

JURNAL KIMIA UNAND

ISSN No. 2303-3401

Volume 4, Nomor 1
Maret, 2015



*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

Ketua : Dr. Syukri

Anggota : Dr. Adlis Santoni
Prof. Dr. Rahmiana Zein
Prof. Dr. Syukri Arief
Dr. Mai Efdi
Emil Salim, M.Sc

Sekretariat : Sri Mulya

Alamat : Jurusan Kimia FMIPA Unand
Kampus Unand Limau Manis, Padang-25163
PO. Box 143, Telp./Fax. : (0751) 71 681

Website : <http://kimia.fmipa.unand.ac.id/>

Correspond. : syukri@fmipa.unand.ac.id

DAFTAR ISI

JUDUL ARTIKEL	Halaman
1. OPTIMASI PENENTUAN Ni(II), Co(II) dan Cr(III) DENGAN SIMULTAN SECARA VOLTAMMETRI STRIPING ADSORPTIF (AdSV) MENGGUNAKAN KALKON SEBAGAI PENGOMPLEKS Ahmad Rasif ^a , Deswati ^a , dan Umiati Loekman ^b	1-7
2. ANALISIS BOND DISSOCIATION ENTHALPY (BDE), PROTON AFFINITY (PA) DAN ELECTRON TRANSFER ENTHALPY (ETE) IKATAN O-H DARI SENYAWA MORIN Bunga Rahayu, Emdeniz, dan Imelda	8-15
3. APLIKASI ZEOLIT NaX YANG DISINTESIS DARI ABU TERBANG PLTU OMBILIN UNTUK PENYERAPAN GAS CO ₂ Fajri ^a , Upita Septiani ^b , Roza Adriany ^c	16-23
4. OPTIMASI PENENTUAN Fe(III), Co(II) DAN Cr(III) SECARA SIMULTAN DENGAN VOLTAMMETRI STRIPING ADSORPTIF (AdSV) MENGGUNAKAN KALKON SEBAGAI PENGOMPLEKS Fanni Taurusia Afos, Hamzar Suyani, Deswati	24-32
5. ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA METABOLIT SEKUNDER DARI EKSTRAK ETIL ASETAT KAYU SURIAN (<i>Toona sinensis</i>) DAN UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN Suryati, Hazli Nurdin, dan Nandi Yuliandra	33-36
6. PENENTUAN KONDISI OPTIMUM ABSORPSI CO ₂ HASIL PEMBAKARAN BATUBARA OLEH LARUTAN NATRIUM HIDROKSIDA (NaOH) Amelina Dwika Hardi, Admin Alif, dan Hermansyah Aziz	37-41
7. ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA KUMARIN DARI KULIT BATANG <i>Fagraea ceilanica</i> Thunb. SERTA UJI ANTIOKSIDAN Rizki Alfajri, Norman Ferdinal, dan Bustanul Arifin	42-48
8. ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA TRITERPENOID DARI EKSTRAK KAYU SURIAN (<i>Toona sinensis</i>) Suryati, Hazli Nurdin, dan Nurul Amalia	49-52

9. **PENGARUH BEBERAPA PERLAKUAN TERHADAP PENGURANGAN KADAR FORMALIN PADA TAHU YANG DITENTUKAN SECARA SPEKTROFOTOMETRI**
Vinda Vriska Darman, Zamzibar Zuki dan Yulizar Yusuf 53-66
10. **ISOLASI TERPENOID FRAKSI AKTIF ANTIOKSIDAN DARI DAUN ANDONG (*Cordyline fruticosa* [L.] A. Cheval)**
Zulfadli, Norman Ferdinal, dan Bustanul Arifin 67-70
11. **SINTESIS NANOKOMPOSIT ZnO/ZnFe₂O₄ DAN APLIKASINYA UNTUK DEGRADASI ZAT WARNA DENGAN BANTUAN CAHAYA MATAHARI**
Aidil Ramadhani, Diana Vanda Wellia, dan Rahmayeni 71-76
12. **ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA KUMARIN DARI EKSTRAK ETIL ASETAT DAUN TANAMAN MURBEI (*Morus alba* L)**
Mico Diotoma, Hasnirwan, Djaswir Darwis 77-82
13. **ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA TRITERPENOID DARI EKSTRAK ETIL ASETAT SAMBILOTO (*Andrographis paniculata* (Burm.f.) NEES)**
Adrian Saputra, Suryati, dan Adlis Santoni 81-87
14. **ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA METABOLIT SEKUNDER DARI EKSTRAK ETIL ASETAT ALBEDO BUAH PAMELO (*Citrus maxima* (Burm.) Merr.)**
Nina Harkina Femelia, Sanusi Ibrahim, dan Mai Efdi 88-93
15. **PENGARUH HIDROKSIAPATIT TERHADAP PEMBENTUKAN KOMPOSIT KITIN/KITOSAN DARI LIMBAH KULIT UDANG**
Rahmayeni, Zulhadjri, Yona Okta Sari 94-98
16. **ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA KUMARIN DARI EKSTRAK AKTIF ETIL ASETAT KULIT BATANG LOA (*Ficus racemosa* L) SEBAGAI ANTIOKSIDAN**
Adlis Santoni, Mai Efdi dan Elza Prima Sari 99-103
17. **PENENTUAN ZAT PEMANIS BUATAN PADA SAMPEL MINUMAN OLAHAN DI LINGKUNGAN SEKOLAH DASAR SE-KECAMATAN PAUH, KOTA PADANG SECARA KROMATOGRAFI CAIR KINERJA TINGGI (KCKT)**
Yulia Rani Putri, Zulfarman, dan Zamzibar Zuki 104-109

18. **SINTESIS SENYAWA AURIVILLIUS LAPIS EMPAT $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ DENGAN METODE LELEHAN GARAM** 110-115
Habil Lutfi, Syukri Arief, Zulhadjri
19. **SINTESIS DAN KARAKTERISASI KATALIS Cu(II) YANG DIAMOBILISASI PADA SILIKA MODIFIKASI** 116-122
Admi, Estu Widi dan Syukri
20. **DEGRADASI PARASETAMOL SECARA SONOLISIS, FOTOLISIS, DAN OZONOLISIS DENGAN MENGGUNAKAN KATALIS ZnO/ZEOLIT** 123-132
Winda Zulvi, Zilfa, dan Safni

OPTIMASI PENENTUAN Ni(II), Co(II) dan Cr(III) DENGAN SIMULTAN SECARA VOLTAMMETRI STRIPING ADSORPTIF (AdSV) MENGGUNAKAN KALKON SEBAGAI PENGOMPLEKS

Ahmad Rasif^a, Deswati^a, dan Umiati Loekman^b

^aLaboratorium Analisis Instrumen Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

^bLaboratorium Analisis Terapan Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: deswati_ua@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

The optimization study of simultaneous determination of Ni(II), Co(II) and Cr(III) ions by Adsorptive Stripping Voltammetry (AdSV) using calcon as complexing agent was conducted. The aim of this research was obtain the optimum condition for simultaneous determination of Ni(II), Co(II) and Cr(III) ions by carrying out investigation toward several parameters, such as: concentration of calcon, pH of solution, accumulation potensial and acumulation time. Furthermore, determination the value of Relative standar deviation was conducted. The results of research was obtained optimum condition were: concentration of calcon 0.6 mM, pH = 6, accumulation time 60 s and accumulation potensial -0.6 V. The method has high degree of precision with the value of the Relative Standar Deviation with 8 respectively at the optimum condition were 3.12 % for Ni(II), 2.66 % for Co(II) and 1.44 % for Cr(III).

Keywords: Nickel, Cobalt, Chromium, Calcon, Adsorptive Stripping Voltammetry

I. Pendahuluan

Perkembangan sektor industri di berbagai kawasan pesisir dan laut dewasa ini semakin meningkat, sehingga semakin banyak pula permasalahan pencemaran lingkungan yang ditimbulkan dan muncul kepermukaan. Pencemaran yang terjadi di kawasan pesisir dan laut akibat penurunan daya dukung perairan dari berbagai aktivitas manusia sehingga kehidupan organisme di perairan terganggu. Salah satu bentuk pencemaran yang terjadi di perairan laut berupa logam-logam berat seperti: Hg, Cu, Cd, Cr, Pb, Fe, Zn, Ni dan Co [1].

Unsur logam berat secara alamiah terdapat dalam air laut sangat rendah, yaitu berkisar antara 10^{-5} - 10^{-2} mg/L, sementara matrik sampel (kadar garam) cukup tinggi. Berbagai metoda analisis telah banyak dilakukan untuk penentuan logam-logam seperti: potensiometri dengan menggunakan elektroda selektif ion,

polarografi dan spektrofotometri serapan atom, tetapi metoda tersebut tidak dapat mengukur kadar ion-ion logam yang sangat kecil tersebut, walaupun sebelumnya telah dilakukan prekonsentrasi (pemekatan) dengan cara ekstraksi pelarut. Oleh karena itu diperlukan metoda alternatif yang dapat mengatasi masalah tersebut. Voltammetri Striping Adsorptif (AdSV) dipilih sebagai alternatif metode analisis karena memiliki sensitivitas tinggi, limit deteksi rendah pada skala $\mu\text{g/L}$, penggunaannya mudah dan preparasi sampel yang mudah. Pada Voltammetri stripping adsorptif tahap prekonsentrasinya waktunya lebih singkat, umumnya kurang dari 1 menit [2 - 10].

Berbagai penelitian telah dilakukan untuk menentukan kandungan logam berat dengan metoda AdSV. Penentuan Pb(II) dan Cd(II) dengan menggunakan pengompleks *morin* yang teradsorpsi pada elektroda film merkuri (HgFE) [11], penentuan Cu(II) dan Cd(II) dengan

menggunakan pengompleks asam 2,2-dithiosalicilic [12], pendeteksiian secara serentak Cd(II), Cu(II), dan Pb(II) dengan menggunakan elektroda pasta karbon[13], penentuan secara serentak Pb(II) dan Cd(II) dengan menggunakan pengompleks 3,5,7,3',4'-pentahydroxy-5'-sulfoflavone (*quercetin-5'-sulfonic acid*, QSA) [14], dan penentuan secara serentak Cu(II) dan Zn(II) menggunakan pengompleks *dopamine* [15].

Penggunaan kalkon sebagai pengompleks pada metoda AdSV telah dimanfaatkan pada berbagai penelitian untuk menentukan logam-logam berat dalam berbagai sampel air. Pada pengukuran Zn(II) yang menggunakan kalkon sebagai pengompleks, memberikan arus puncak yang lebih tinggi dibandingkan dengan pengompleks lain seperti oksin, DMG dan APDC [5]. Kalkon telah digunakan sebagai pengompleks pada metoda AdSV untuk penentuan besi, kobal dan nikel dalam air laut [6], penentuan Ni(II) dan Co(II) secara simultan pada sampel air sungai Batu Busuk, dan air laut Bungus Padang [7], penentuan logam Cu, Cd, Pb dan Zn dalam air laut [8], dan penentuan secara simultan Cd(II), Cu(II) and Pb (II) dalam sampel air laut [9]. Sementara, penentuan Fe(III), Ni(II), Co(II) dan Cr(III) secara tunggal juga telah dilakukan menggunakan pengompleks kalkon [10].

Oleh sebab itu perlu dilakukan penelitian untuk menentukan Ni(II), Co(II) dan Cr(III) secara simultan dengan metoda AdSV menggunakan pengompleks kalkon, sehingga nanti bisa diaplikasikan pada pengukuran berbagai berbagai sampel air alam yang mengandung logam-logam berat.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

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

serta peralatan gelas yang biasa digunakan dilaboratorium.

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah HNO₃ pekat (merk), HCl pekat (merk), KCl pa., NH₄OH (merk), CH₃COOH (merk), CH₃COONH₄ (merk), kalkon, NiCl₂.6H₂O (merk), CoCl₃.6H₂O (merk), CrCl₃.6H₂O (merk), metanol pa., gas N₂, akuabides dan sampel.

2.2. Prosedur penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan kondisi optimum penentuan secara simultan ion logam Ni, Co dan Cr secara Voltametri Stripping Adsorptif. Oleh sebab itu dipelajari pengaruh dari beberapa parameter berikut yaitu, pengaruh variasi konsentrasi kalkon yaitu dari 0,2 mM sampai dengan 0,9 mM, variasi pH larutan dari pH 3 sampai dengan pH 9, potensial akumulasi dari - 0,2 V sampai dengan -1,1 V dan variasi waktu akumulasi dari 20 detik sampai dengan 100 detik. Untuk melihat ketelitian metoda ditentukan nilai Standar Deviasi Relatif (SDR). [8]

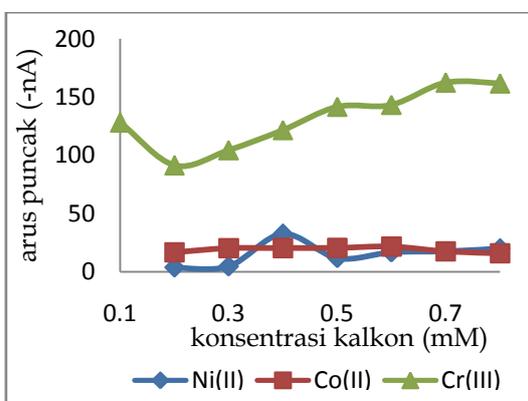
III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh Variasi Konsentrasi Kalkon

Kalkon digunakan sebagai pengompleks pada penelitian ini, dimana reaksi antara kalkon dengan ion logam akan membentuk kompleks analit. Konsentrasi pengompleks divariasikan mulai dari 0,1 mM - 0,8 mM bertujuan untuk melihat sejauh mana pengaruh jumlah pengompleks yang diberikan terhadap nilai arus puncak. Semakin banyak jumlah analit yang terkompleskan semakin banyak pula jumlah kompleks analit yang terakumulasi pada permukaan elektroda kerja, sehingga akan semakin tinggi arus puncak yang dihasilkan ketika terjadinya proses stripping. Arus puncak timbul karena terjadinya reduksi kompleks analit yang teradsorpsi pada permukaan elektroda kerja pada tahap stripping.

Pada Gambar 1. terlihat bahwa arus puncak Cr(III) awalnya tinggi pada konsentrasi kalkon 0,1 mM, ketika arus puncak Ni(II) dan Co(II) belum terbaca. Pada konsentrasi kalkon 0,2 mM arus puncak Cr(III) turun, dan kembali naik sampai konsentrasi

kalkon 0,9 mM. Arus puncak Co(II) mengalami kenaikan mulai dari konsentrasi kalkon 0,2 mM dan arus puncak paling tinggi terjadi pada konsentrasi kalkon 0,6 mM, setelah itu arus puncak kembali mengalami penurunan. Sementara, arus puncak Ni(II) terlihat kadang naik dan kadang turun. Arus puncak Ni(II) paling tinggi terjadi pada konsentrasi kalkon 0,4 mM. Pada konsentrasi kalkon 0,7 mM terjadi arus kompromi antara Ni(II) dengan Co(II). Pada kondisi ini dipilih konsentrasi kalkon 0,6 mM sebagai konsentrasi optimum untuk pengukuran.



Gambar 1. Kurva hubungan konsentrasi kalkon (mM) Vs arus puncak (-nA). Kondisi pengukuran: konsentrasi larutan standar campuran Ni(II), Co(II) dan Cr(III) 10 µg/L, pH 6, potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 60 s, scan rate -0,3 sampai -1,4 V dan KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung.

Kenaikan arus puncak menandakan bahwa belum semua ion logam yang membentuk kompleks dengan kalkon. Ketika jumlah kalkon sudah berlebih dalam larutan, maka akan terjadinya kompetisi antara kompleks analit dengan kalkon untuk terakumulasi pada permukaan elektroda kerja. Sehingga arus puncak akan menurun saat terjadinya proses stripping.

Proses pengukuran ketiga buah logam yang dilakukan secara simultan menyebabkan terjadinya kompetisi antar ion logam untuk membentuk kompleks dengan kalkon. Kuantitas arus puncak

yang dihasilkan tergantung kepada kestabilan antara pengompleks dengan ion logam. Dari Gambar 4. terlihat bahwa kepekaan ion logam Cr(III) dengan pengompleks kalkon sangat baik dibandingkan ion logam Co(II) dan Ni(II), dimana arus puncak yang dihasilkan jauh lebih tinggi. Bahkan arus puncak Cr(III) sudah terbaca pada konsentrasi kalkon 0,1 mM ketika arus puncak Ni(II) dan Co(II) belum terbaca. Kecenderungan ion logam Cr(III) untuk membentuk kompleks dengan kalkon menyebabkan semua kalkon habis bereaksi dengan ion logam Cr(III), ketika kalkon ditambahkan dalam jumlah kecil (0,1 mM). Sehingga arus puncak Ni(II) dan Co(II) tidak terbaca pada konsentrasi kalkon 0,1 mM.

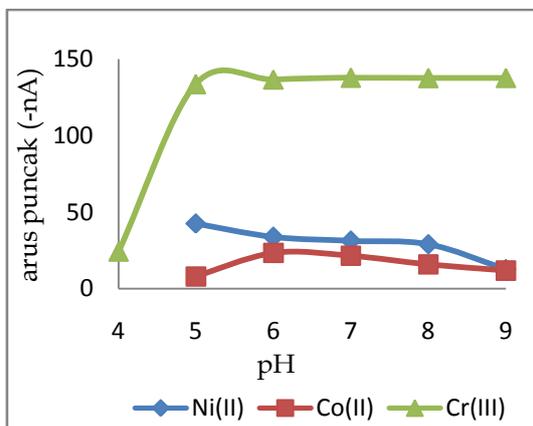
3.2. Pengaruh Variasi pH

Tingkat keasaman (pH) larutan uji sangat mempengaruhi kestabilan kompleks analit yang terbentuk antara ion logam dengan kalkon. Pada pH tertentu akan terbentuk kompleks analit paling stabil sehingga akan memberikan arus puncak yang paling tinggi. Pada penelitian ini pH divariasikan mulai dari 4 - 8 dengan tujuan untuk melihat pada pH berapa dihasilkan arus puncak yang paling maksimum.

Pada Gambar 2. terlihat bahwa pada pH 4 hanya arus puncak Cr(III) yang terbaca. Pada pH 5 arus puncak Cr(III) mengalami kenaikan yang tajam, namun setelah itu arusnya hampir konstan sampai pH 9. Arus puncak Ni(II) pada pH 5 ketika mulai terbaca langsung tinggi, namun setelah itu terjadi penurunan sampai pH 9. Sedangkan arus puncak Co(II) mengalami kenaikan mulai dari pH 5 sampai pH 6 kemudian mengalami penurunan. Arus puncak kompromi terjadi antara Ni(II) dengan Co(II) pada pH 6. Maka diputuskan untuk mengambil pH 6 sebagai kondisi pH optimum untuk pengukuran.

Pada kondisi asam dengan banyaknya Jumlah H⁺ yang terdapat dalam larutan uji menyebabkan terjadinya kompetisi antara ion logam dengan H⁺ untuk membentuk kompleks dengan kalkon. Sedangkan pada kondisi basa dengan banyaknya kandungan ion OH⁻ dalam larutan uji menyebabkan logam cenderung membentuk

hidroksida. Sehingga menyebabkan berkurangnya jumlah ion logam yang membentuk kompleks dengan kalkon. Berkurangnya jumlah kompleks analit yang terbentuk menyebabkan kuantitas arus puncak juga semakin menurun pada saat proses stripping.



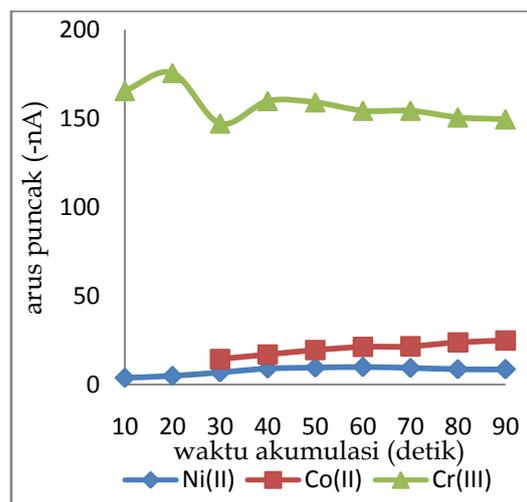
Gambar 2. Kurva hubungan pH Vs arus puncak (-nA). Kondisi pengukuran: konsentrasi larutan standar campuran Ni(II), Co(II) dan Cr(III) 10 µg/L, konsentrasi kalkon 0,6 mM, potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 60 s, scan rate -0,3 sampai -1,4 V dan KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung

3.3. Pengaruh Variasi Waktu Akumulasi

Waktu akumulasi berkaitan dengan proses prekonsentrasi atau proses terdesorisinya analit pada permukaan elektroda kerja. Divariasikannya waktu akumulasi, maka akan terlihat berapa lama waktu yang dibutuhkan oleh kompleks analit untuk terakumulasi secara maksimum pada permukaan elektroda kerja. Pada penelitian ini waktu akumulasi divariasikan dari 10-90 s dengan interval 10 s.

