kristalinitasnya berkurang Namun dengan semakin bertambahnya konsentrasi dari CTAB tidak memberikan perubahan yang signifikan terhadap ukuran kristal yang dihasilkan.

3.3 Analisis SEM

Karakterisasi SEM digunakan untuk melakukan analisis struktur/morfologi dari sampel. Morfologi ZnO-kitosan dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Hasil SEM sampel ZnO/Kitosan a. ZnO-CTAB, b. ZnO-CTAB15%-kitosan30%.

Secara umum morfologi ZnO-kitosan memiliki permukaan berpori. Pola distribusi komposit ZnO-kitosan lebih merata dan homogen dengan semakin banyaknya ditambahkan surfaktan CTAB. Pada Gambar 5 di atas terlihat perbedaan bahwa dengan penambahan kitosan bongkahan yang dihasilkan lebih besar dan berpori karena terjadinya interaksi antara ZnO dengan kitosan sehingga agregatnya lebih tinggi.

Peran CTAB dengan variasi konsentrasi pada ZnO/Kitosan pada gambar menampilkan permukaan yang semakin homogen dengan distribusi partikel yang semakin merata. Hal ini disebabkan karena CTAB berfungsi sebagai senyawa aditif yang berguna sebagai pendistribusi partikel sehingga tersebar merata dan homogen. Dari gambar 6 dapat terlihat bahwa dengan semakin banyaknya konsentrasi CTAB semakin banyak pula tertutupi molekul ZnO oleh kitosan dan bisa dikatakan reaksi semakin sempurna. Penambahan dopan kitosan dengan konsentrasi yang lebih besar menghasilkan struktur berpori dimana kitosan lebih banyak menempel pada permukaan ZnO.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian pada sintesis komposit ZnO-kitosan dengan metode hidrotermal dapat disimpulkan bahwa penambahan CTAB tidak mempengaruhi ukuran kristal secara signifikan tetapi dengan semakin banyak komposisi CTAB yang ditambahkan maka distribusi partikel kitosan semakin merata dan homogen.

5. Ucapan terima kasih
Penulis mengucapkan terimakasih kepada semua pihak yang telah membantu penelitian ini.

Referensi

1. Behera, O. *2010.* Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles of Various Sizes and Applications in Biological Systems. *Thesis*. Department of Biotechnology and Medical Engineering National Institute of Technology Rourkela.
2. Abdelhady, M.M. 2012. Preparation and Characterization of Chitosan/Zinc Oxide Nanoparticles for Imparting Antimicrobial and UV Protection to Cotton Fabric. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 10, 1-6.
3. Song, D. 2005. Zinc Oxide TCOs (transparent Conductive Oxides) and Polycrystalline Silicon Thin-films for Photovoltaic Applications. *University of New South Wales*, **2005**.
4. Al – Sagher, F. Muslim. 2009. S. Thermal and Mechanical Propertis of Chitosan/SiO_2 Hybrid Composite. *Journal Of Nanomaterial*, 10, 1-7.
5. Arik, Buket, Necdet Seventekin. 2011. Evaluation of Antibacterial and Structural Properties of Cotton Fabric Coated by Chitosan/Titania and Chitosan/Silica Hybrid Sol-Gel Coating. *Journal of Biochemistry*, 21, 1-9.
6. Salarian, M., M. Solati Hashjin, S. Sara Shafiei, dkk. 2009. Surfactant-assisted synthesis and characterization of Hydroxyapatite Nanorods Under Hydrotermal Condition. *Journal of Materials Science*, 27, 961-971.
7. B. Liu and H.C. Zeng. 2003. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in Diameter Regime of 50 nm. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 4430-4431.