Pada Gambar 3. terlihat pada waktu akumulasi 10 sampai 20 s hanya arus puncak dari Ni(II) dan Cr(III) yang terbaca. Arus puncak Cr(III) awalnya tinggi namun menurun pada waktu akumulasi 30 s ketika arus puncak dari Co(II) mulai terbaca. Pada waktu akumulasi 40 s arus puncak Cr(III) kembali mengalami kenaikan, kemudian terjadi penurunan sampai waktu akumulasi

90 s. Arus puncak Ni(II) naik secara perlahan dari waktu akumulasi 10 sampai 60 s, setelah itu terjadi penurunan sampai waktu akumulasi 90 s. Sementara, arus puncak Co(II) dari waktu akumulasi 30 s selalu mengalami kenaikan sampai waktu akumulasi 90 s. Untuk waktu akumulasi optimum pada kondisi ini dipilih pada waktu akumulasi 60 s.



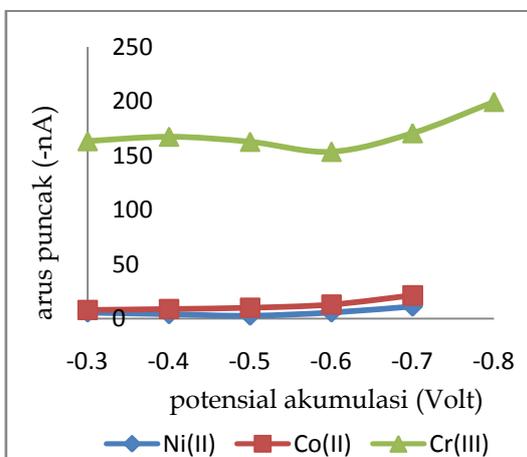
Gambar 3. Kurva hubungan waktu akumulasi (s) VS arus puncak (-nA). Kondisi pengukuran: konsentrasi larutan standar campuran Ni(II), Co(II) dan Cr(III) 10 µg/L, konsentrasi kalkon 0,6 mM, pH 6, potensial akumulasi -0,7 V, scan rate -0,3 sampai -1,4 V dan KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung.

Naik atau turunnya arus puncak tergantung pada banyaknya kompleks analit yang terakumulasi pada permukaan elektroda. Peningkatan arus puncak menandakan belum semua kompleks analit yang terakumulasi pada permukaan elektroda kerja dalam selang waktu yang diberikan. Arus puncak maksimum terjadi pada saat semua kompleks analit sudah terakumulasi secara sempurna pada permukaan elektroda kerja. Kemudian arus

puncak akan kembali mengalami penurunan karena terjadinya kejenuhan pada permukaan elektroda kerja, sehingga pada saat proses stripping berlangsung kompleks analit akan sulit untuk tereduksi yang mengakibatkan arus puncak yang dihasilkan kecil. Arus puncak Cr(III) dan Ni(II) yang terbaca pada waktu akumulasi 10 sampai 20 s ketika arus puncak Co(II) belum terbaca, menandakan kedua kompleks analit lebih cepat terakumulasi pada permukaan elektroda dibandingkan Ni(II). Sedangkan arus puncak Cr(III) yang tinggi menandakan bahwa antara ion logam Cr(III) dengan kalkan membentuk kompleks yang lebih stabil dibandingkan ion logam Co(II) dan Cr(III).

3.4. Pengaruh Variasi Potensial Akumulasi
Potensial akumulasi merupakan potensial saat terdosisnya kompleks analit pada permukaan elektroda kerja. Potensial akumulasi pada penelitian ini divariasikan mulai dari -0,3 V sampai -0,8 V, dengan tujuan untuk melihat pada potensial berapa kompleks analit terdosis secara maksimum pada permukaan elektroda.

Gambar 4. memperlihatkan bahwa arus puncak Cr(III) maksimum terjadi pada potensial -0,8 V, namun pada potensial tersebut arus puncak dari Ni(II) dan Co(II) tidak lagi terbaca. Sementara arus Ni(II) dan Co(II) maksimum pada potensial -0,7 V. Maka potensial -0,7 V dipilih sebagai potensial akumulasi optimum.



Gambar 4. Kurva hubungan potensial akumulasi (V) Vs arus puncak (-nA). Kondisi pengukuran: konsentrasi larutan standar campuran Ni(II), Co(II) dan Cr(III) 10 µg/L, konsentrasi kalkan 0,6 mM, pH 6, waktu akumulasi 60 s, scan rate -0,3 sampai -1,4 V dan KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung.

Kenaikan arus puncak menandakan belum semua analit mengalami akumulasi pada permukaan elektroda kerja yang disebabkan karena nilai potensial yang diberikan belum cukup untuk mengakumulasi kompleks analit secara maksimum. Sementara ketika nilai potensial yang diberikan berlebih, akan menyebabkan terjadinya proses reduksi kompleks analit selama proses akumulasi berlangsung, sehingga arus puncak yang didapatkan pada saat stripping akan menurun.

3.5. Penentuan Standar Deviasi Relatif (SDR)

Penentuan standar deviasi relatif (SDR) dilakukan untuk menunjukkan ketelitian metode yang diuji. Adapun penentuan standar deviasi relatif yang dilakukan dalam penelitian ini dengan melakukan pengukuran sebanyak 8 kali pengulangan.

Tabel 1. Tabel hasil pengukuran standar deviasi relative

Ulangan	Arus Puncak Logam (-nA)		
	Ni(II)	Co(II)	Cr(III)
1	11,165	22,210	153,490
2	11,690	21,770	154,145
3	11,415	23,270	149,430
4	11,700	22,720	149,845
5	12,075	22,960	151,510
6	11,490	23,540	150,080
7	11,680	22,960	151,510
8	12,315	23,420	147,530
Rata-rata	11,691	22,850	150,943
SD	0,365	0,609	2,180
SDR	3,12 %	2,66 %	1,44 %

Untuk penentuan standar deviasi relatif ini digunakan larutan standar campuran ketiga logam Ni(II), Co(II), Cr(III) dengan

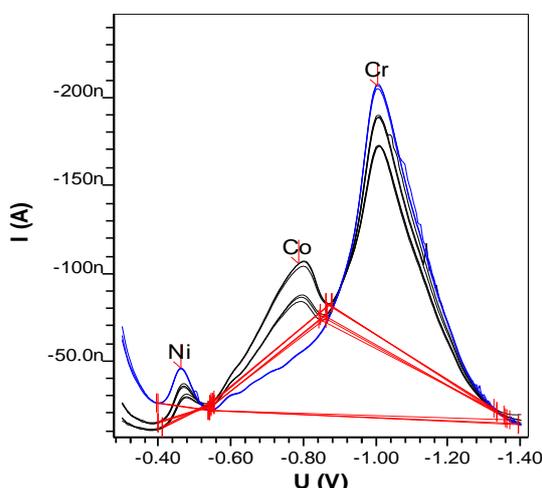
konsentrasi masing-masing 10 µg/L. Hasil pengukuran dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Dari data terlihat, standar deviasi relatif yang diperoleh ketiga logam menunjukkan nilai yang rendah yaitu Ni(III) sebesar 3,12 %, Co(II) sebesar 2,66 % dan Cr(III) sebesar 1,44 %. Nilai standar deviasi relatif yang rendah menunjukkan ketelitian dari metoda yang tinggi.

3.6 Aplikasi pada sampel

Kondisi optimum yang sudah diperoleh sebelumnya diaplikasikan pada pengukuran sampel air kran. Penentuan konsentrasi ketiga ion logam dalam sampel air dilakukan dengan cara metoda standar disisi.

Dari hasil pengukuran didapatkan bahwa logam Co(II) tidak terdeteksi di dalam sampel. Sementara, Logam Ni(II) dan Cr(III) terdeteksi dalam sampel, tetapi konsentrasinya tidak berhasil terukur. Tidak terukurnya konsentrasi Ni(II) dan Cr(III) di dalam sampel kemungkinan disebabkan karena adanya matriks pengganggu yang terdapat dalam sampel.



Gambar 5. Voltammogram sampel air kran laboratorium Jurusan Kimia UNAND. Kondisi pengukuran: konsentrasi kalkon 0,6 mM, pH 6, potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 60 s, scan rate -0,3 sampai -1,4 V dan KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung.

Pada penelitian ini tidak dilakukan perlakuan apapun terhadap sampel, sehingga adanya matriks penganngu akan mempengaruhi proses pengukuran.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa Kondisi optimum untuk penentuan logam Ni(II) Co(II) dan Cr(III) secara simultan dengan Voltametri Striping Adsorptif (AdSV) yaitu: konsentrasi kalkon 0,6 mM, pH larutan 6, waktu akumulasi 60 s dan potensial akumulasi sebesar -0,7 V.

Standar Deviasi Relatif yang diperoleh untuk pengukuran ketiga buah logam secara simultan yaitu: 3,12 % untuk Ni(II), 2,66 % untuk Co(II) dan 1,44 % untuk Cr(III). Nilai SDR yang kecil menunjukkan bahwa metoda ini memiliki tingkat ketelitian yang tinggi.

V. Ucapan Terima Kasih

Terkait dengan selesainya penelitian ini penulis mengucapkan terima kasih kepada analis Laboratorium Analisis Instrumen Jurusan Kimia FMIPA UNAND.

Referensi

1. Sanusi, H.S., Syamsu, S., dan Sardjirun, S., 1985, Kandungan dan Distribusi Logam Berat pada Berbagai Komoditi Ikan Laut Disalurkan Lewat TPI Pasar Ikan Jakarta, *Skripsi*, Fakultas Perikanan, Institut Pertanian Bogor.
2. Waldichuck, M., 1974, Some Biological Concern in Heavy Metals Pollution, *In Pollution and PHysiology of Marine Organism*, Vernberg FJ, Vernberg, WB, (Eds), *Academic Press Inc New York*, pp. 1-45.
3. Deswati, dan Abdullah, Z., 2006, Penggunaan Sand Filter Dalam Rangka Memperbaiki Kualitas Air dan Meminimalisasi Kandungan Logam Berat di Perairan Balai Benih Ikan Pantai (BBIP) Teluk Buo, *Laporan Penelitian Proyek Research Grant TPSDP Unand/VII*, Padang.
4. Amini, M.K., dan Kabiri, M., 2005, Determination of trace amounts of nickel by differential pulse adsorptive cathodic stripping Voltammetry using

- calconcarboxylic acid as a chelating agent, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2, p. 32-39.
- Deswati, Suyani, H., dan Chairini, N., **2013**, Studi optimasi penentuan seng secara Voltametri stripping adsorptif (AdSV), *Jurnal Kimia Unand (ISSN)*, 2(1),p. 2303-3401.
 - Deswati, Suyani, H., Loekman, U., dan Pardi, H., **2013**, Optimasi Penentuan Besi, Kobal dan Nikel dalam Air Laut secara Voltametri Stripping Adsorptif(AdSV), *Prosiding Semirata FMIPA UNILA*, Lampung, hal. 187-192.
 - Agustiva, Deswati, dan Suryani, H., **2013**, Optimasi Penentuan Ni(II) dan Co(II) Secara Simultaan dengan Voltametri Stripping Adsorptif (AdSV), *Jurnal Kimia Unand (ISSN)*, 2(3), hal. 2303-3401.
 - Deswati, Suyani, H., dan Safni, **2012**, The Method Development of Analisis Cd, Cu, Pb and Zn in Sea Water by Adsorptive Stripping Voltammetry (AdSV) in the Presence of Calcon as Complexing Agent, *Indo. J. Che.*, 12, p. 20-27.
 - Deswati, Suyani, H, Safni., Loekman, U., dan Pardi, H., **2013**, Simultaneous Determination of Cadmium, Copper and Lead in Sea water by Adsorptive Stripping Voltammetry in the Presence of Calcon, *Indo. J. Chem.*, 13 (3), p. 236-241.
 - Deswati, Munaf, E., Suyani, H., Loekman U, dan Pardi H.; **2014**, The Sensitive and Simple Determination of Trace Metals Fe, Co, Ni and Cr in Water Samples by Adsorptive Stripping Voltammetry (AdSV) in The Presence of Calcon, *ISSN: 0975-8585*, 5(4), p. 990-1000.
 - Nagles,E., Arancibia,V., Rios, R., dan Rojas, C., **2012**,Simultaneous Determination of Lead and Cadmium in the Presence of Morin by Adsorptive Stripping Voltammetry with a Nafion-Ionic Liquid-coated Mercury Film Electrode, *Int. J. Electrochem*, 7, p. 5521-5533.
 - Gholivand, M.B., Pourhossein, A., dan Shahlaei, M., **2011**,Simultaneous Determination of Copper and Cadmium in Environmental Water and Tea Samples by Adsorptive Stripping Voltammetry, *Turk J. Chem*, 35, p. 839-846.
 - Yantasee, W., Lin, Y., Fryxell, G.E., dan Busche, B.J., **2004**, Simultaneous Detection of Cadmium, Copper, and Lead Using Carbon Paste Electrode Modified With carbamoylphosphonic acidself-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS), *Analytical Chimica Acta*, 502, p. 207-212.
 - Nagles,E., Arancibia,V., dan Rios, R., **2012**, Determination of Lead and Cadmium in the Presence of Quercetin-5'-sulfonic Acid by Adsorptive Stripping Voltammetry with a Hanging Mercury Drop Electrode and a Nafion-coated Mercury Film Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, p. 4545-4558.
 - Asghari, A., **2008**, Simultaneous Determination of Trace Amounts of Lead and Zinc by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*,12(2), p. 410 - 418.

ANALISIS BOND DISSOCIATION ENTHALPY (BDE), PROTON AFFINITY (PA) DAN ELECTRON TRANSFER ENTHALPY (ETE) IKATAN O-H DARI SENYAWA MORIN

Bunga Rahayu, Emdeniz, dan Imelda

Laboratorium Kimia Komputasi Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: emdeniz1957@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Research on Bond dissociation enthalpy (BDE), Proton Affinity (PA) and Electron Transfer enthalpy (ETE) morin compounds based on the value of the enthalpy of formation (ΔH_f) and morin compounds substituted electrons repellent group (CH_3 , OCH_3 and NH_2) and electron-withdrawing group (CN, NO_2 and Cl) has been done. Further analysis of Quantitative Structure Activity Relationship (QSAR) between the BDE, PA and ETE with the structural parameters that include descriptors atomic charge (q_C and q_O), the distance between atoms (R_{CO} and R_{OH}) and the electronic energy difference (E_{HOMO} and E_{LUMO}) were calculated using ab initio and semiempirical AM1 methods after geometry optimization stages. OH groups that exist in each of the compounds have value morin BDE, PA and ETE different from one another. Results of correlation test BDE, PA and ETE are calculated based QSAR with results calculated based on the value of the enthalpy of formation (ΔH_f) each having a price of R^2 is 0.835; 0.659; 0,836 and 0,384. From these results it can be concluded that the use of QSAR to calculate the value of the BDE, PA and ETE gives relatively good results. ETE BDE impairment and inversely proportional to the increase in the value of the PA on the cluster repellent. And a decrease in the value of PA is inversely proportional to the increase in the value of BDE and ETE on withdrawing groups.

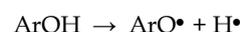
Keywords: Morin, ab initio, semiempirical AM1, geometry optimization

I. Pendahuluan

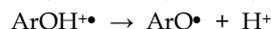
Berdasarkan hasil-hasil penelitian yang telah dilakukan beberapa peneliti, diyakini bahwa flavonoid sebagai salah satu kelompok senyawa fenolik yang memiliki sifat antioksidatif serta berperan dalam mencegah kerusakan sel dan komponen selulernya oleh radikal bebas reaktif. Berdasarkan hal tersebut, diperlukan pengetahuan dan wawasan mengenai peranan penting flavonoid sebagai antioksidan dan efek biologis yang dimilikinya¹.

Morin merupakan salah satu senyawa flavonoid yang dapat bersifat sebagai anti oksidan. Anti oksidan ini dapat menghambat proses radikal bebas². Penambahan substituen dapat meningkatkan ataupun menurunkan aktivitas antioksidan dari senyawa morin³.

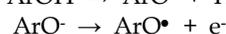
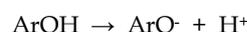
Radikal bebas yang paling penting yang terbentuk selama reaksi oksidasi diantaranya radikal hidrosil ($\text{HO}\cdot$), alkoksil ($\text{RO}\cdot$) dan peroksil ($\text{ROO}\cdot$). Terdapat dua mekanisme yang berlaku untuk senyawa fenol (ArOH) sebagai aktivitas antioksidan. Diantaranya *Hydrogen Atom Transfer* (HAT)



Dan *Single-Electron Transfer* yang diikuti dengan *Transfer Proton* (SET-PT)



Mekanisme lain telah ditemukan dan dikonfirmasi atas dasar kinetika percobaan berturut-turut *Proton Loss Electron Transfer* (SPLET)



Hasil akhir ketiga mekanisme tersebut sama yaitu pembentukan radikal fenoksi (ArO^\bullet). Entalpi reaksi yang berkaitan dengan masing-masing mekanisme yang dijelaskan diatas biasanya dinotasikan sebagai⁴ :

BDE : O-H bond dissociation enthalpy
 PA : proton affinity of phenoxide anion
 ETE : electron transfer enthalpy

Aktivitas antioksidan dipengaruhi oleh mudah atau sulitnya membentuk radikal dan kestabilan radikal yang terbentuk dari gugus O-H polifenol. Masing-masing gugus O-H memberikan nilai BDE, PA dan ETE yang berbeda antara satu dengan yang lainnya. Nilai BDE, PA, dan ETE dihitung berdasarkan panas pembentukan (ΔH_f) molekul dalam keadaan dasar, radikal dan anion.

Pada penelitian ini dilakukan analisis BDE, PA, dan ETE, yang bertujuan untuk memprediksi nilai aktivitas senyawa morin yang belum diketahui data eksperimennya. Parameter (*descriptor*) yang akan dihitung antara lain : muatan pada atom C pada gugus flavonoid (q_c), muatan atom O pada gugus fenol (q_o), panjang ikatan C dengan O (r_{CO}), panjang ikatan O dengan H (r_{OH}), *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (E_{LUMO}), *Highest Occupied Molecular Orbital* (E_{HOMO}), *Bond Dissociation Enthalpy* (BDE), *Proton Affinity* (PA), dan *Electron Transfer Enthalpy* (ETE). Nilai BDE, PA, dan ETE ditentukan secara manual. Pada penelitian ini diteliti pengaruh substituen penarik elektron antara lain : CN, NO_2 , dan Cl dengan substituen pendorong elektron antara lain: CH_3 , OCH_3 , dan NH_2 . Selanjutnya di teliti kemungkinan penggunaan metoda HKSA untuk menghitung nilai BDE, PA, dan ETE (masing-masing sebagai parameter terikat) dan deskriptor sebagai parameter bebas. Hubungan kuantitatif antara variabel terikat dengan variabel bebas ini diolah dengan menggunakan metode statistik multilinear menggunakan program SPSS for windows 17.0. Hasil lebih jauh diharapkan dapat digunakan sebagai parameter untuk penelitian selanjutnya.

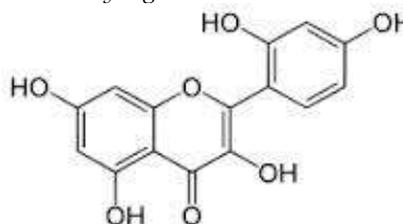
II. Metodologi Penelitian

2.1 Waktu dan tempat penelitian serta Alat yang digunakan

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Januari-Juni 2013 di Laboratorium Komputasi Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas.

Peralatan yang digunakan Sebuah laptop AXIOO Intel Celeron Notebook PC, Intel® Core™2 Duo CPU T6400 @ 2.00 GHz (2 CPUS) 986 MB RAM, Compact Disc paket Program HyperChem pro 8.0 (Metoda Ab Initio dan Semi Empiris AM 1), program *Statistical Package for Service Solutions (SPSS) for Windows* versi 17.0.

2.2 Struktur yang diamati



Gambar 1. Struktur Morin (3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone)⁶

2.2.1. Optimasi Senyawa Morin dan Penentuan Parameter Struktural

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 untuk molekul morin dasar menggunakan metoda *ab initio* sedangkan untuk molekul morin radikal dan anion dilanjutkan dengan metoda semiempiris AM1. Pada perhitungan ini gradient 0,001 kkal/Å mol dan maksimum cycle 2000. Metode optimasi dilakukan berdasarkan algoritma Polak-Ribiero. Keadaan struktur paling stabil ditandai dengan didapatkan energi total terendah. Untuk mendapatkan luaran data dilakukan perhitungan *single point* terhadap masing-masing molekul yang telah dioptimasi. Tentukan nilai parameter muatan pada atom C yang berikatan dengan atom O (q_c), muatan atom O pada gugus morin (q_o), panjang ikatan pada atom C_n yang berikatan dengan O (r_{CO}), panjang ikatan pada atom O yang berikatan dengan H (r_{OH}), E_{LUMO} (*Lowest*

Unoccupied Molecular Orbital), E_{HOMO} (Highest Occupied Molecular Orbital) dan ΔH_f (nilai entalpi pembentukan) untuk senyawa dasar, radikal, dan anion. Nilai Bond Dissociation Enthalpy (BDE), nilai Proton Affinity (PA), dan nilai Electron Transfer Enthalpy (ETE) hasil perhitungan ΔH_f dari senyawa dasar morin serta senyawa morin dengan adanya gugus penarik dan gugus penolak yang digunakan sebagai variabel terikatnya.

2.2.2. Perhitungan nilai BDE, PA, ETE radikal dan ETE anion

Nilai BDE, PA, ETE radikal dan ETE anion pada senyawa morin dihitung berdasarkan perhitungan ΔH_f pada struktur morin dasar, radikal dan anion. Dimana sebelumnya struktur tersebut dioptimasi dengan metoda semempiris AM1 dan didapatkan nilai ΔH_f dari struktur dasar, radikal dan anion tersebut.

2.2.3. Penentuan Korelasi BDE, PA dan ETE dengan Masing-masing Parameter Struktural

Tahap selanjutnya dari penelitian ini adalah menentukan korelasi bivarian antara nilai BDE, PA, dan ETE yang diperoleh dari entalpi pembentukan (ΔH_f) yang dihasilkan dari metode semiempiris AM1 disebut dengan variabel terikat, metode bivarian dengan menggunakan perangkat lunak SPSS 17,00 dengan metode enter. Selanjutnya dari 7 variabel bebas yang tersedia dibuat variasi variabel bebasnya. Kemudian didapatkan *output* yang merupakan korelasi antara variabel terikat dengan variabel bebas.

2.2.4. Penentuan Korelasi Senyawa Morin

Tahap selanjutnya dari penelitian ini adalah dengan menentukan korelasi antara nilai BDE, PA, dan ETE yang diperoleh dari entalpi pembentukan (ΔH_f) yang dihasilkan dari metode semiempiris AM1 dengan deskriptor, dihitung dengan metode analisis regresi linear dengan menggunakan perangkat lunak SPSS 17,00 dengan metode enter. Selanjutnya dari 7 variabel bebas yang tersedia dibuat variasi variabel bebas, sehingga akan didapatkan beberapa bentuk alternatif model persamaan. Untuk setiap model persamaan alternatif didapat beberapa parameter

statistik seperti R, R^2 , SD, dan F. Dari semua bentuk persamaan dipilih beberapa persamaan yang dianggap baik berdasarkan nilai parameter statistik. Persamaan yang diperoleh digunakan untuk menghitung masing-masing nilai BDE, PA, dan ETE tanpa menggunakan nilai entalpi pembentukan (ΔH_f).

Untuk mengetahui kualitas dan kemampuan memprediksi dari setiap model persamaan, maka dihitung harga PRESS-nya.

Nilai PRESS didapatkan dari persamaan :

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

Persamaan yang mempunyai nilai PRESS terkecil dipilih sebagai persamaan yang terbaik untuk memprediksi nilai BDE, PA dan ETE menurut metode HKSA. Selanjutnya dilakukan uji statistik antara nilai BDE, PA, dan ETE prediksi yang dihitung berdasarkan persamaan model dengan nilai BDE, PA dan ETE berdasarkan nilai ΔH_f .

III. Hasil dan Pembahasan

Analisis multilinear dilakukan untuk mengetahui hubungan linear antara nilai BDE, PA, dan ETE dengan parameter-parameter struktural. Analisis multilinear ini melibatkan dua variabel yaitu variabel terikat dan variabel bebas. Variabel terikat berupa nilai BDE, PA dan ETE berdasarkan nilai ΔH_f dari molekul dan variabel bebas berupa deskriptor-deskriptor struktur elektronik. Deskriptor tersebut berupa muatan atom C yang berikatan dengan -OH (q_C), muatan O pada -OH (q_O), jarak antar atom C-O (r_{CO}), jarak antar atom O-H (r_{OH}), serta E_{HOMO} , dan E_{LUMO} .

3.1. Penentuan Parameter Struktural dan Nilai BDE

Dari penelitian ini didapatkan korelasi antara nilai q_O dan r_{OH} pada umumnya berbanding lurus dengan nilai $BDE_{(\Delta H_f)}$. Adanya gugus penolak elektron dapat menurunkan nilai $BDE_{(\Delta H_f)}$, sedangkan dengan adanya gugus penarik elektron dapat meningkatkan nilai $BDE_{(\Delta H_f)}$. Pada senyawa morin dengan penambahan gugus penolak atau gugus penarik elektron yang

mempunyai nilai $BDE_{(\Delta H_f)}$ terendah pada posisi 3. Akan tetapi pada senyawa morin dengan substituen NH_2 dengan nilai $BDE_{(\Delta H_f)}$ terendah pada posisi radikal 3, hal tersebut terjadi karena nilai r_{OH} , E_{LUMO} , E_{HOMO} , dan ΔE berbanding terbalik dengan nilai $BDE_{(\Delta H_f)}$.

Dari gugus tersubstitusi dapat dilihat bahwa senyawa dengan penambahan gugus penolak elektron (NH_2) merupakan substituen yang membentuk radikal relatif stabil pada senyawa morin pada posisi radikal 3 sebesar $-294,18477$ kcal/mol.

3.2. Penentuan parameter struktural dan nilai PA

Dari penelitian ini didapatkan korelasi antara nilai q_C , q_O , r_{CO} , dan r_{OH} berbanding lurus terhadap nilai $PA_{(\Delta H_f)}$, sedangkan korelasi antara E_{LUMO} , E_{HOMO} , dan ΔE berbanding terbalik terhadap nilai $PA_{(\Delta H_f)}$. Menurut beberapa literatur, pengaruh adanya gugus penolak elektron dapat menaikkan nilai $PA_{(\Delta H_f)}$, sedangkan dengan adanya gugus penarik elektron dapat menurunkan nilai $PA_{(\Delta H_f)}$.

Umumnya pada senyawa morin dengan penambahan gugus penolak atau gugus penarik elektron yang mempunyai nilai $PA_{(\Delta H_f)}$ tertinggi pada posisi radikal 3.

Adapun senyawa morin dengan substituen NH_2 korelasi antara nilai q_O dan ΔE berbanding terbalik terhadap nilai $PA_{(\Delta H_f)}$, sedangkan nilai r_{CO} tidak memberikan kontribusi nilai yang berpengaruh. Pada substituen ini yang memiliki nilai $PA_{(\Delta H_f)}$ tertinggi terdapat pada posisi radikal 3. Begitu juga terhadap senyawa morin dengan substituen gugus penarik elektron CH_3 , OCH_3 , NO_2 dan Cl . Pada morin dengan substituen CH_3 kontribusi antara r_{OH} , ΔE , dan q_O memberikan korelasi berbanding terbalik terhadap nilai $PA_{(\Delta H_f)}$ dengan nilai $PA_{(\Delta H_f)}$ tertinggi berada pada posisi 7. Untuk morin dengan substituen OCH_3 kontribusi antara E_{HOMO} dan ΔE juga memberikan korelasi yang berbanding terbalik terhadap nilai $PA_{(\Delta H_f)}$ dengan nilai $PA_{(\Delta H_f)}$ tertinggi berada pada posisi 5. Pada senyawa morin dengan substituen NO_2 kontribusi antara q_O dan r_{OH} memberikan korelasi yang berbanding terbalik terhadap nilai $PA_{(\Delta H_f)}$, dengan nilai $PA_{(\Delta H_f)}$ tertinggi berada pada posisi radikal 4'. Serta pada senyawa morin dengan substituen Cl

kontribusi antara q_C dan r_{CO} memberikan korelasi yang berbanding terbalik terhadap nilai $PA_{(\Delta H_f)}$, dan untuk nilai $PA_{(\Delta H_f)}$ tertinggi berada pada posisi radikal 5.

Secara umum dapat terlihat bahwa kebanyakan dari senyawa morin tersubstitusi membentuk radikal lebih relatif stabil pada posisi radikal 3. Akan tetapi nilai PA tertinggi dimiliki oleh substituen NO_2 pada posisi radikal 4' dengan nilainya sebesar $22,19052$ kcal/mol.

3.3. Penentuan parameter struktural dan nilai ETE secara radikal

Dari penelitian ini dapat dilihat bahwa kontribusi nilai q_C , r_{CO} , E_{LUMO} , E_{HOMO} dan ΔE dapat memberikan korelasi yang berbanding terbalik dengan nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$, sedangkan kontribusi nilai q_O , dan r_{CO} memberikan korelasi yang berbanding lurus terhadap nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$.

Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa dengan adanya gugus penolak elektron dapat menurunkan nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$, sedangkan dengan adanya gugus penarik elektron dapat menaikkan nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$. Pada umumnya senyawa morin baik senyawa morin dasar maupun senyawa morin dengan penambahan gugus penolak atau gugus penarik elektron yang mempunyai nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$ tertinggi terdapat pada senyawa dengan posisi radikal 7 dan terendah terdapat pada senyawa dengan posisi radikal 3.

Akan tetapi pada senyawa morin dengan substituen NH_2 dengan nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$ yang tertinggi terdapat pada posisi radikal 2' dan terendahnya terdapat pada posisi radikal 3. Untuk senyawa morin dengan substituen OCH_3 dengan nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$ yang tertinggi terdapat pada posisi radikal 7 dan terendah terdapat pada radikal 5 hal tersebut terjadi karena kontribusi E_{LUMO} , r_{OH} , dan ΔE berbanding terbalik terhadap nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa senyawa morin tersubstitusi gugus penolak elektron dapat menghasilkan senyawa radikal yang relatif stabil yang ditandai dengan nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$ yang paling kecil. Radikal yang paling stabil yaitu pada posisi 3 dengan substituen NH_2 dengan nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$ sebesar $53,94108$ kcal/mol.

3.4 Penentuan parameter struktural dan nilai ETE secara anion

Dari penelitian didapatkan kontribusi nilai q_O dan E_{LUMO} dapat memberikan korelasi yang berbanding lurus dengan nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$, sedangkan kontribusi nilai r_{CO} , E_{HOMO} dan ΔE memberikan korelasi yang berbanding terbalik terhadap nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$. Dapat disimpulkan bahwa dengan adanya gugus penolak elektron dapat menurunkan nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$, sedangkan dengan adanya gugus penarik elektron dapat menaikkan nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$. Pada umumnya senyawa morin baik senyawa morin dasar maupun senyawa morin dengan penambahan gugus penolak atau gugus penarik elektron yang mempunyai nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$ tertinggi terdapat pada senyawa dengan posisi radikal 3 dan terendah terdapat pada senyawa dengan posisi radikal 7.

Dari penelitian dapat disimpulkan bahwa senyawa morin tersubstitusi gugus penolak elektron dapat menghasilkan senyawa radikal yang relatif stabil yang ditandai dengan nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$ yang paling kecil. Radikal yang paling stabil yaitu pada posisi 7 dengan substituen NO_2 dengan nilai $ETE_{(\Delta H_f)}$ sebesar -38,85548 kcal/mol.

3.5 Analisis Regresi Multilinear

Untuk menentukan persamaan regresi HKSA terbaik, dibuat beberapa model persamaan terpilih untuk melihat kemungkinan apakah dengan menggunakan variabel bebas seminimal mungkin kita sudah dapat menentukan persamaan regresi terbaik, sehingga perlu dilihat parameter-parameter statistik untuk setiap model persamaan. Parameter-parameter statistik tersebut berupa R, R^2 , AR^2 , F dan SD.

Parameter statistik R^2 yang nilainya $>0,800$ atau dapat dikatakan mendekati 1,000 tidak menjamin suatu persamaan tersebut merupakan persamaan regresi yang terbaik, hal ini dikarenakan nilai SD untuk semua model persamaan tidak memiliki perbedaan yang jauh sehingga sangat sulit untuk menentukan persamaan terbaik hanya dengan melihat nilai R^2 saja.

Setelah uji PRESS dilakukan, dapat diketahui persamaan regresi terbaik terdapat pada model persamaan terpilih dengan nilai PRESS terkecil. Untuk penentuan nilai $BDE_{(prediksi)}$ nilai PRESS terkecil didapatkan pada model persamaan 1 dengan tujuh variabel bebas yang terlibat

dengan nilai sebesar 4,899429 Untuk penentuan nilai $PA_{(prediksi)}$ nilai PRESS terkecil didapatkan pada model persamaan 1 dengan tujuh variabel bebas yang terlibat dengan nilai sebesar 133,785600. Serta untuk penentuan nilai $ETE_{(prediksi)}$ radikal nilai PRESS terkecil didapatkan pada model persamaan 1 dengan 7 variabel bebas yang terlibat dengan nilai sebesar 17,776822 dan $ETE_{(prediksi)}$ anion nilai PRESS terkecil didapatkan pada model persamaan 1 dengan 7 variabel yang terlibat dengan nilai sebesar 66,765114.

Tabel 1. persamaan Regresi Terbaik untuk Penentuan $BDE_{(prediksi)}$, $PA_{(prediksi)}$, $ETE_{(prediksi)}$ radikal, dan $ETE_{(prediksi)}$ anion

Parameter/ Penentuan	R	R^2	SD	F	PRESS
$BDE_{(prediksi)}$	0,914	0,835	5,05418192	19,536	4,899428571
$PA_{(prediksi)}$	0,812	0,659	16,3116552	7,452	133,7856000
$ETE_{(prediksi)}$ radikal	0,914	0,836	9,66125617	19,674	17,77682221
$ETE_{(prediksi)}$ anion	0,620	0,384	6,55061208	2,408	66,76511430

Dari hasil analisis regresi multilinear yang dilakukan antara variabel terikat dengan variabel bebas, maka diperoleh model persamaan terpilih (persamaan HKSA).

Berikut persamaan HKSA yang didapat :

1. Model persamaan untuk penentuan nilai Nilai $BDE_{(prediksi)}$

$$BDE = -275,773 + 160,723q_C + 162,238q_O + 23,242r_{CO} - 5,052E_{LUMO} + 2,002E_{HOMO} + 0,521\Delta E - 33,690r_{OH}$$

$$(n = 35 ; R^2 = 0,835 ; SD = 5,05418192)$$

2. Model persamaan untuk penentuan nilai Nilai $PA_{(prediksi)}$

$$PA = -2964,366 + 199,152q_C + 930,073q_O + 3471,031r_{CO} + 8,439E_{LUMO} - 28,575E_{HOMO} - 51,533\Delta E - 918,533r_{OH}$$

$$(n = 35 ; R^2 = 0,659 ; SD = 16,31165519)$$

3. Model persamaan untuk penentuan nilai Nilai $ETE_{(prediksi)}$ radikal

$$ETE = 275,353 + 278,061q_C + 267,831q_O + 102,501r_{CO} - 11,821E_{LUMO} - 14,440E_{HOMO} - 17,289\Delta E - 335,511r_{OH}$$

$$(n = 35 ; R^2 = 0,836 ; SD = 9,66125617)$$

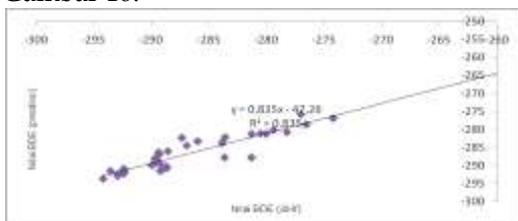
4. Model persamaan untuk penentuan nilai Nilai ETE_(prediksi) anion

$$\begin{aligned} \text{ETE} = & 619,572 - 16,889q_C - 144,738q_O - \\ & 814,176r_{\text{CO}} + 1,709E_{\text{LUMO}} - \\ & 14,238E_{\text{HOMO}} - 1,161\Delta E + \\ & 367,676r_{\text{OH}} \end{aligned}$$

(n = 35 ; R² = 0,384 ; SD = 6,55061208)

Bila diamati dari harga R² dari ketiga persamaan tersebut yaitu >0,800 yang hampir mendekati satu, yang menunjukkan hubungan yang sangat kuat antara parameter struktural dengan nilai BDE_(prediksi) dan ETE_(prediksi) radikal. Pada persamaan PA_(prediksi) memiliki hubungan yang kuat antara parameter struktural karena harga R² 0,60-0,80 dan ETE_(prediksi) anion memiliki hubungan yang relatif kurang baik antara parameter struktural karena memiliki nilai R² <0,400. Pada persamaan tersebut merupakan nilai R² untuk model hubungan yang bersifat ideal, sehingga parameter ini sudah memenuhi kaidah HKSA secara umum. Nilai standar deviasi (SD) yang diperoleh merupakan nilai SD paling kecil diantara model persamaan yang lainnya, sehingga dapat dinyatakan bahwa penyimpangan data tersebut relatif kecil.

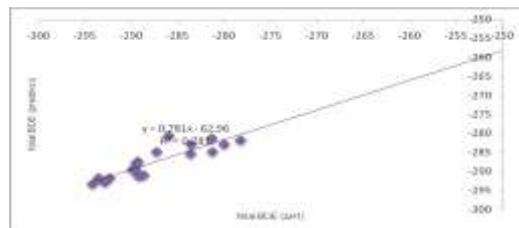
Untuk memastikan persamaan HKSA terpilih dilakukan uji terhadap data eksperimen (nilai BDE_(ΔHf), PA_(ΔHf), ETE_(ΔHf) radikal dan ETE_(ΔHf) anion) dengan cara membuat kurva persamaan regresi linear dari data eksperimen (nilai BDE_(ΔHf), PA_(ΔHf), dan ETE_(ΔHf)) dan data prediksi dapat dilihat pada Lampiran 11 sampai Lampiran 14 dan hubungan linearnya dapat dilihat pada Gambar 7 sampai Gambar 10.



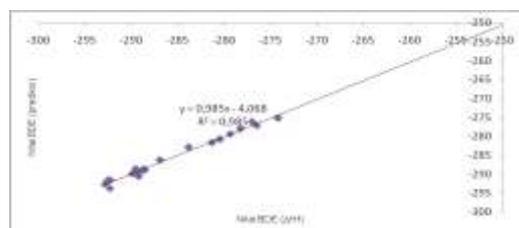
Gambar 7. Grafik hubungan nilai BDE_(ΔHf) dengan nilai BDE_(prediksi) senyawa morin beserta substituen

Bila dipisahkan antara adanya gugus penolak (CH₃, OCH₃, NH₂) dan gugus penarik (CN, NO₂, Cl) pada nilai BDE,

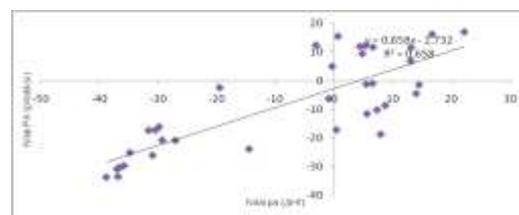
maka korelasinya dapat dilihat pada gambar 4.6.a dan gambar 4.6.b



Gambar 7.a Grafik hubungan nilai BDE_(ΔHf) dengan nilai BDE_(prediksi) senyawa morin beserta substituen penolak (CH₃, OCH₃, NH₂)

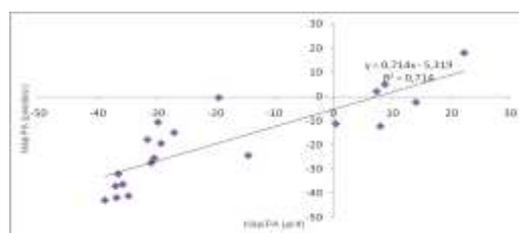


Gambar 7.b Grafik hubungan nilai BDE_(ΔHf) dengan nilai BDE_(prediksi) senyawa morin beserta substituen penarik (CN, NO₂, Cl)



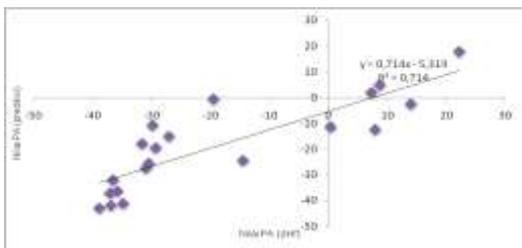
Gambar 8. Grafik hubungan nilai PA_(ΔHf) dengan nilai PA_(prediksi) senyawa morin beserta substituen

Bila dipisahkan antara adanya gugus penolak (CH₃, OCH₃, NH₂) dan gugus penarik (CN, NO₂, Cl) pada nilai PA, maka korelasinya dapat dilihat pada gambar 4.7.a dan gambar 4.7.b

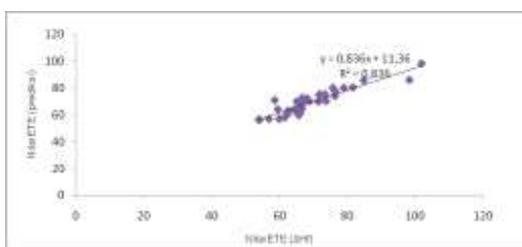


Gambar 8.a Grafik hubungan nilai PA_(ΔHf) dengan nilai PA_(prediksi) senyawa morin beserta

subtituen penolak (CH_3 , OCH_3 , NH_2)

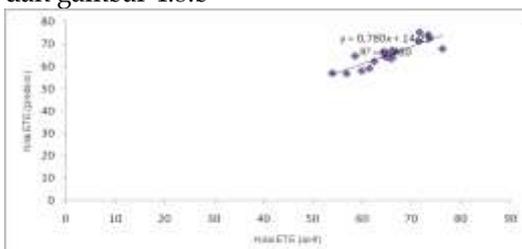


Gambar 8.b Grafik hubungan nilai $\text{PA}_{(\Delta\text{Hf})}$ dengan nilai $\text{PA}_{(\text{prediksi})}$ senyawa morin beserta subtituen penarik (CN , NO_2 , Cl)

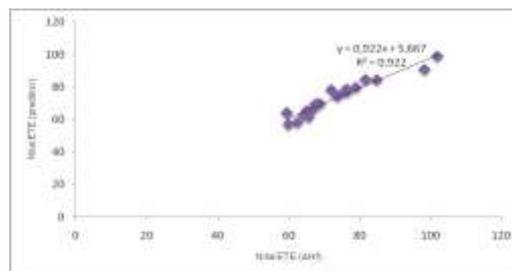


Gambar 9. Grafik hubungan nilai $\text{ETE}_{(\Delta\text{Hf})}$ dengan nilai $\text{ETE}_{(\text{prediksi})}$ radikal senyawa morin beserta subtituen

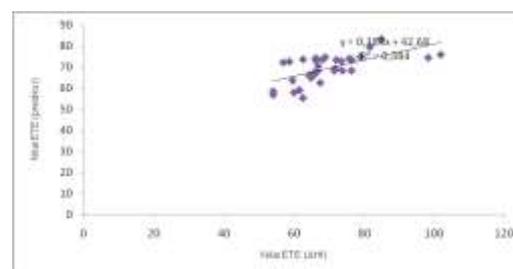
Bila dipisahkan antara adanya gugus penolak (CH_3 , OCH_3 , NH_2) dan gugus penarik (CN , NO_2 , Cl) pada nilai ETE, maka korelasinya dapat dilihat pada gambar 4.8.a dan gambar 4.8.b



Gambar 9.a Grafik hubungan nilai $\text{ETE}_{(\Delta\text{Hf})}$ dengan nilai $\text{ETE}_{(\text{prediksi})}$ senyawa morin beserta subtituen penolak (CH_3 , OCH_3 , NH_2)



Gambar 9.b Grafik hubungan nilai $\text{ETE}_{(\Delta\text{Hf})}$ dengan nilai $\text{ETE}_{(\text{prediksi})}$ senyawa morin beserta subtituen penarik (CN , NO_2 , Cl)



Gambar 10. Grafik hubungan nilai $\text{ETE}_{(\Delta\text{Hf})}$ dengan nilai $\text{ETE}_{(\text{prediksi})}$ anion senyawa morin beserta subtituen

Dari keempat grafik diatas diketahui bahwa analisis regresi linear untuk penentuan nilai $\text{BDE}_{(\text{prediksi})}$ didapatkan nilai $y = 0,835x + 47,26$ dan $R^2 = 0,835$, untuk nilai $\text{PA}_{(\text{prediksi})}$ didapatkan nilai $y = 0,658x + 2,732$ dan $R^2 = 0,658$, untuk penentuan nilai $\text{ETE}_{(\text{prediksi})}$ radikal didapatkan nilai $y = 0,836x + 11,36$ dan $R^2 = 0,836$, dan $\text{ETE}_{(\text{prediksi})}$ anion didapatkan $y = 0,384x + 42,68$ dan $R^2 = 0,384$. Berdasarkan keempat persamaan ini dari nilai R^2 nya maka dapat diketahui bahwa penggunaan metoda HKSA untuk BDE dengan $R^2 = 0,835$ dan ETE radikal dengan $R^2 = 0,836$ relatif baik, sedangkan untuk PA dengan $R^2 = 0,659$ dan ETE anion dengan $R^2 = 0,384$ relatif kurang baik.

IV. Kesimpulan

1. Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa pada senyawa morin gugus yang paling mudah membentuk radikal dan radikal yang stabil terdapat pada posisi radikal 3. Diantara subtituen yang tersedia, untuk nilai BDE subtituen yang terbaik yaitu NH_2 ditandai dengan nilai yang paling rendah yaitu sebesar $-294,18477$ kcal/mol. Untuk nilai PA

substituen yang terbaik yaitu substituen NO₂ ditandai dengan nilai yang paling tinggi yaitu sebesar 22,19052 kcal/mol. Dan untuk nilai ETE radikal substituen yang paling baik yaitu substituen NH₂ ditandai dengan nilai ETE yang paling rendah yaitu 53,94108 kcal/mol.

2. Secara umum dengan adanya substituen gugus penolak (CH₃, OCH₃ dan NH₂) akan menurunkan nilai BDE dan ETE, akan tetapi menaikkan nilai PA. serta dengan adanya substituen gugus penarik (CN, NO₂ dan Cl) akan menaikkan nilai BDE dan ETE, akan tetapi menurunkan nilai PA.

3. Dari beberapa analisis yang dilakukan, baik analisis parameter statistik untuk persamaan regresi multilinear antara nilai BDE_(ΔHf) dengan parameter struktural maupun analisis regresi linear antar nilai BDE_(ΔHf) dengan nilai BDE_(prediksi), serta untuk nilai PA dan ETE didapatkan bahwa untuk persamaan HKSA untuk senyawa morin beserta substituen gugus penolak atau penarik elektron dengan menggunakan metode semiempiris AM1 relatif baik.

Sedangkan saran untuk penelitian selanjutnya yaitu sebagai berikut :

1. Untuk peneliti selanjutnya disarankan untuk dapat melihat korelasi nilai eksperimen dengan prediksi dengan menggunakan deskriptor yang lainnya serta dapat melanjutkan menentukan nilai aktivitas antioksidan dari senyawa morin dengan adanya substituen penolak atau penarik ini atau dapat menciptakan sendiri senyawa morin beserta derivat-derivatnya yang belum ketahui nilai eksperimennya.

2. Serta disarankan untuk melakukan uji laboratorium dari hasil yang didapatkan sehingga diperoleh data eksperimennya langsung untuk kevalidan data.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada analis Lab. Komputasi Jurusan Kimia FMIPA Unand

Referensi

1. Abdi, R., **2010**, Flavonoid Struktur, Sifat Antioksidatif, dan Peranannya dalam Sistem Biologis, *Jurusan*

Teknologi Pertanian, Politeknik Negri Pontianak, (2), 196-202.

2. Zeng, L.H., **1997**, Comparative Protection Against Oxyradicals by Three Flavonoids on Cultured Endothelial Cells, *Journal Biochem*, 75(6), 717-720.
3. Zeng, L.H., **1994**, Morin Hydrate Protects Cultured Rat Glomerular Mesangial Cells Against Oxyradical Damage, *Journal Biochem*, 55(18), 351-357.
4. Adam, V., Ján, R., Vladimír, L., Lenka, R., Erik, K., **2011**, DFT/B3LYP Study of the Enthalpies of Homolytic and Heterolytic O-H Bond Dissociation in Sterically Hindered Phenols, *Institute of Physical Chemistry and Chemical Physics, Slovak University of Technology*, 55 - 71.
5. Islami, A., Nurbayti, S., Suwandari, **2013**, Pembuatan Gliserol Dengan Reaksi Hidrolisis Minyak Goreng Bekas, *Jurnal Chem. Prog. Prodi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Syarif Hidayatullah Jakarta*, Vol 6(1), 19-25.
6. Prahalathan, P., Kumar, S., Raja, B., **2012**, Effect of Morin, a Flavonoid Against DOCA-salt Hypertensive Rats: a Dose Dependent Study, *Department of Biochemistry and Biotechnology, Faculty of Science Annamalai University, India*, 443-448.

APLIKASI ZEOLIT NaX YANG DISINTESIS DARI ABU TERBANG PLTU OMBILIN UNTUK PENYERAPAN GAS CO₂

Fajri^a, Upita Septiani^b, Roza Adriany^c

^{a,b}Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas
^cPPPTMG (Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas) "Lemigas"

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

Abstract

Synthesis of zeolite from Ombilin coal fly ash through alkaline hydrothermal at 60°C by using sea water method has been carried out. Fourier Transform Infra Red (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis that NaX zeolite obtained, but for X - Ray Diffraction (XRD) analysis was produced sodalite (Na₈(Al₆Si₆O₂₄)Cl₂), a host molecule for the simple NaX zeolite. NaX zeolite was application for CO₂ gases adsorption compared with nature zeolite, which has molecular sieve 1,0 nm, and natural zeolite impregnating with methyl diethanol amine (MDEA) and piperazin mixed. In continue adsorption system test, result NaX zeolite has greatest adsorption power about 2,05 mmol CO₂/g adsorbent. Compared to nature zeolite (mordenite and klinoptilolite type), molecular sieve 1,0 nm and nature zeolite were impregnated with MDEA-piperazin has adsorption power 0,1; 0,17 dan 0,48 mmol CO₂/g adsorbent. The differences of adsorption was affected by base behavior, Si/Al ratio, surface area, pore volume, and pore diameter.

Keyword: Fly ash, NaX zeolite, adsorption, continue adsorption system test

I. Pendahuluan

Abu terbang adalah bubuk halus dan ringan bagian dari abu bakar yang diambil dari campuran gas tungku pembakaran yang menggunakan bahan bakar batubara pada pusat pembangkit listrik tenaga uap. Abu terbang secara umum berkomposisi kimia oksida-oksida anorganik dengan komposisi terbesar adalah berupa SiO₂ (51,8%), Al₂O₃ (26,85%) dan Fe₂O₃ (5,08%), Silika dan alumina adalah oksida yang mempunyai struktur berongga, maka sangat mungkin abu layang digunakan sebagai bahan dasar pembuatan zeolit.¹

Zeolit adalah mineral kristal alumina silika tetrahidrat berpori yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi, terbentuk oleh tetrahedral [SiO₄]⁴⁻ dan [AlO₄]⁵⁻ yang saling terhubung oleh atom-atom oksigen sedemikian rupa, sehingga membentuk kerangka tiga dimensi terbuka yang

mengandung kanal-kanal dan rongga-rongga, yang didalamnya terisi oleh ion-ion logam, biasanya adalah logam-logam alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas, karena strukturnya tersebut zeolit dapat digunakan sebagai penukar ion, adsorben, katalis, pemurnian minyak dan gas, penyerapan gas dari alam, penyerapan radio isotop, dan lain-lain.²

Zeolit dapat diklasifikasikan mejadi dua yaitu zeolit alam dan zeolit sintetik. Zeolit alam terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batu-batuan yang mengalami berbagai macam perubahan di alam. sedangkan zeolit sintetik merupakan mineral yang mempunyai sifat fisik dan kimia yang sama dengan zeolit alam, zeolit ini dibuat dari bahan lain dengan proses sintesis. Akan tetapi zeolit alam jarang sekali digunakan karena memiliki beberapa kelemahan, di antaranya mengandung

banyak pengotor seperti Na, K, Ca, Mg dan Fe serta kristalinitasnya kurang baik.³

Pada beberapa dekade terakhir zeolit sintetis lebih cenderung disintesa dari limbah dan material murah dengan metoda-metoda yang mutakhir. Contohnya abu terbang yang merupakan sumber silika dan alumina alternatif yang potensial untuk mesintesis zeolit

Gas alam adalah campuran hidrokarbon ringan yang terbentuk secara alam yang bercampur dengan beberapa senyawa non hidrokarbon. Etana (C_2H_6), propana (C_3H_8), karbon dioksida (CO_2), dan metana (CH_4) merupakan gas yang banyak dihasilkan di alam. Gas-gas alam ini banyak dimanfaatkan sebagai bahan bakar dalam bidang Industri seperti halnya metana. Akan tetapi keberadaan gas CO_2 pada gas alam dapat menurunkan nilai panas serta mengganggu proses penyimpanan gas-gas yang digunakan sebagai bahan bakar, sehingga gas ini cenderung untuk dihilangkan. Salah satu cara untuk menghilangkan gas tersebut adalah dengan menggunakan adsorben. Adsorben adalah material yang dapat mengadsorpsi gas berdasarkan karakteristik porinya. Penggunaan material berpori seperti zeolit kaolin, sepiolit, dan silika sebagai penyerap gas telah banyak dilakukan.⁴

Cosoli *et al.* (2008) menggunakan zeolit jenis faujasit, NaX dan NaY sebagai adsorben untuk menghilangkan H_2S dalam biogas. Zeolit yang telah dipanaskan dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan (Khairinal, 2000). Menurut (Weitkamp dan Puppe, 1999), zeolit memiliki kemampuan untuk meningkatkan konsentrasi oksigen terutama jenis mordenit. Struktur zeolit juga dapat melakukan adsorpsi dan absorpsi terhadap senyawa H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2S dengan kemampuan penyerapan zeolit terhadap gas-gas tersebut sampai 25 % (Sutarti dan Rachmawati, 1994). Wahono (2008) membuktikan bahwa zeolit memiliki kemampuan untuk meningkatkan kemurnian biogas karena mampu menyerap semua gas pengotor utama yaitu uap air, CO_2 dan H_2S , namun tidak

menyerap gas utama yang ingin dimurnikan yaitu CH_4 .⁵⁻⁹

Fatiha dkk (2013) menghasilkan Zeolit NaX dari abu terbang batubara PLTU Ombilin dengan metoda alkali hidrotermal menggunakan air laut dan air destilasi sebagai pelarut dengan variasi temperatur proses. Zeolit kualitas dan kuantitas terbaik didapat pada temperatur $60^{\circ}C$ dengan pelarut air laut. Berdasarkan hal ini dilakukan sintesis ulang dan penelitian lanjutan akan kemampuan adsorpsi dari zeolit NaX yang dihasilkan.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan diantaranya abu terbang batubara pembangkit listrik Ombilin, air laut Pantai padang, zeolit alam daerah Bayah Sukabumi, Natrium Hidroksida (NaOH) teknis, Asam Klorida (HCl) 5M, glass wool, gas CO_2 , *molecular sieve* 1,0 nm, zeolit impregnasi MDEA-piperazin dan akuades

Peralatan yang digunakan diantaranya adalah beberapa peralatan gelas, ayakan, lumpang, timbangan, *furnace*, oven, *sentrifuge*, *autoclave*, XRD PANalytical tipe X'Pert Pro, SEM JOEL tipe JSM-6390LA, FT-IR tipe Perkin Elmer, BET tipe NOVA 1200e dan alat uji adsorpsi CO_2 sistem kontinyu

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Pelakuan untuk Air laut

Air laut yang digunakan diambil dari air laut Pantai padang. Air laut ini diambil dibagian tepi pantai, kemudian dilakukan penyaringan untuk memisahkan pengotor yang terdapat pada air tersebut. Setelah dilakukan penyaringan, air laut disimpan di dalam wadah tertutup.

2.2.2. Prosedur Sintesis Zeolit

Abu terbang batubara diambil dari sisa pembakaran batubara pada pembangkit listrik Ombilin. Sebelum digunakan sebagai bahan dasar sintesis zeolit, abu terbang dikarakterisasi terlebih dahulu dengan XRF (*X-ray fluorescence*) untuk mengetahui senyawa yang terkandung didalam abu terbang tersebut. Pada penelitian ini dilakukan beberapa tahapan yaitu peleburan abu terbang dengan padatan NaOH dan dilanjutkan dengan proses

alkali hidrotermal menggunakan pelarut berupa air laut.

Peleburan abu terbang dilakukan dengan cara mengambil sebanyak 10 gram abu terbang dan 12 gram NaOH dihaluskan menggunakan lumpang sampai halus. Bubuknya yang telah bercampur dipanaskan pada 550°C selama 1 jam kemudian hasilnya didinginkan dan digiling kembali. Bubuk yang didapatkan masing-masing ditambahkan dengan 43 ml air laut. Larutan diinkubasi selama 4 hari menggunakan *autoclave* kapasitas maksimal 50 ml pada suhu 60°C. Bagian padat yang dihasilkan dipisahkan menggunakan *sentrifuge*, kemudian dikeringkan 12 jam pada suhu 80°C setelah dicuci dengan air destilasi. Langkah ini dilakukan beberapa kali untuk menghasilkan zeolit sintesis dengan berat 150 g. Zeolit hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM, FT-IR, BET serta uji kapasitas adsorpsi

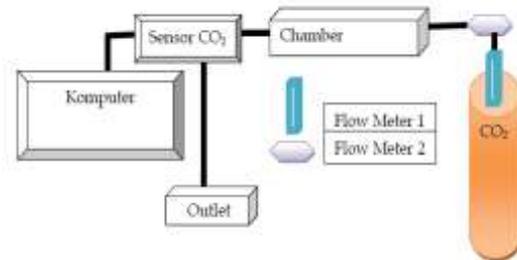
2.2.3 Aktivasi Zeolit Alam

Zeolit alam berasal dari daerah Bayah, Sukabumi dicuci menggunakan akuades. Setelah dikeringkan zeolit ini dipanaskan pada suhu 120°C selama 4 jam. Aktivasi Zeolit ini merupakan aktivasi kimia dengan penambahan HCl 5M selama 68 jam. Hasil aktivasi ini di *furnace* pada suhu 200°C selama 7 jam. Zeolit yang didapatkan dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM, BET serta uji kapasitas adsorpsi

2.2.4 Penentuan Kapasitas Adsorpsi CO₂

Sebanyak 30 gram sampel adsorben dimasukan ke tabung uji adsorpsi (*chamber*) dan diberi glass wool agar sampel tidak keluar dari tabung. Setelah tabung uji adsorpsi tertutup rapat dilakukan *vacum* selama 15 menit untuk mengeluarkan sisa-sisa gas yang terdapat dalam rangkaian alat. Setelah *vacum* dimatikan buka *velve* inlet dan alirkan gas CO₂ dengan konsentrasi 10,979 %. Dibuka sedikit aliran gas pada flow meter 1 (satuan L/menit) dan atur aliran gas pada flow meter 2 hingga 250 cc/menit (maksimal). Kemudian sensor yang telah terhubung ke komputer dihidupkan dan masuk ke menu software DAS 100 untuk melihat sisa gas yang terbaca pada sensor. Pengurangan gas awal dengan sisa gas yang terbaca pada

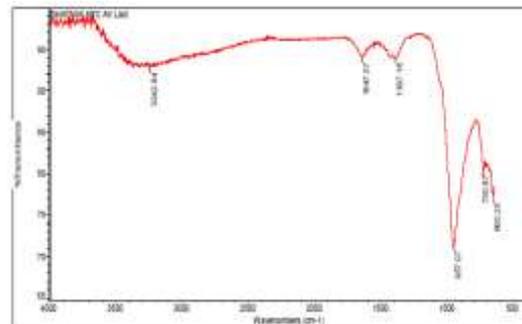
sensor merupakan gas yang terserap oleh adsorben. Proses penyerapan dilakukan hingga adsorben jenuh atau tidak mampu lagi melakukan penyerapan



Gambar 1. Skema kerja alat uji Adsorpsi sistem kontinyu.

III. Hasil dan Pembahasan

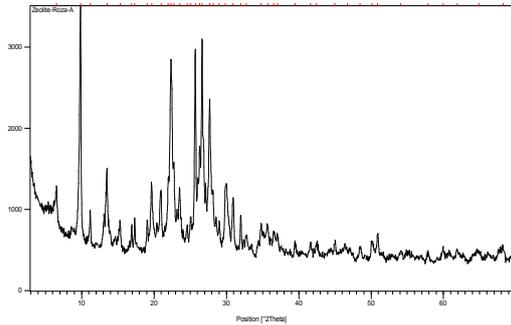
3.1. Analisis FT-IR Zeolit Hasil Sintesis



Gambar 2 Hasil Analisis FT-IR

Hasil FT-IR zeolit hasil sintesis memiliki pita serapan pada angka gelombang 3242,84 cm⁻¹ dan 1397,16 cm⁻¹ yang menyatakan adanya gugus hidroksil (-OH) *stretching* dan gugus hidroksil *bending*. Adanya gugus ini memungkinkan adanya kandungan air hidrat pada kristal tersebut. Pita serapan bilangan gelombang 1647,07 cm⁻¹ dan 957,07 cm⁻¹ merupakan angka gelombang vibrasi rentangan Si-O dan Al-O dalam SiO₄ atau AlO₄ tetrahedral. Adanya bilangan gelombang Al-O dan Si-O ini menggambarkan karakteristik pembentukan zeolit. Pembentukan zeolit NaX akan terlihat pada bilangan gelombang 650-750 cm⁻¹, akan tetapi zeolit NaX baik berada pada bilangan gelombang 746 cm⁻¹, 668 cm⁻¹, 690 cm⁻¹.¹⁰ Hasil FT-IR ini membuktikan bahwa zeolit NaX berhasil terbentuk pada bilangan gelombang 730,87 dan 660,25 cm⁻¹ dimana atom Al akan tersubstitusi dalam bentuk tetrahedral dari kerangka silika yaitu Si-O-Al.

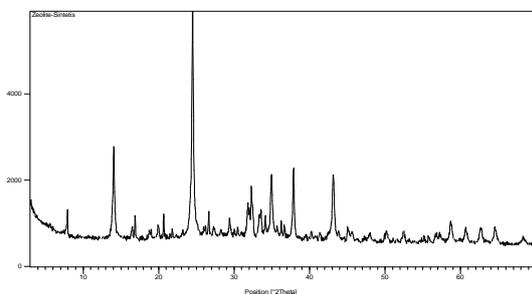
3.2. Analisis XRD



Gambar 3 Hasil Analisis XRD Zeolit Alam Bayah Sukabumi

Hasil XRD zeolit alam Bayah dibandingkan dengan standar ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) yang sesuai. Pada nilai $2\theta = 25,28; 27,20; 22,31$ adanya puncak-puncak spesifik dari mordenit dengan rumus kimia $(Ca,Na_2,K_2)Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$ sebesar 35%. Puncak tajam juga diperlihatkan pada nilai $2\theta = 9.89; 22,48; 22,36$ yang menandakan keberadaan klinoptilolit $(Na_3K_3(Al_6Si_{30}O_{27}) \cdot 24H_2O)$ sebanyak 45 % pada zeolit alam Bayah tersebut. Selain itu hasil XRD juga menunjukkan adanya sejumlah kecil kuarsa (SiO_2) dan kristobalit yang berada pada $2\theta = 26,61; 20,86; 50,15$ masing-masing sebanyak 15% dan 5%.

Analisis XRD juga dilakukan untuk zeolit yang disintesis dari abu terbang batubara Ombilin yang menunjukkan kesamaan puncak dengan sodalit $(Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2)$. puncak-puncak intensitas tertinggi ditunjukkan $2\theta = 14.0683, 24.5009, 31.8031, 33.5648, 34.9402, 37.8751, 43.1180$ sebesar 82%.

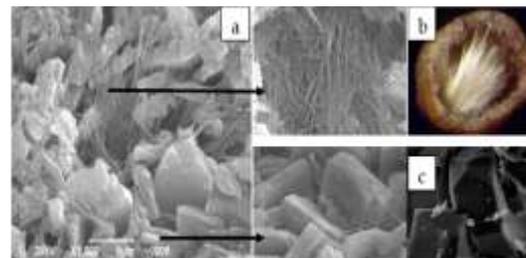


Gambar 4 Hasil Analisis XRD Zeolit Hasil Sintesis

Melalui hasil XRD Belviso C *et al.* (2009) berhasil menjelaskan terbentuknya zeolit tipe NaX yang disintesis dari abu terbang batubara dengan metoda hidrotermal pada

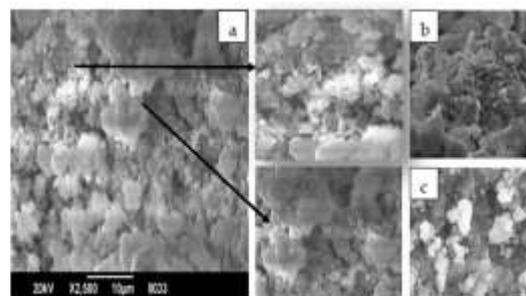
suhu $60^\circ C$. Ojha K *et al.* (2004) berhasil melakukan sintesis zeolit tipe NaX berbahakan abu terbang batubara dengan metoda yang sama pada suhu $90^\circ C$ selama 6 hari. Frans W *et al.* (2012) juga menghasilkan zeolit NaX dengan metoda hidrotermal dan metoda temperatur rendah dari abu terbang barubara.^{10,11 dan 12} Dari hasil perbandingan penelitian sebelumnya ini, besar kemungkinan zeolit hasil sintesis ini juga membentuk zeolit tipe NaX. Akan tetapi hasil XRD yang didasarkan pada perbandingan 2θ hanya memperlihatkan terbentuknya sodalit yang merupakan material tuan rumah (*host molecule*) untuk menciptakan susunan secara periodik sederhana dari berbagai jenis zeolit sintesis termasuk zeolit tipe NaY, NaA dan NaX. Identifikasi jenis zeolit tipe NaY, NaA dan NaX tidak dapat dilakukan karena tidak ditemukannya *database* mengenai 3 tipe zeolit tersebut.

3.3. Analisis SEM



Gambar 5 a. Foto SEM zeolit alam Bayah perbesaran 5000x, b. Foto SEM zeolit mordenit. Foto SEM zeolit klinoptilolit.¹³

Gambar SEM ini menunjukkan adanya 2 bentuk morfologi yang paling dominan yaitu menjarum dan lempeng persegi. Setelah dilakukan perbandingan bentuk permukaan zeolit ini, zeolit dengan bentuk permukaan seperti menjarum adalah jenis mordenit dan permukaan seperti lempeng persegi merupakan jenis klinoptilolit.

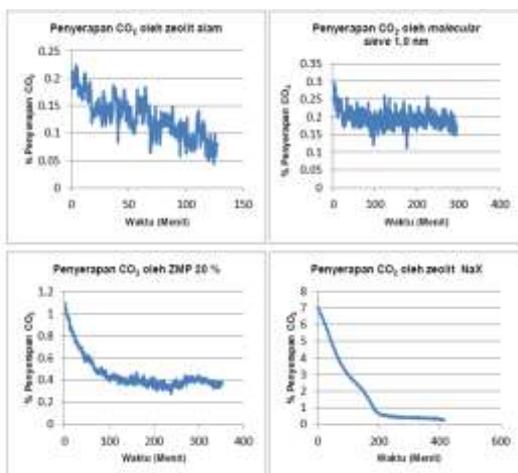


Gambar 5 a. Foto SEM zeolit hasil sintesis perbesaran 2500x, b. Foto SEM zeolit NaX,¹¹ c. Foto SEM zeolit NaX.¹²

Bentuk permukaan dari zeolit hasil sintesis dibandingkan dengan bentuk permukaan zeolit tipe NaX. Hasil analisis ini memperlihatkan adanya bentuk permukaan seperti jarum dan berbentuk bulatan. Hasil ini memiliki kesamaan dengan bentuk permukaan zeolit NaX. Dengan demikian analisis SEM zeolit hasil sintesis menyatakan pembentukan zeolit tipe NaX

3.4. Uji adsorpsi Sistem Kontinyu

Uji adsorpsi dilakukan untuk menentukan kapasitas penyerapan setiap adsorben terhadap CO₂. Alat uji adsorpsi sistem kontinyu merupakan alat uji adsorpsi yang melakukan pengaliran gas terus menerus terhadap adsorben. Dalam proses pengaliran gas ini, sebagian gas CO₂ yang melewati adsorben akan terserap sedangkan sisa gas yang tidak terserap akan diteruskan menuju sensor. Dalam rentang waktu 2 detik yang telah diatur sebelumnya, sensor akan terus membaca gas CO₂ yang tidak terserap oleh adsorben. Gas yang mengalir setiap detiknya pada suhu dan tekanan ruang sebesar 10,979 % dengan flow 200-250 cc/menit. Proses adsorpsi dihentikan sampai gas yang terbaca oleh sensor 10,979 %, dengan demikian gas yang masuk sama dengan gas keluar yang menandakan adsorben sudah jenuh



Gambar 6 Grafik Penyerapan Masing-masing Adsorben

Setiap grafik pada dasarnya menunjukkan pola yang sama dimana terjadinya penurunan penyerapan setiap pertambahan waktu. Setiap pertambahan waktu pori-pori adsorben akan terisi oleh gas CO₂ yang terus mengalir. Pori-pori yang sudah terisi tidak lagi mampu menyerap, sehingga gas CO₂ yang mengalir akan terus mencari pori yang belum terisi. Pori ini terus terisi seiring penambahan waktu sehingga adsorben akan jenuh dan tidak mampu lagi menyerap gas CO₂

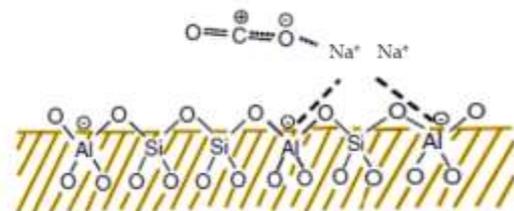
3.4.1 Pengaruh Sifat Basa terhadap Kapasitas Adsorpsi

Sifat basa zeolit disebabkan oleh adanya kation-kation dalam pori dimana kekuatan basa meningkat dengan meningkatnya sifat elektropositif kation yang dapat dibertukarkan. Penentuan banyaknya kation yang terikat digunakan analisis EDX.

Adsorben	Kation yang terikat				Kapasitas adsorpsi (mmol CO ₂ /g adsorben)
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
Zeolit Alam	0,21%	2,36%	0,96%	0,27%	0,100
Molecular sieve 1,0 nm	1,27%	0,12%	6,20%	1,45%	0,171
Zeolit NaX	26 %	-	-	-	2,045

Tabel 1 Kandungan Kation Masing-masing Adsorben

Keberadaan kation-kation pada zeolit merupakan suatu penyeimbang atas kurangnya muatan pada Al yang bermuatan negatif. Muatan Al yang negatif cenderung mengikat kation-kation bermuatan positif.



Gambar 7. Ikatan Zeolit dengan CO₂¹⁴

Kation Na⁺ pada gambar 7. merupakan kation penyeimbang yang dapat digantikan dengan kation-kation lain seperti Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, K⁺, dan Li⁺. Kation yang terikat secara Van Der Waals ini juga berfungsi sebagai pengikat CO₂ dalam proses

penyerapan, sehingga kation-kation ini disebut gugus aktif.¹⁴

Kekuatan basa dari golongan IA meningkat dengan urutan $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Sifat basa akan menurun jika kation logam IA diganti dengan kation logam IIA seperti Mg^{2+} dan Ca^{2+} .¹⁴ Pengaruh keberadaan kation-kation terlihat pada tabel 1, dimana zeolit NaX memiliki kandungan Na^+ sebanyak 26% yang berarti memiliki kekuatan basa paling besar diantara kation-kation lainnya. Sedangkan pada *molecular sieve* 1,0 nm memiliki kandungan Na^+ sebesar 1,27% dan lebih besar dibandingkan dengan zeolit alam. *Molecular sieve* 1,0 nm dan zeolit alam juga dipengaruhi oleh kation-kation lain seperti K^+ , Ca^{2+} , dan Mg^{2+} dengan jumlah yang kecil. Meskipun zeolit alam memiliki kandungan K^+ yang lebih besar dari *molecular sieve* 1,0 nm, tetapi keberadaan kation Na^+ , Mg^{2+} dan Ca^{2+} *molecular sieve* 1,0 nm yang lebih besar menyebabkan penyerapan *molecular sieve* 1,0 nm lebih besar dibandingkan zeolit alam.

3.4.2 Pengaruh Rasio Si/Al terhadap Kapasitas Adsorpsi

Zeolit memiliki rasio Si/Al yang dikategorikan pada silika rendah (< 2), sedang (2-5) dan tinggi (> 5). Menigkatnya rasio Si berarti menurunkan rasio Al yang terdapat pada zeolit, begitu juga sebaliknya.¹⁴

Adsorben	Rasio				Kapasitas adsorpsi (mmol CO ₂ /g adsorben)
	Si	Al	Si/Al	Kategori	
Zeolit Alam	29,97%	4,96%	6,02%	Silika Tinggi	0,100
Molecular sieve 1,0 nm	17,73%	10,60%	1,67%	Silika Rendah	0,171
Zeolit NaX	10,2%	9,4%	1,085%	Silika rendah	2,045

Tabel 2 Perbandingan Rasio Si/Al Masing-masing Adsorben

Zeolit NaX dan *molecular sieve* 1,0 berada pada kategori silika rendah, sedangkan zeolit alam berada pada kategori silika tinggi. Silika rendah memiliki kapasitas adsorpsi lebih besar dari pada silika tinggi, hal ini dikarenakan zeolit kategori silika rendah memiliki atom Al bermuatan negatif lebih banyak dibandingkan silika

tinggi sehingga, zeolit yang tergolong silika rendah memiliki kemampuan yang lebih besar untuk mengikat kation-kation sebagai penyeimbang.

3.4.2 Pengaruh Luas Permukaan, Volume Pori dan Diameter Pori terhadap Kapasitas Adsorpsi Pori-pori merupakan alasan utama zeolit untuk dijadikan adsorben dalam penyerapan gas CO₂. Kemampuan penyerapan masing-masing adsorben sangat dipengaruhi oleh besar atau kecilnya luas permukaan, volume pori dan diameter pori untuk berinteraksi dengan gas CO₂ agar dapat terserap.¹⁴

Jenis Adsorben	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori Rata-rata (Å)	Kapasitas adsorpsi (mmol CO ₂ /g adsorben)
Zeolit Alam	103,6	0,55	106,5	0,100
ZMP 20 %	2,95	0,02	264,1	0,484
Molecular Sieve 1,0 nm	413,9	0,227	7,000	0,171
Zeolit NaX	hasil tidak diperoleh			2,045

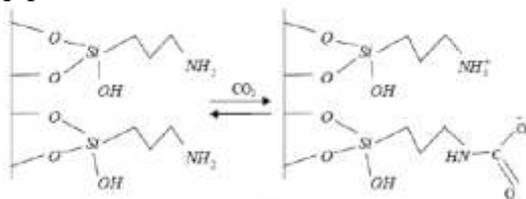
Tabel 3 Hasil Analisa BET

Zeolit alam memiliki konsentrasi penyerapan paling kecil yaitu 0,100 mmol CO₂/g adsorben selama 128,3 menit. Meskipun zeolit alam memiliki volume pori dan diameter pori yang cukup besar tetapi daya serapnya paling kecil, ini dikarenakan kecilnya luas permukaan serta zeolit alam hanya memiliki sedikit gugus aktif sehingga kemampuan mengikat gas CO₂ sangat kecil.

Molecular sieve 1,0 nm memiliki luas permukaannya yang paling besar tetapi penyerapannya hanya sebesar 0,171 mmol CO₂/g adsorben, ini tergolong kecil meskipun lebih besar dibandingkan zeolit alam. Kecilnya penyerapan ini dikarenakan *molecular sieve* 1,0 nm memiliki diameter pori paling kecil dibandingkan adsorben yang lain serta sedikitnya gugus aktif yang terlibat dalam proses penyerapan gas CO₂

Zennith dan Reni (2014) membuktikan bahwasanya zeolit alam yang diimpregnasi dengan MDEA-piperazin konsentrasi 20% mampu menyerap sekitar 20 kali lipat dibandingkan dengan MDEA (metil dietanol amin), 2 kali lipat dibandingkan dengan zeolit alam dan 13 kali lipat jika

dibandingkan dengan zeolit alam yang diimpregnasi dengan MDEA tanpa piperazin.¹⁵ Pengukuran adsorpsi zeolit impregnasi MDEA-piperazin dilakukan 2 kali untuk mendapatkan data yang akurat sehingga total penyerapan zeolit impregnasi MDEA-piperazin sebesar 0,484 mmol CO₂/g adsorben selama 358,3 menit. Zeolit impregnasi MDEA-piperazin 20% memiliki luas permukaan dan diameter pori yang cukup besar dengan volume pori yang paling kecil karena terisi oleh MDEA-piperazin.



Gambar 8. Ikatan Silika dengan Gugus Amina dan CO₂.¹⁶

MDEA-piperazin tidak menghalangi CO₂ untuk terserap melainkan akan membantu penyerapan yang membentuk ikatan antara CO₂ dan MDEA-piperazin seperti yang terlihat pada gambar 8. Dengan demikian penyerapan ini dilakukan oleh gugus-gugus aktif dari zeolit alam dan MDEA-piperazin yang terimpregnasi.¹⁶

Uji adsorpsi terhadap adsorben zeolit NaX juga dilakukan sebanyak 2 kali, dimana penyerapan totalnya paling besar yaitu 2,45 mmol CO₂/g adsorben dengan waktu jenuh 415,8 menit. Pengaruh luas permukaan, volume pori dan diameter pori tidak diperoleh karena kemampuan alat uji BET hanya mampu melakukan pengujian pada ukuran mesopori (20-500 Å), sedangkan zeolit NaX memiliki kemungkinan berada pada ukuran makropori (> 500 Å) yang menandakan besarnya penyerapan akibat besarnya pori atau zeolit NaX berada pada ukuran mikropori (< 20 Å) yang berarti memiliki pori yang kecil akibat terisi oleh banyaknya kation Na⁺ yang terikat sebagai kation penyeimbang.

IV. Kesimpulan

Zeolit NaX yang disintesis dari abu terbang batubara Ombilin dengan metoda alkali hidrotermal pada suhu 60°C menggunakan

pelarut air laut memiliki kemampuan dalam upaya penyerapan gas CO₂. Dari hasil uji adsorpsi sistem kontinyu zeolit NaX memiliki kapasitas penyerapan gas CO₂ sebesar 2,045 mmol CO₂/g adsorben. Zeolit NaX memiliki kapasitas adsorpsi paling tinggi dari adsorben pembanding seperti zeolit alam (jenis mordenit dan klinoptilolit), *molecular sieve* 1,0 nm dan zeolit alam impregnasi MDEA-piperazin yang masing-masing memiliki daya serap 0,1; 0,171 dan 0,484 mmol CO₂/g adsorben. Besarnya kapasitas penyerapan gas CO₂ oleh zeolit NaX dipengaruhi oleh sifat basa yang kuat, rasio Si/Al rendah, serta memiliki luas permukaan, volume pori dan diameter pori yang lebih besar. Selain adanya pori yang menyebabkan gas CO₂ terperangkap, pada zeolit NaX, zeolit alam dan *molecular sieve* 1,0 nm terdapat ion Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ yang mampu mengikat gas CO₂, sedangkan pada zeolit impregnasi MDEA-piperazin terjadi ikatan antara CO₂ dan MDEA dengan campuran piperazin.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada analis baik di Lab. Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA Unand maupun Lab. P3TMG Lemigas.

Referensi

1. Fatiha, W. Y., dan Septiani, U., Arief, S., **2013**, Sintesis Zeolit dari Fly Ash Batubara Ombilin pada Temperatur Rendah dengan Menggunakan Air Laut. Universitas Andalas.
2. Lestari, D. Y., **2010**, Kajian Modifikasi Dan Karakterisasi Zeolit Alam Dari Berbagai Negara, Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia 2010
3. D. Georgiev, B. Bogdanov, I. Markovska, Y. Hristov, **2012**, A Study On The Synthesis and Structure Of Zeolite NaX, Journal of Chemical Technology and Metallurgy
4. Kesuma, R. F., Sitorus, B., Adhitiyawarman, **2013**, Karakterisasi Pori Adsorben Berbahan Baku Kaolin Capkala dan Zeolit Dealuminasi, JKK, hal 19-23.
5. Cosoli, P., Ferrone, M., Pricl, S. and Fermeglia, M., **2008**, Hydrogen

- sulphide removal from biogas by zeolite adsorption Part I. GCMC molecular simulations, *Chemical Engineering Journal*, 145, pp 86-92.
6. Khairinal, Trisunaryanti, W., **2000**, Dealuminasi Zeolit Alam Wonosari dengan Perlakuan asam dan Proses Hidrotermal, Prosiding Seminar Nasional Kimia VIII. Yogyakarta.
 7. Weitkamp, J., L. Puppe., **1999**, Catalysis and Zeolites Fundamentals and Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Jerman.
 8. Sutarti, M., dan Rachmawati, **1994.**, Zeolit Tinjauan Literatur, Pusat Dokumentasi dan Informasi LIPI. Jakarta.
 9. Wahono, Krido, S., **2008**, Kajian: Pemanfaatan Zeolit Lokal Gunungkidul-Yogyakarta untuk Optimasi Sistem Biogas”, Prosdiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia 2008, ISSN 1410-5667, Teknik Kimia FTI - ITS Surabaya.
 10. Belvisio, C., Cavalcante, F., Lettino, A., Fiore, S., **2009**, Zeolite Synthesised from Fused Coal Fly Ash at Low Temperature Using Seawater for Crystallization. The University of Kentucky Center for Applied Energy Research and the American Coal Ash Association.
 11. Franus, W., **2012**, Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash *Pol. J. Environ. Stud. Vol. 21, No. 2 (2012)* pp 337-343
 12. Ojha, K., Pradhan, N. C., Samanta, A. N., **2004**, Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 27, No. 6, December 2004, pp 555-564.
 13. Zunbul. B., **2005**, AAS, XRD, SEM/EDS, And FTIR Studies Of The Effect Of Calcite And Magnesite On The Uptake Of Pb²⁺ And Zn²⁺ Ions By Natural Kaolinite And Clinoptilolite, School Of Engineering And Sciences Of İzmir Institute Of Technology.
 14. Bonenfant, D., Kharoune, M., Niquette, P., Mimeault, M., Hausler, R., **2008**, Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites, *Science and Technology Of Advancedmaterials*.
 15. Zennith T. F., Reni, A., **2014**, Pembuatan Adsorben Metil Dietanol Amin Mengandung Piperazin yang Terikat pada Zeolit untuk Penangkapan CO₂, Universitas Negri Jakarta.
 16. Sozana, K., **2009**, Synthesis and Modification Of Micro And Mesoporous Materials As CO₂ Adsorbents, Universiti Teknologi Malaysia

OPTIMASI PENENTUAN Fe(III), Co(II) DAN Cr(III) SECARA SIMULTAN DENGAN VOLTAMMETRI STRIPING ADSORPTIF (AdSV) MENGGUNAKAN KALKON SEBAGAI PENGOMPLEKS

Fanni Taurusia Afos, Hamzar Suyani, Deswati

Laboratorium Kimia Analitik, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: ni_fan@ymail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

The research of the determination of Fe(III), Co(II) and Cr(III) by adsorptive stripping voltammetry has been done. The aim of this research are to determine the optimum conditions of heavy metals Fe(III), Co(II) and Cr(III) simultaneously. This method is based on adsorptive accumulation of metal-calcon, Co(II)-calcon, and Cr(III)-calcon complexes onto hanging mercury drop electrode, followed by reduction of adsorbed element. The optimum measurement are: calcon concentration, pH solution, accumulation time and accumulation potential. Optimum conditions are concentration of calcon at 0,6 mM, pH 7 (buffer ammonia), potential accumulation at -0.4 V, and accumulation time at 60 seconds. Then, this optimum condition applied on three kind of water. They are brackish water from Teluk Kabung region, sea water from Bungus, and wells water from Cengkeh village, Padang. Data of relative standar deviation and recovery are 0.39 % and 95.07 % for Fe(III), 1.97 % and 99.12 % for Co(II), 1.95 % dan 92.85 % for Cr(III), respectively.

Keywords: *Iron, Cobalt, Chromium, Stripping Voltammetry, Calcon.*

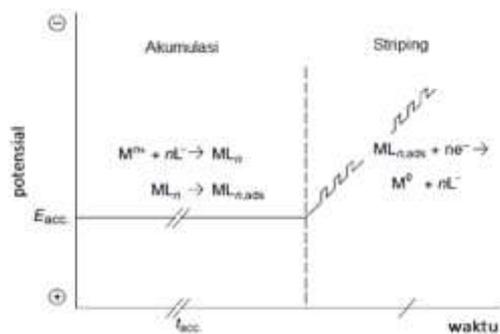
I. Pendahuluan

Logam dalam lingkungan mungkin berada dalam bentuk-bentuk yang berbeda seperti padat, cair, atau gas atau dalam bentuk lain sebagai unsur, senyawa anorganik dan organik. Redistribusi banyak logam beracun ke lingkungan yang disebabkan oleh peningkatan bertahap dalam kegiatan industri, yang berujung mempengaruhi kehidupan manusia. Di antara berbagai unsur-unsur beracun, logam berat seperti besi, kobal dan kromium yang sangat lazim di alam karena penggunaan industri mereka tinggi. Logam-logam ini jika berlebihan memiliki potensi bahaya bagi kehidupan manusia.¹ Kelarutan dari unsur-unsur logam dan logam berat dalam badan perairan dikontrol oleh derajat keasaman air, jenis, konsentrasi logam dan kelat serta keadaan komponen mineral teroksidasi dan sistem yang berlingkungan redoks.²

Logam-logam seperti besi, kobal dan kromium merupakan logam runtu di alam dimana kehadiran ion-ion logamnya sangat kecil di lingkungan. Oleh sebab itu, dibutuhkan suatu metode pengukuran ion logam yang dapat menentukan konsentrasi skala runtu tersebut.

Metode Voltametri dipilih sebagai alternatif metode karena memiliki banyak kelebihan seperti kadar garam yang tinggi dari air laut tidak mengganggu dalam analisis, memiliki sensitivitas tinggi, limit deteksi rendah pada skala $\mu\text{g/L}$, penggunaan mudah dan preparasi sampel yang mudah, analisis cepat, infra struktur yang murah.³ Disamping itu, dengan metode ini dimungkinkan mempelajari spesi kimia dari logam berat.⁴ Toksisitas logam berat ditentukan dari spesi kimianya.⁵

Voltametri Stripping merupakan metode analisis ion logam pada kisaran renik. Proses pertama yang terjadi pada stripping voltametri adalah deposisi pada potensial tetap, kemudian proses kedua yaitu pelarutan kembali dengan potensial yang berubah. Secara kuantitatif konsentrasi ion logam diketahui berdasarkan arus difusi pada tahap pelarutan.^{6,7}



Gambar 1. Langkah akumulasi dan stripping dalam pengukuran voltametri stripping adsorptif

Dengan menggunakan metode ini maka kita dapat mengetahui keberadaan ion logam Fe, Co dan Cr yang runtu keberadaannya di perairan dengan menentukan optimasi pengukuran berdasarkan metode AdSV ini. Oleh sebab itu dilakukan penelitian dengan Judul :

Optimasi Penentuan Fe(III), Co(II) Dan Cr(III) Secara Simultan Dengan Voltametri Stripping Adsorptif (AdSV) Menggunakan Kalkon Sebagai Pengompleks.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan Kimia yang digunakan yaitu: KCl (Merck), kalkon, HNO₃ pekat (Merck), FeCl₃.6H₂O (Merck), CrCl₃.6H₂O (Merck), CoCl₂.6H₂O (Merck), NH₄OH (Merck), CH₃COONH₄ (Merck), metanol (Merck), gas N₂, air deionisasi dan sampel air

Peralatan yang digunakan yaitu: Metrohm 797 Computrace dengan elektroda kerja HMDE, elektroda pembanding berupa Ag/AgCl(KCl) dan elektroda Pt sebagai elektroda pendukung, pH meter Griffin model 80, Griffin & George Loughborough, Inggris, dan neraca analitis Mettler AE 200,

Toledo OH-USA, Gelas Ukur, Gelas Piala, Spatula, Pengaduk, Kaca Arloji, botol kaca.

2.2. Prosedur penelitian

Pembuatan Larutan Induk Fe(III) 100 mg/L
Ditimbang kristal FeCl₃.6H₂O sebanyak 0,0484 g dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu 100 mL sampai tanda batas.

Pembuatan larutan Induk Co(II) 100 mg/L
Ditimbang kristal CoCl₂.6H₂O sebanyak 0,0404 gram dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu 100 mL sampai tanda batas.

Pembuatan larutan Induk Cr(III) 100 mg/L
Ditimbang kristal CrCl₃.6H₂O sebanyak 0,0512 gram dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu 100 mL sampai tanda batas.

Pembuatan larutan standar campuran Fe(III), Co(II), Cr(III) dengan konsentrasi masing-masing 10, 50 dan 10 µg/L

Larutan standar campuran Fe(III), Co(II) dan Cr(III) konsentrasi masing-masing logam 1, 5 dan 1 mg/L dibuat dengan mencampurkan 1 mL larutan induk Fe(III) 100 mg/L, 5 mL larutan induk Co(II) 100 mg/L dan 1 mL larutan induk Cr(III) 100 mg/L diencerkan dalam labu ukur 100 mL dengan akuabides sampai tanda batas. Selanjutnya dilakukan 1000 kali pengenceran larutan standar campuran sampai didapatkan larutan standar campuran Fe(III), Co(II) dan Cr(III) dengan konsentrasi masing-masing 10, 50 dan 10 µg/L.

Pembuatan larutan standar campuran Fe(III), Co(II), Cr(III) konsentrasi masing-masing 10, 100 dan 10 µg/L

Larutan standar campuran Fe(III), Co(II) dan Cr(III) konsentrasi masing-masing logam 1, 10 dan 1 mg/L dibuat dengan mencampurkan 1 mL larutan induk Fe(III) 100 mg/L, 10 mL larutan induk Co(II) 100 mg/L dan 1 mL larutan induk Cr(III) 100 mg/L diencerkan dalam labu ukur 100 mL dengan akuabides sampai tanda batas. Selanjutnya dilakukan 1000 kali pengenceran larutan standar campuran sampai didapatkan larutan standar campuran Fe(III), Co(II) dan Cr(III) dengan

konsentrasi masing-masing 10, 50 dan 10 µg/L.

Penentuan Optimasi Pengukuran a. Pengaruh Variasi Konsentrasi Kalkon

Kedalam vessel voltammeter, dimasukkan 10 mL campuran larutan standar Fe(III), Co(II) dan Cr(III) konsentrasi masing-masing 10, 50 dan 10 µg/L, ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1M, pH diatur menjadi 7, kemudian ditambahkan kalkon sebagai pengompleksdengan variasi konsentrasi 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; dan 0,9 mM. Dilakukan pengukuran pada waktu akumulasi 50 detik dengan potensial akumulasi -0,7 V. Setelah pengukuran selesai, didapatkan data berupa nilai arus puncak yang dihasilkan. Dialurkan kurva antara masing-masing konsentrasi kalkon versus arus puncak untuk menentukan konsentrasi optimum dari kalkon.

b. Pengaruh Variasi pH Larutan

Kedalam vessel voltammeter, dimasukkan 10 mL larutan standar campuran Fe(III), Co(II) dan Cr(III) konsentrasi masing-masing 10, 50 dan 10 µg/L, ditambahkan 10 mL KCl 0,1 M, diatur pH dari 3 sampai 10 dengan penambahan CH₃COOH dan NH₄OH, kemudian ditambahkan 0,2 mL kalkon 0,6 mM. Dilakukan pengukuran pada waktu akumulasi 50 detik dengan potensial akumulasi -0,7 V. Setelah pengukuran selesai, didapatkan data berupa nilai arus puncak yang dihasilkan. Dialurkan kurva antara pH larutan versus arus puncak untuk menentukan pH larutan optimum pengukuran.

c. Pengaruh Variasi Waktu Akumulasi

Kedalam vessel voltammeter, dimasukkan 10 mL larutan standar campuran Fe(III), Co(II) dan Cr(III) konsentrasi masing-masing 10, 100 dan 10 µg/L, ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M, pH diatur menjadi 7, kemudian ditambahkan 0,2 mL bufer pH 7 dan 0,2 mL kalkon 0,6 mM. Dilakukan pengukuran dengan variasi waktu akumulasi 10 s.d 100 detik dan potensial akumulasi -0,7 V. Setelah pengukuran selesai, didapatkan data berupa nilai arus puncak yang dihasilkan. Dialurkan kurva antara waktu akumulasi versus arus puncak

untuk menentukan waktu akumulasi optimum pengukuran.

d. Pengaruh Variasi Potensial Akumulasi

Diambil 10 mL campuran larutan standar campuran dari Fe(III), Co(II) dan Cr(III) konsentrasi masing-masing 10, 100 dan 10 µg/L, kemudian dimasukkan ke dalam vessel. Ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M. Diatur pH larutan menjadi 7 dan ditambahkan 0,2 mL kalkon 0,6 mM dan 0,2 mL bufer pH 7. Selanjutnya dilakukan pengukuran dengan rentang potensial -0.2 sampai -0,7 V dengan waktu akumulasi 60 detik. Dialurkan kurva antara potensial akumulasi versus arus puncak. Untuk menentukan potensial akumulasi optimumnya.

Pengukuran Sampel

Sebanyak 10 mL larutan sampel dimasukkan kedalam vessel voltammeter dan diatur pH larutan menjadi pH 7, lalu ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M. Ditambahkan 0,2 mL kalkon 0,6 mM dan 0,2 mL bufer pH 7. Dan dilakukan pengukuran dengan menggunakan metode standar adisi untuk mendapatkan konsentrasi Fe(III), Co(II) dan Cr(III) dalam sampel.

Penentuan Standar Deviasi Relatif

Dimasukkan 10 mL larutan standar campuran Fe(III), Co(II) dan Cr(III) konsentrasi masing-masing 10, 100 dan 10 µg/L ke dalam vessel voltammeter dan ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M, kemudian dilakukan pengukuran sampel dengan menggunakan pH, konsentrasi kalkon, potensial, waktu akumulasi optimum dan potensial scan dari 0,015 V sampai -1,4 V dengan pengulangan sebanyak 10 kali. Selanjutnya ditentukan nilai standar deviasi relatif dengan menggunakan rumus:

$$SDR = \frac{S}{x} \times 100 \%$$
$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Keterangan: S = Standar deviasi/
simpangan baku

\bar{x} = nilai rata-rata

Penentuan Perolehan Kembali

Penentuan perolehan kembali dilakukan dengan menggunakan sampel yang diadisi dengan larutan standar dengan konsentrasi tertentu. Sebanyak 100 mL larutan sampel air dicampurkan 1 mL larutan standar campuran Fe(III), Co(II) dan Cr(III) dengan 3 variasi konsentrasi, yaitu: 1 mg/L, 2 mg/L dan 3 mg/L. Selanjutnya dari campuran tersebut dipipet 10 mL larutan dan dilakukan pengukuran dengan menggunakan kondisi optimum pengukuran yang telah didapatkan sebelumnya serta adisi standar. Persen perolehan kembali diperoleh dari perbandingan konsentrasi sampel yang diadisi dengan sejumlah konsentrasi standar dan sampel.

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

Keterangan:

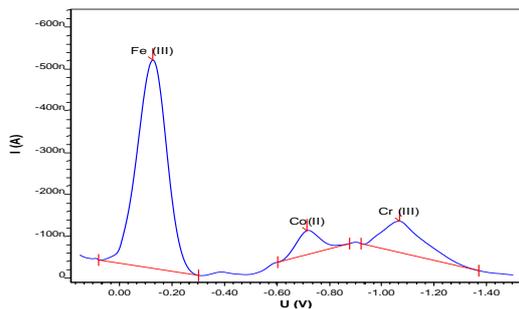
B = Konsentrasi sampel+standar yang terukur

A = Konsentrasi sampel yang diperoleh dari pengukuran sebelumnya

C = Konsentrasi standar ditambahkan.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Kondisi Optimum Pengukuran

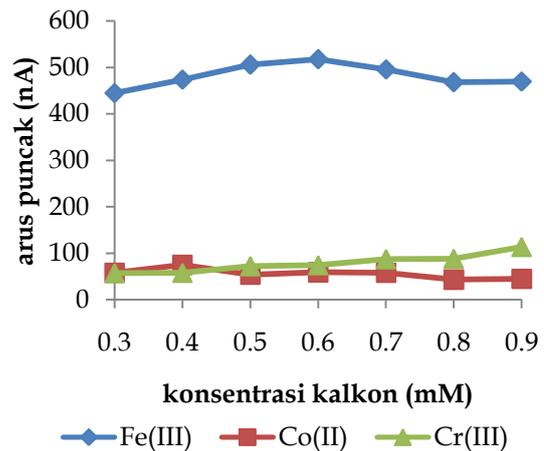


Gambar 2. Voltammogram untuk Fe(III), Co(II) dan Cr(III) dalam bufer amonia (pH 6) setelah waktu akumulasi 50 detik dan potensial akumulasi -0,7 V, serta dengan konsentrasi kalkon 0,5 mM. Dengan konsentrasi Fe(III), Co(II) dan Cr(III) adalah masing-masing 10, 50 dan 10 $\mu\text{g/L}$ dan KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung

Gambar diatas memperlihatkan arus puncak Fe(III), Co(II) dan Cr(III) dimana masing-masingnya berada pada $E_{1/2}$ yang berbeda-beda. Untuk Fe(III) terletak pada arus puncak -0,1 V, untuk logam Co(II) terletak pada arus puncak -0,75 V dan logam Cr(III) terletak pada arus puncak -1,0 V. Dari voltammogram di atas dapat disimpulkan bahwa pengukuran Fe(III), Co(II) dan Cr(III) secara simultan dengan AdSV layak dilakukan, karena dalam voltammogram tersebut tampak bahwa ketiga logam dapat diukur berdasarkan voltammogram yang terpisah untuk masing-masing logam. Oleh sebab itu dilakukanlah pengujian lebih lanjut untuk penentuan Fe(III), Co(II) dan Cr(III) secara simultan dengan menggunakan AdSV sebagai metode uji.

3.1.1. Variasi Konsentrasi Kalkon

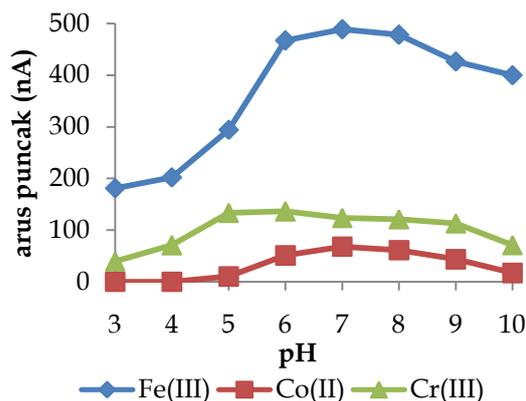
Adapun dalam penelitian ini digunakan kalkon sebagai pengompleks untuk ketiga logam secara simultan. Pengaruh dari konsentrasi kalkon diujikan pada konsentrasi 0,3 - 0,9 mM dalam larutan Fe(III), Co(II) dan Cr(III) dengan konsentrasi masing-masing 10, 50 dan 10 $\mu\text{g/L}$ dan KCl 0,1 M sebagai larutan elektrolit pendukung. Dari data yang didapat dilihat data yang menunjukkan arus puncak yang baik dari segi tinggi puncak maupun bentuk puncak.



Gambar 3. Kurva antara konsentrasi kalkon (mM) vs arus puncak (nA), pada konsentrasi Fe(III), Co(II), Cr(III) adalah masing-masing 10, 50 dan 10 $\mu\text{g/L}$, dengan pH 6, potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 50 detik dan KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung

Dari kurva antara konsentrasi kalkon vs arus puncak diketahui bahwa untuk Fe(III) didapatkan konsentrasi 0,6 mM merupakan konsentrasi kalkon yang maksimum dalam pengukuran, sedangkan untuk Co(II) didapatkan bahwa konsentrasi kalkon maksimum adalah 0,4 mM. Dan untuk Cr(III) diketahui bahwa semakin besar konsentrasi kalkon maka arus puncak semakin tinggi. Pada konsentrasi kalkon 0,4 mM arus puncak Co(II) menunjukkan arus puncak yang maksimum, namun untuk Fe(III) dan Cr(III) menunjukkan arus puncak yang relatif masih rendah. Sedangkan pada konsentrasi kalkon 0,6 mM menunjukkan arus puncak untuk Co(II) dan Cr(III) yang tidak begitu rendah dibandingkan arus puncak dalam variasi konsentrasi kalkon pada pengukuran. Oleh sebab itu diputuskan untuk menggunakan kalkon konsentrasi 0,6 mM sebagai konsentrasi kalkon optimum pada pengukuran. Adapun terjadinya penurunan nilai arus puncak sesudah arus puncak yang maksimum karena terhambatnya adsorpsi ligan akibat kompetisi ligan bebas.^{8,9} Dengan bertambahnya konsentrasi ligan membuat berkurangnya adsorpsi kompleks logam.⁹

3.1.2. Variasi pH

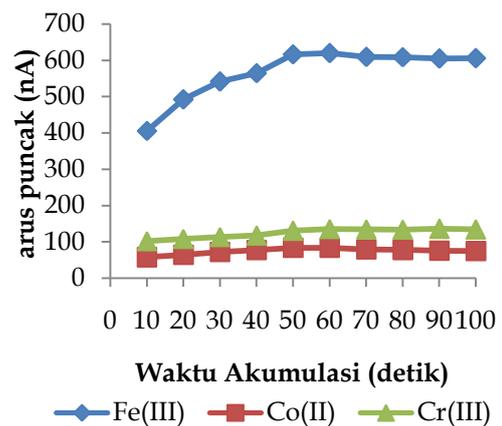


Gambar 4. Kurva antara pH vs arus puncak (nA), pada konsentrasi Fe(III), Co(II) dan Cr(III) adalah masing-masing 10, 50 dan 10 $\mu\text{g/L}$, dengan konsentrasi kalkon 0,6 mM, potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 50 detik dan KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung

pH larutan sangat berpengaruh pada pengukuran voltametri stripping adsorptif ini, hal ini dapat dibuktikan dari kurva diatas. Dapat dilihat bahwa pada pH larutan berbeda akan memberikan nilai arus puncak berbeda. Pada pengukuran kondisi optimum pH larutan ini diujikan dari pH 3 sampai pH 10. Dari data yang didapat diketahui bahwa pH 7 menunjukkan pH yang maksimum untuk Fe(III) dan Co(II), sedangkan untuk Cr(III) arus puncak maksimum terlihat pada pH 6. Dari data tersebut selanjutnya ditentukan nilai pH larutan yang optimum dalam pengukuran ketiga logam secara simultan. pH 7 dipilih karena pada pH tersebut memperlihatkan nilai yang baik untuk Fe(III) dan Co(II), namun menunjukkan nilai arus puncak yang tidak begitu rendah untuk Cr(III) jika dibandingkan dengan arus puncak pada pH 6. Terjadinya penurunan arus puncak setelah pH 7, dapat dihubungkan dengan adanya ion OH^- mengganggu pembentukan kompleks logam dengan kalkon karena logam cenderung membentuk hidroksida.¹⁰

3.1.3. Variasi Waktu Akumulasi

Waktu akumulasi merupakan waktu yang dibutuhkan dalam proses akumulasi kompleks pada elektroda kerja, dengan kata lain berkaitan dengan tahap pre-konsentrasi.

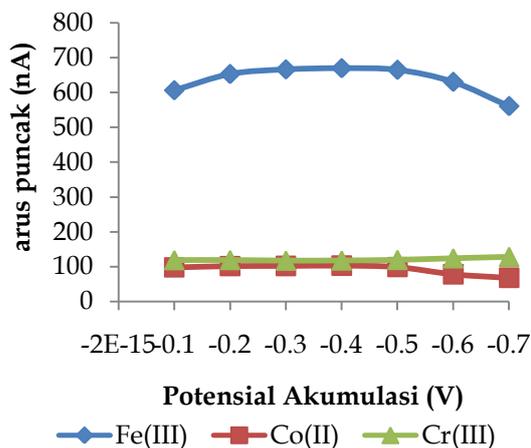


Gambar 5. Kurva antara waktu akumulasi (detik) vs arus puncak (nA), pada konsentrasi Fe(III), Co(II) dan Cr(III) adalah masing-masing 10, 100 dan 10 $\mu\text{g/L}$, dengan konsentrasi kalkon 0,6 mM, pH 7, potensial akumulasi -0,7 V dan KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung

Waktu akumulasi diukur pada pengukuran ini diperiksa dengan variasi 10 detik sampai 100 detik. Dari data yang didapat berdasarkan kurva yaitu pada waktu akumulasi 60 detik, logam Fe(III) dan Cr(III) menunjukkan nilai arus puncak yang maksimum, namun untuk logam Co(II) menunjukkan arus yang maksimum pada waktu akumulasi 50 detik. Waktu akumulasi 60 detik dijadikan sebagai waktu akumulasi optimum pada pengukuran karena pada waktu tersebut nilai arus puncak untuk Co(II) tidak begitu signifikan perbedaannya dibandingkan dengan nilai arus puncak maksimumnya.

Pada waktu akumulasi sebelum 60 detik tidak didapatkan puncak yang maksimum karena pada waktu itu kompleks yang teradsorpsi pada elektroda kerja belum maksimum atau dengan kata lain tahap akumulasi pada permukaan elektroda kerja belum maksimum. Adanya penurunan arus puncak pada waktu akumulasi lebih dari 60 detik terjadi karena dengan waktu akumulasi yang lebih lama akan membuat jenuh elektroda kerja.¹⁰

3.1.4. Variasi Potensial Akumulasi

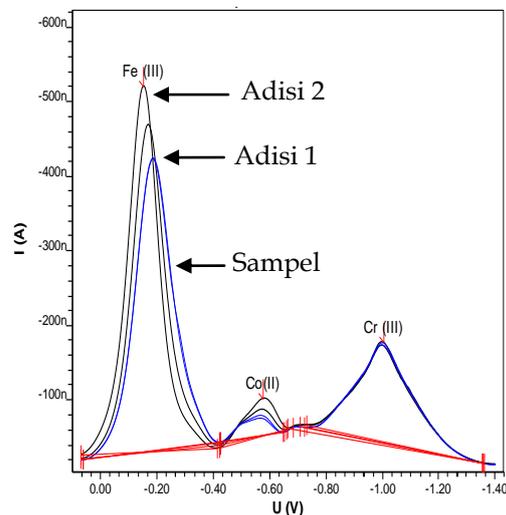


Gambar 6. Kurva potensial akumulasi (V) vs arus puncak (nA), pada konsentrasi Fe(III), Co(II) dan Cr(III) adalah masing-masing 10, 100 dan 10 µg/L, dengan konsentrasi kalkon 0,6 mM, pH 7, waktu akumulasi 60 detik dan KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung

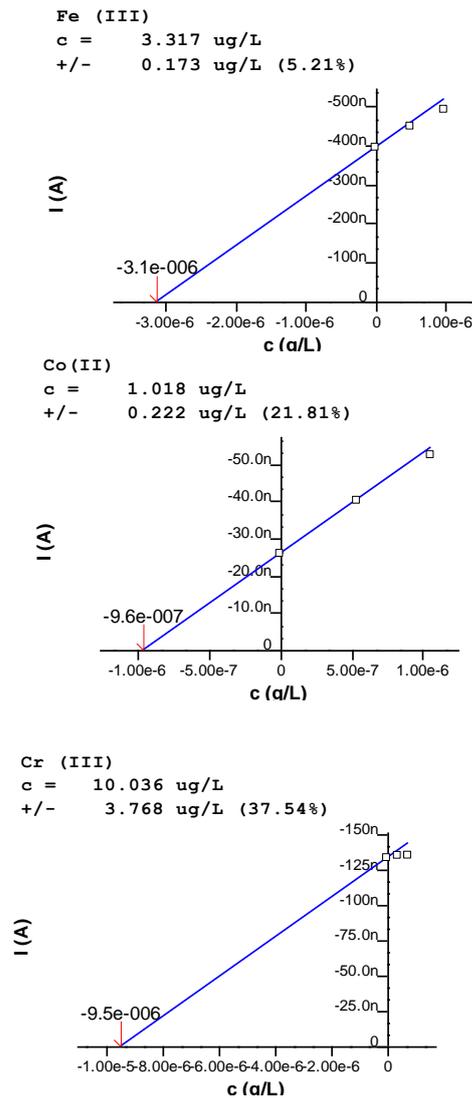
Dari data pengukuran secara voltametri stripping adsorptif yang diplotkan ke kurva

didapatkan bahwa pada potensial akumulasi -0,4 V menunjukkan arus puncak maksimum untuk logam Fe(III) dan Co(II). Sedangkan untuk Cr(III) didapatkan arus puncak yang relatif stabil pada potensial -0,1 sampai -0,5 V dengan rentang nilai arus puncak yang kecil. Oleh sebab itu nilai potensial akumulasi -0,4 V dijadikan sebagai potensial akumulasi optimum pada pengukuran. Nilai arus puncak yang menurun pada nilai potensial akumulasi dibawah -0,4 V dapat diakibatkan karena terjadi reduksi kompleks pada saat akumulasi berlangsung.³

3.2. Pengukuran Sampel



Gambar 7. Voltammogram sampel air sumbu yang telah direaksikan dengan kalkon konsentrasi 0,6 mM, pH 7 (bufer amonia), waktu akumulasi 60 detik, potensial akumulasi -0,4 V dan KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung



Gambar 8. Kurva adisi sampel air sumur

Penentuan konsentrasi logam Fe(III), Co(II) dan Cr(III) dilakukan dengan menggunakan kondisi optimum yang telah didapat sebelumnya. Pada penelitian ini ada tiga sampel yang diaplikasikan dengan menggunakan kondisi optimum ini, yaitu sampel air payau di kawasan Teluk Kabung, sampel air laut Bungus dan sampel air sumur di Kelurahan Cengkeh, Kecamatan Lubuk Begalung, Padang.

Tabel 1. Tabel Hasil Pengukuran pada Sampel Air

Sampel	Konsentrasi Logam ($\mu\text{g/L}$)		
	Fe(III)	Co(II)	Cr(III)
Air Payau kawasan Teluk Kabung	5057	329	687
Air Laut Bungus	27	144	311
Air Sumur Kel. Cengkeh	3	1	10

Berdasarkan data pada tabel diatas diketahui bahwa ketiga sampel air mengandung ketiga logam yang diperiksa dan yang paling memiliki kandungan terbesar ketiga logam adalah air payau kawasan Teluk Kabung, yaitu Fe(III) sebesar $5057 \mu\text{g/L}$, Co(II) sebesar $329 \mu\text{g/L}$ dan Cr(III) sebesar $687 \mu\text{g/L}$. Hal ini mungkin karena lokasi pengambilan air terletak dekat dengan Pertamina Teluk Kabung dan sampel air relatif keruh.

3.3. Penentuan Standar Deviasi Relatif

Dalam penelitian ini dilakukan penentuan standar deviasi relatif (SDR) yang menunjukkan ketelitian dari metode yang diperiksa. Adapun penentuan standar deviasi relatif yang dilakukan dalam penelitian ini dengan melakukan pengulangan pengukuran sebanyak 10 kali pengulangan dan dari data tersebut dapat dihitung standar deviasi relatifnya. Untuk penentuan standar deviasi relatif ini digunakan larutan standar campuran ketiga logam dengan perbandingan konsentrasi Fe(III), Co(II), Cr(III) adalah masing-masing 10, 100 dan $10 \mu\text{g/L}$.

Tabel 2. Tabel hasil pengukuran standar deviasi relatif

Ulangan	Arus Puncak Logam (-nA)		
	Fe(III)	Co(II)	Cr(III)
1	672,405	103,290	127,575
2	667,530	106,590	128,475
3	670,390	106,075	130,980
4	666,765	104,350	130,185
5	666,225	103,635	130,685
6	666,705	102,870	130,535
7	667,950	103,390	131,365
8	663,655	101,455	134,905
9	666,485	101,035	135,085
10	664,680	100,340	134,100
Rata-rata	667,279	103,303	131,389
SD	2,553661	2,033834	2,565857
SDR	0,39 %	1,97 %	1,95 %

Dari data standar deviasi relatif diatas, ketiga logam menunjukkan nilai yang relatif rendah yaitu Fe(III) sebesar 0,39 %, Co(II) sebesar 1,97 % dan Cr(III) sebesar 1,95 %. Nilai standar deviasi relatif yang rendah menunjukkan ketelitian yang tinggi.

3.4. Penentuan Perolehan Kembali

Penentuan nilai perolehan kembali sangatlah penting dalam penelitian ini karena nilai ini berkaitan dengan ketepatan dari metode pengukuran yang digunakan. Untuk mengetahui nilai perolehan kembali ini dilakukan adisi sampel yang telah diketahui konsentrasinya, adisi yang dilakukan untuk tiga kali pengukuran dengan standar adisi yang berbeda-beda konsentrasinya, yang dapat dilihat pada Tabel 4.3. Standar adisi yang digunakan yaitu standar adisi campuran dari tiga logam yang diperiksa. Dan sampel air yang digunakan yaitu sampel air sumur di Kelurahan Cengkeh, Padang.

Tabel 3. Tabel hasil pengukuran perolehan kembali menggunakan air sumur sebagai sampel

Logam	Data Pengukuran			% R
	A (µg/L)	B (µg/L)	C (µg/L)	
Fe(III)	3,317	13,808	9,9	104,47
	3,317	22,378	19,8	96,80
	3,317	28,505	29,7	86,33
Rata-rata				95,87
Co(II)	1,018	10,963	9,9	100,41
	1,018	20,916	19,8	100,47
	1,018	30,509	29,7	99,32
Rata-rata				100,07
Cr(III)	10,036	19,039	9,9	95,50
	10,036	24,390	19,8	81,75
	10,036	40,974	29,7	103,11
Rata-rata				93,45

Dari tabel diatas dapat dilihat persen perolehan kembali untuk ketiga logam, yaitu: Fe(III) sebesar 95,87 %, Co(II) sebesar 100,07 % dan Cr(III) sebesar 93,45 %. Nilai perolehan kembali yang didapat dari pengukuran ini sudah cukup baik karena menurut metode AOAC tahun 1998, nilai perolehan kembali yang baik adalah berkisar antara 80-110 %.

IV. Kesimpulan

Kondisi optimum yang digunakan untuk penentuan logam berat Fe(III), Co(II) dan Cr(III) secara simultan dengan AdSV yaitu: konsentrasi kalkon 0,6 mM, pH 7, waktu akumulasi 60 detik dan potensial akumulasi sebesar -0,4 V. Data SDR yang didapat: 0,39 % untuk Fe(III), 1,97 % untuk Co(II) dan 1,95 % untuk Cr(III). Adapun nilai perolehan kembali, didapatkan 95,87 % untuk Fe(III), 100,07 % untuk Co(II) dan 93,45 % untuk Cr(III).

Data pengukuran sampel yaitu air payau didapatkan 5057 µg/L untuk Fe(III), 329 µg/L untuk Co(II) dan 687 µg/L untuk Cr(III). Untuk air laut didapatkan 27 µg/L untuk Fe(III), 144 µg/L untuk Co(II) dan 311 µg/L untuk Cr(III). Dan air sumur,

didapatkan 3 µg/L untuk Fe(III), 1 µg/L untuk Co(II) dan 10 µg/L untuk Cr(III).

V. Ucapan terima kasih

Dengan selesainya penelitian ini penulis mengucapkan terima kasih kepada analis laboratorium analisis terapan Jurusan Kimia FMIPA Unand.

Referensi

1. Deevey, E. S., **1970**, Mineral Cycles. In *The Biosphere. A Scientific American Book*, 83-85.
2. Sudarwin, **2008**, Analisis Khusus Pencemaran Logam Berat (Pb dan Cd) Pada Sedimen Aliran Sungai Dari Tempat Pembuangan Akhir (TPA) Sampah Jatibarang Semarang, *Tesis*, Program Pasca Sarjana, Universitas Diponegoro, Semarang
3. Deswati, Suyani, H., and Safni, **2012**, The Method Of The Development Of Analysis Cd, Cu, Pb And Zn In Sea Water By Adsorptive Striping Voltammetry (AdSV) In The Presence Of Calcon As Complexing Agent. *Indo. J. Chem.*20(1),20-27.
4. Deswati, Suyani, H., Imelda, and Yulia, **2009**, Studi Optimasi Penentuan Cr(VI) Dalam Air Laut Secara Voltammetri Striping Adsorptif. *J. Ris. Kim.*,22-30.
5. Richard, J. C., Martin, J. B., and Milton, T., **2005**, Analytical Technique For Trace Element Analysis: an Overview. *Trend in Anal. Chem.*, 24, 266 - 274.
6. Hasanah, M., **2012**, Development Of Striping Voltammetric Method For Uric Acid Analysis Through Electrode Coating With Molecular Imprinting POLYMER, *Tesis*
7. Wang, J., **2000**,*Analytical Electrochemistry*, 81-110.
8. Gholivand, M. B., Sohrabi, A., and Abbasi, S., **2007**, Determination of Copper by Adsorptive Stripping Voltammetry in Presence of Calcein Blue, *Electroanalysis*, 1609-1615
9. Abbasi S., Khani, H., and Sahraei, R., **2012**, A Highly Sensitive Adsorptive Stripping Voltammetric Methods for Determination of Lead and Vanadium in Foodstuffs, *Food Anal. Methods*, 272-278
10. Deswati, Suyani, H., Loekman, U., and Pardi, H., **2013**, Optimasi Penentuan Besi, Kobal dan Nikel dalam Air Laut secara Voltammetri Striping Adsorptif (AdSV), *Prosiding Semirata FMIPA Universitas Lampung*, 187-192.

ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENAWA METABOLIT SEKUNDER DARI EKSTRAK ETIL ASETAT KAYU SURIAN (*Toona sinensis*) DAN UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN

Suryati, Hazli Nurdin, dan Nandi Yuliandra

Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: suryati_chemua@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Isolation and characterization of secondary metabolites from ethyl acetate extract of timber surian (*Toona sinensis*) and antioxidant activity test was carried out. Extraction carried out with a using maceration method (method pulp), isolation by column chromatography and purification with a recrystallization. Antioxidant activity test was conducted using 1,1-diphenyl-2-pikril hydrazine (DPPH). Isolated compounds obtained as a white solid (amorphous) with a melting point of 207-208°C that provides a single reddish spots with a varying ratios of eluent use Liebermann-Buchard reagent. Of UV and IR spectrum data of these compounds are known to have no conjugated double bonds and provide important absorption bands which identifies alcohol -OH functional group, the CH stretching and typical absorption triterpenoid compounds that geminal dimethyl absorption. The antioxidant activity of methanol and ethyl acetate extracts are respectively 82.23% and 60.15% with IC₅₀ value 31.62 mg / L and 99.02 mg / L.

Keywords: surian (*Toona sinensis*), antioxidant, DPPH

I. Pendahuluan

Indonesia memiliki hutan tropis yang kaya akan beraneka macam tumbuhan. Kondisi cuaca Indonesia yang memiliki dua jenis iklim yang berbeda, yaitu iklim panas dan hujan sepanjang tahun membuat tumbuhan yang ada di Indonesia menghasilkan beragam metabolit sekunder seperti flavonoid, fenolik, terpenoid dan lain-lain.¹

Masyarakat Indonesia sudah dari dahulu banyak memanfaatkan tumbuhan-tumbuhan sebagai obat tradisional. Penelitian yang banyak dilakukan saat ini adalah isolasi atau sintesis senyawa metabolit sekunder, pengujian bioaktivitas, dan pemanfaatannya sebagai obat. Dimana salah satu potensi dari tumbuhan obat adalah sebagai antioksidan.²

Surian (*Toona sinensis*) merupakan salah satu tumbuhan yang banyak dimanfaatkan masyarakat untuk berbagai keperluan. Beberapa bagian pohon, terutama kulit batangnya sering digunakan untuk ramuan obat diare, disentri,

demam, dan pembengkakan limpa, astringen dan tonikum.^{3,4}

Kandungan dari kayu surian berupa senyawa fenolik, flavonoid, steroid, triterpenoid, dan kumarin serta potensinya sebagai antikanker masih belum diketahui oleh masyarakat banyak. Sehubungan dengan hal tersebut, maka dalam penelitian ini akan dilakukan isolasi senyawa yang terkandung di dalam ekstrak kayu surian serta pengujian bioaktivitas ekstrak kayu surian sebagai antioksidan.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Sampel kayu surian diambil di Jorong Sipingai Kenagarian Tujuh Koto Talago Kabupaten Limapuluh Kota, akuades, metanol, etil asetat, heksana, diklorometan, plat kromatografi lapis tipis (KLT) silika gel, silika gel, pereaksi Liebermann-Buchard (anhidrida asetat-asam sulfat pekat), asam klorida pekat, besi (III) klorida, logam Mg,

pereaksi Meyer, dan 1,1-difenil-2-pikril hidrazil (DPPH).

Seperangkat alat distilasi, maserator, rotary evaporator Heidolph WB 2000, kertas saring, kolom kromatografi, peralatan gelas yang umum digunakan dalam laboratorium, lampu UV $\lambda = 254$ dan 365 nm, Fisher melting point apparatus, spektrofotometer ultraviolet Secoman S1000 PC dan FTIR Thermo Scientific Nicolet iS10.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Persiapan sampel

Sampel kayu surian diambil di daerah Jorong Sipingai Kenagarian Tujuh Koto Talago Kabupaten Limapuluh Kota, sebanyak 2000 gram. Sampel dipotong - potong, dikeringanginkan, digrinder sampai halus, dan ditimbang. Sampel kemudian diuji profil fitokimia.⁵

2.2.2 Ekstraksi

Sebanyak ± 800 gram serbuk kayu surian yang telah dihaluskan hingga menjadi serbuk dimasukkan ke dalam wadah maserator (botol gelap) untuk diekstraksi dengan menggunakan metoda maserasi.

Sampel dimaserasi berturut-turut dengan pelarut heksana, etil asetat dan metanol. Maserasi dengan pelarut heksana dilakukan selama 3-4 hari dan dilakukan maserasi berulang kali sampai pelarut tidak mampu lagi untuk mengekstrak senyawa pada serbuk. Hasil maserasi disaring sehingga diperoleh ekstrak heksana. Ampas yang diperoleh dari maserasi heksana dimaserasi lagi menggunakan etil asetat dan metanol dengan perlakuan yang sama pada penggunaan pelarut heksana sampai diperoleh ekstrak etil asetat dan metanol. Masing-masing ekstrak ini kemudian digabungkan dan dipekatkan dengan rotary evaporator sehingga diperoleh ekstrak pekat heksana, etil asetat, dan metanol.

2.2.3 Pemurnian senyawa

Ekstrak pekat etil asetat dipisahkan dengan menggunakan kromatografi kolom. Sebelum dikromatografi kolom, ekstrak pekat etil asetat di kromatografi lapis tipis (KLT) terlebih dahulu menggunakan berbagai perbandingan eluen untuk menentukan

sistem pemisahan yang akan digunakan pada kromatografi kolom yaitu sistem SGP (*Step Gradient Polarity*) atau isokratik.⁶

Pada kromatografi kolom ekstrak dicampurkan dengan silika gel (1:1) hingga homogen kemudian dimasukkan ke dalam kolom yang telah disiapkan. Selanjutnya dielusi dengan pelarut yang berbeda kepolaran dimulai dari pelarut heksana, heksana - etil asetat, etil asetat, dan etil asetat - metanol.

Dari hasil kromatografi kolom didapatkan 36 fraksi, dimana pengerjaan selanjutnya difokuskan pada fraksi XXXIV karena fraksi ini memperlihatkan adanya kristal dalam jumlah yang relatif cukup banyak setelah pelarutnya di uapkan.

Fraksi XXXIV dilakukan pemurnian lebih lanjut dengan menggunakan pelarut yang berbeda kepolaran yaitu heksana dan dichlorometan. Fraksi XXXIV yang sudah diuapkan pelarutnya dicuci terlebih dahulu secara perlahan dengan pelarut heksana sampai tidak ada noda yang tertarik pada pelarut tersebut. Selanjutnya padatan fraksi XXXIV ini dilarutkan dengan diklorometan dan diuji KLT dengan menggunakan perbandingan pelarut etil asetat, heksana dan metanol.

Dari hasil KLT didapatkan noda tunggal berwarna kemerahan setelah ditambahkan pereaksi Lieberman-Buchard.

2.2.4 Uji kemurnian dan Karakterisasi

Senyawa hasil isolasi di uji kemurnian dengan melakukan KLT dengan menggunakan perbandingan eluen dan uji titik leleh.

Senyawa selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi IR dan UV.

2.2.5 Uji Aktivitas Antioksidan

Sebanyak 3,93 mg 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) ditimbang dan dilarutkan dengan metanol di dalam labu ukur 100 mL dan diperoleh larutan DPPH dengan konsentrasi 0,1 mM. 3 mL DPPH 0,1 mM dipipet lalu dimasukkan ke dalam vial yang kemudian ditambahkan 1 mL metanol. Setelah dibiarkan selama 30 menit

ditempat gelap, serapan larutan diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 517 nm yang digunakan sebagai absorban kontrol.

Masing-masing ekstrak metanol dan etil asetat ditimbang sebanyak 10 mg, dilarutkan sampai 10 ml dengan metanol, didapatkan konsentrasi sampel 1000 mg/L. Larutan sampel dipipet sebanyak 1 mL dimasukan ke dalam vial, ditambahkan 3 mL larutan DPPH 0,1 mM. Campuran dibiarkan selama 30 menit ditempat gelap, kemudian serapan diukur.

Untuk ekstrak etil asetat dan metanol konsentrasi diencerkan menjadi 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, dan 50 mg/L. Diukur absorban masing - masing konsentrasi dan kemudian ditentukan besar hambatan serapan radikal bebas melalui perhitungan persentase inhibisi serapan DPPH.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. analisis senyawa hasil isolasi

Senyawa hasil isolasi yang diperoleh berupa padatan putih (amorf) dengan titik leleh 207-208°C. Dari hasil uji KLT berbagai variasi kepolaran eluen, senyawa memberikan bercak noda tunggal berwarna merah setelah diungkap dengan reagen Liebermann-Burchard (LB).

Tabel 1. Hasil uji KLT senyawa hasil isolasi dengan berbagai variasi kepolaran eluen

no	Eluen	Rf
1	Heksana : etil asetat (8 : 2)	0,32
2	Etil asetat 100%	0,46
3	Etil asetat : metanol (9 : 1)	0,52
4	Etil asetat : metanol (8 : 2)	0,64

Spektrum data UV menunjukkan serapan maksimum pada panjang gelombang 202,60 nm yang mengindikasikan adanya ikatan rangkap pada senyawa hasil isolasi namun tidak memiliki ikatan rangkap berkonjugasi.

Spektrum IR senyawa isolasi menunjukkan beberapa serapan penting yaitu : 3447,93 cm^{-1} menunjukkan adanya regangan OH yang didukung dengan adanya serapan C-O alkoksi pada bilangan gelombang 1073,60 cm^{-1} . Serapan OH tersebut memperlihatkan adanya ikatan hidrogen yang ditunjukkan dengan puncak OH yang melebar pada daerah 3200-3600 cm^{-1} . Serapan bilangan gelombang 668,56 cm^{-1} menunjukkan regangan OH keluar bidang. Pada bilangan gelombang 2932,34 cm^{-1} diketahui adanya C-H stretching. Ikatan rangkap terisolasi ditunjukkan pada bilangan gelombang 1458,04 cm^{-1} . Serapan khas dari senyawa triterpenoid yaitu puncak geminal dimetil yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 1376,82 cm^{-1} .^{7,8}

Berdasarkan data spektrum UV dan spektrum IR serta uji spesifik menggunakan reagen Liebermann-Burchard (LB) mengindikasikan bahwa senyawa hasil isolasi merupakan senyawa golongan triterpenoid.

3.2 Uji aktivitas antioksidan

Uji aktifitas antioksidan terhadap ekstrak heksana, ekstrak etil asetat, dan ekstrak metanol menggunakan metode DPPH.

Tabel 2. Persen inhibisi ekstrak metanol, ekstrak etil asetat dan ekstrak heksana konsentrasi 1000 mg/L

No	Larutan	Inhibisi (%)
1.	Ekstrak metanol	82,23
2.	Ekstrak etil asetat	60,15
3.	Ekstrak heksana	0,09

Dari data tabel diatas dapat dinyatakan bahwasanya ekstrak heksana tidak memiliki aktivitas antioksidan dibandingkan dengan ekstrak etil asetat dan metanol.

Tabel 3. Persen inhibisi ekstrak etil asetat kayu surian pada beberapa konsentrasi

No	Konsentrasi (mg/L)	Inhibisi (%)
1.	10	1,23
2.	20	5,65
3.	30	12,03
4.	40	18,83
5.	50	22,23

Tabel 4. Persen inhibisi ekstrak metanol kayu surian pada beberapa konsentrasi

No	Konsentrasi (mg/L)	Inhibisi (%)
1.	10	5,88
2.	20	30,89
3.	30	49,76
4.	40	66,83
5.	50	81,65

Berdasarkan nilai persen inhibisi yang didapatkan dari ekstrak etil asetat dan ekstrak metanol didapatkan nilai IC_{50} dengan nilai berturut-turut 99,02 mg/L dan 32,62 mg/L.

IV. Kesimpulan

Senyawa metabolit sekunder yang didapat dari ekstrak etil asetat kayu surian (*Toona sinensis*) merupakan golongan triterpenoid berupa padatan putih dengan titik leleh 207-208°C yang memberikan bercak noda merah pada pereaksi Lieberman-Buchard (LB). Ekstrak etil asetat dan metanol dari kayu surian memiliki aktivitas antioksidan dengan nilai IC_{50} masing-masing 99,02 mg/L (baik) dan 31,62 mg/L (sangat baik).

V. Ucapan terima kasih

Terimakasih kepada analis laboratorium Kimia Organik Bahan Alam yang telah banyak memfasilitasi penulis selama penelitian.

Referensi

- Pardede, A., Manjang, Y., dan Efdi, M., 2013, Skrining fitokimia ekstrak metanol dari kulit batang manggis (*Garcinia cymosa*). *Media Sains*, 6(2), 60-66.
- Zuhud., 2011, Antioksidan Nabati Ramuan dan Aplikasi, Penebar Swadaya: Jakarta.
- Juniarti, Yuhernita, Endrini, S., 2011, Distilasi Minyak Atsiri Daun Surian Sebagai Krim Pencegah Gigitan Nyamuk *Aedes Aegypti* L, *Makara Sains*, 15 (1), 38 - 42.
- Santoni, A., 2009, Elusidasi struktur senyawa metabolit sekunder kulit batang surian (*Toona sinensis*) meliaceae dan uji aktivitas insektisida, *Disertasi Program Pasca Sarjana*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas.
- Kristiati, A. N., 2008, Buku Ajar Fitokimia, Airlangga University Press: Surabaya.
- Ibrahim, S., Sitorus, M., 2013, Teknik Laboratorium Kimia Organik, Graha Ilmu, Yogyakarta, 51-51.
- Cresswell, C. J., 1982, *Analisis Spektrum Senyawa Organik*, Edisi ke-2 ITB, Bandung, 91-99.
- Sastrohamidjojo, H., 1992, *Spektroskopi Infra Merah*, FMIPA, UGM, Edisi I, Liberty, Yogyakarta, 17-42.

PENENTUAN KONDISI OPTIMUM ABSORPSI CO₂ HASIL PEMBAKARAN BATUBARA OLEH LARUTAN NATRIUM HIDROKSIDA (NaOH)

Amelina Dwika Hardi, Admin Alif, dan Hermansyah Aziz

Laboratorium Fotokimia/Elektrokimia, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: kimiaua@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Along with increasing CO₂ gas emission in the air that caused by burning fossil fuels for power plan or transportation, so this emission should be controlled. Controlling the emission can be done by 'catching' CO₂ gas emission produced by fossil fuels. One of the fossil fuels is coal. The aim of this research is to know the optimum condition of absorbing CO₂ as the result of burning coal by using NaOH with influenced by coal mass, air flow velocity, and concentration of absorber fluid. For 45 mg coal sample, resulted the highest absorption ability which is 22.29%. Best flows velocity is 300 mL/min with absorption 27.60%. Air flows velocity depends on absorbing CO₂. In variation of fluid absorber concentration (NaOH), optimum condition of absorbing CO₂ is 0.325 N with absorption 35,56%.

Keywords : Absorption, Carbondioxyde, NaOH

I. Pendahuluan

Pencemaran udara adalah suatu kondisi dimana keadaan udara rusak dan terkontaminasi oleh zat-zat, baik yang tidak berbahaya maupun yang membahayakan kesehatan tubuh manusia. Salah satu gas pencemar udara adalah CO dan CO₂. Banyaknya kasus keracunan gas CO dalam ruangan karena karakteristik gas CO yang tidak berwarna dan tidak berbau, sehingga kita tidak dapat mengetahui kadar yang sekarang dihirup berbahaya atau tidak.¹

Gas CO₂ merupakan salah satu gas rumah kaca yang dapat menyebabkan pemanasan global. Produksi gas CO₂ yang terlepas ke atmosfer bumi menyebabkan terjadinya perubahan iklim dunia, sehingga emisi CO₂ ini harus diturunkan sebanyak 50% untuk menstabilkan konsentrasi CO₂ di udara. Peningkatan emisi CO₂ ini berkorelasi positif dengan peningkatan jumlah pembakaran bahan bakar fosil. Indonesia memproduksi CO₂ dari berbagai sumber, misalnya lapangan-lapangan minyak, pabrik-pabrik amonia, LNG Plant Bontang, sektor transportasi dan sektor industri. Salah satu industri yang paling banyak

menghasilkan emisi CO₂ adalah pembangkit tenaga listrik dan industri semen karena bahan bakarnya menggunakan batubara. Pemakaian batubara tidak terlepas dari cadangan batubara yang cukup besar dimiliki indonesia mencapai 18,7 miliar ton. Jumlah cadangan energi yang melimpah menjadikan batubara sebagai bahan bakar fosil yang paling lama dalam menyokong kebutuhan energi Indonesia. Kelemahan dari pemanfaatan batubara sebagai sumber energi diantaranya adalah batubara identik sebagai bahan bakar yang kotor dan tidak ramah lingkungan karena komposisinya yang terdiri dari C, H, O, N, S dan abu. Selain itu, kandungan C per mol batubara jauh lebih besar dibandingkan bahan bakar fosil lainnya sehingga pengeluaran CO₂ dari batubara jauh lebih banyak²

Pencegahan emisi gas carbon dioksida ke atmosfer saat ini mendapat perhatian yang besar dari berbagai kalangan di seluruh dunia. Perhatian tersebut disebabkan karena gas karbon dioksida (CO₂) diduga merupakan penyumbang yang terbesar terhadap peristiwa pemanasan global di

dunia ini. Perubahan iklim karena emisi CO₂ sebagai hasil kegiatan manusia sudah selayaknya dipikirkan secara serius. Untuk mencegah cepatnya perubahan iklim, diperlukan satu aktifitas untuk menstabilkan konsentrasi CO₂ di udara. Pembakaran bahan bakar fosil baik untuk keperluan pembangkit tenaga listrik atau transportasi merupakan penyumbang yang besar dari emisi CO₂ ke atmosfer. Karena kegiatan tersebut menyumbang emisi yang besar, maka sudah selayaknyalah emisi gas CO₂ dari kegiatan tersebut mulai diupayakan untuk dikendalikan. Pengendalian tersebut dapat dilakukan dalam bentuk 'penangkapan' gas CO₂ yang disebut *Carbon Capture and Storage* yang dihasilkan dari proses pembakaran bahan fosil.³

Ada 2 jenis absorpsi, yaitu kimia dan fisis. Absorpsi kimia melibatkan reaksi kimia antara pelarut cair dengan arus gas dan solut tetap di fase cair. Dalam absorpsi fisis, solut dalam gas mempunyai kelarutan lebih besar dalam pelarut cairan, sehingga solut berpindah ke fase cair. Absorpsi dengan reaksi kimia lebih menguntungkan untuk pemisahan. Meskipun demikian, absorpsi fisis menjadi penting jika pemisahan dengan reaksi kimia tidak dapat dilakukan. Secara umum, faktor-faktor yang mempengaruhi absorpsi adalah kelarutan (solubility) gas dalam pelarut dalam kesetimbangan. Pada umumnya, naiknya temperatur menyebabkan kelarutan gas menurun⁴

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan yaitu batubara sebagai sampel, norit sebagai standar penentuan C-Organik, asam klorida (HCl) 0,2 N, larutan NaOH dalam berbagai konsentrasi (0,125 N; 0,2 N; 0,25 N; 0,275 N; 0,3N; 0,325 N; 0,35 N), phenolptalein (pp), spiritus, aquadest dan asam oksalat (H₂C₂O₄).

Alat yang digunakan yaitu aerator, sumber listrik (raket nyamuk), bunsen (lampu spiritus), neraca analitik (KERN ALJ 220-4NM), klem, standar (statif), sambungan pipa, slang, erlenmeyer buhcner, tabung nessler dan alat gelas lainnya.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Pembuatan larutan

2.2.1.1 Larutan NaOH (0,125 N; 0,2 N; 0,25 N; 0,275 N; 0,3N; 0,325 N; 0,35 N)

Larutan NaOH dengan berbagai konsentrasi dibuat dengan cara dilarutkan dalam labu ukur 500 mL dengan menambahkan aquadest sampai tanda batas kemudian distandarisasi dengan H₂C₂O₄

2.2.1.2 Larutan HCl

Larutan HCl dibuat dengan penengerceran bertingkat dari HCl p.a 37% = 12,06 N. HCl 12,06 N diencerkan menjadi 2 N dengan memipet 16,56 mL HCl 12,06 N, dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL yang sebelumnya telah diisi dengan sedikit aquadest, aduk dan tambahkan aquadest sampai tanda batas. Untuk membuat HCl 0,2 N, 10 mL larutan 2 N dipipet dan encerkan kembali dengan labu 100 mL. HCl 0,2 N distandarisasi dengan NaOH yang telah distandarisasi dengan H₂C₂O₄

2.2.1.3 Larutan standar asam oksalat (C₂H₂O₄)

Larutan standar asam oksalat 0,2 N dibuat dengan menimbang 1,26 gr asam oksalat (BE = 63) dan dilarutkan dalam labu ukur 100 mL dengan menambahkan aquadest sampai tanda batas.

2.2.2 Rangkaian alat

Pertama diambil standar dan 3 buah klem, letakkan klem 1 untuk penompang tabung nessler berisi NaOH untuk menangkap gas CO₂ dari udara luar, sebelum ketabung sampel yang akan dibakar, dengan demikian gas CO₂ yang diperoleh dari hasil pembakaran adalah lebih murni dan tidak tercampur dengan gas CO₂ dari udara luar. Klem ke-2 diletakkan paling bawah dan menghadap kedepan untuk meletakkan sampel yang akan dibakar. Klem ke-3 terletak dibelakang paling atas untuk meletakkan Erlenmeyer Buchner berisi NaOH untuk menampung CO₂ hasil pembakaran. Pada ujung pipa gas masuk ke Erlenmeyer Buchner diberi batu berongga agar udara yang mengalir dengan kecepatan tertentu dapat membentuk gelembung-gelembung kecil dan dapat bereaksi dengan NaOH secara merata.

Aerotor dihubungkan ke tabung nessler, disambungkan dengan posisi tegak pada klem 1, dihubungkan dengan slang ke klem 2 untuk mengalirkan udara pembakaran. Tabung 2 dengan posisi miring dihubungkan dengan slang untuk mengalirkan gas ke buchner. Di bawah tabung sampel diletakkan Bunsen untuk pembakaran. Dalam tabung pembakaran diberi 2 kawat tembaga ke dalamnya yang dihubungkan ke sumber listrik untuk mempercepat proses pembakaran. Rangkaian alat dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian Alat

2.2.3 Cara kerja

Sampel dimasukkan ke dalam tabung tempat sampel dengan corong, kemudian disambungkan pada penutupnya, periksa sumber listrik apakah jarak kedua ujung tembaga cukup untuk mengeluarkan percikan api. Larutan NaOH 0,2 N dengan volume tertentu dimasukkan kedalam tabung nessler yang tegak dan erlenmeyer buchner.

Pembakaran dilakukan, dengan menghidupkan api pada Bunsen dan aerator dihidupkan. Pembakaran spiritus di dekatkan ke tabung yang berisi sampel secara perlahan untuk menghindari pecahnya tabung. Setelah beberapa saat, pembakaran dibantu dengan percikan arus listrik pada ujung tembaga, hal ini dilakukan beberapa kali sampai pembakaran selesai. Perubahan wujud dan warna larutan NaOH pada Erlenmeyer Buchner diamati.

Setelah diamati, matikan Bunsen namun aerator tetap dihidupkan agar sisa-sisa CO₂ yang tertinggal di dalam tabung pembakaran dapat seluruhnya mengalir ke Erlenmeyer Buchner. Erlenmeyer Buchner dilepaskan dari klem, larutan NaOH yang telah menyerap CO₂ dipipet 10 mL kemudian dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 125 mL. ditambahkan 1 tetes indikator pp terjadi perubahan warna jadi merah muda. Larutan yang telah ditambahkan indikator pp dititrasi dengan HCl 0,2 N. Volume HCl yang digunakan dicatat. Lakukan hal yang sama dengan massa yang berbeda.

III. Hasil Dan Pembahasan

3.1 Pengaruh Massa Norit Terhadap Efisiensi Penyerapan CO₂ Oleh Larutan NaOH

Tabel 1. Pengaruh Massa Norit Terhadap Efisiensi Absorpsi CO₂

Massa Norit (mg)	mmol C Teori	mmol C Percobaan	% Absorpsi
45	3,75	0.903	24.08
70.7	5,8	1.164	20.07
98	8,1	1.847	22.80
123	10,25	2.202	21.48

Dari tabel 1, dapat dilihat semakin besar massa norit, semakin besar juga nilai C-Organik secara teori yang terkandung didalamnya. Begitu juga dengan nilai C-Organik secara percobaan, berbanding lurus dengan massa norit. Tetapi % absorpsi terbesar terdapat pada massa norit 45 mg. Konsentrasi NaOH yang digunakan adalah 0,2 N dan konsentrasi HCl adalah 0,245 N

3.2 Pengaruh Kecepatan Aliran Udara Terhadap Efisiensi Penyerapan CO₂ Oleh Larutan NaOH Pada Pembakaran Norit

Untuk menentukan absorpsi terbaik pada kecepatan aliran tertentu, massa norit yang digunakan adalah 45 mg. Konsentrasi NaOH yang digunakan adalah 0,2 N dan konsentrasi HCl adalah 0,245 N. Dapat dilihat pada Tabel 2.

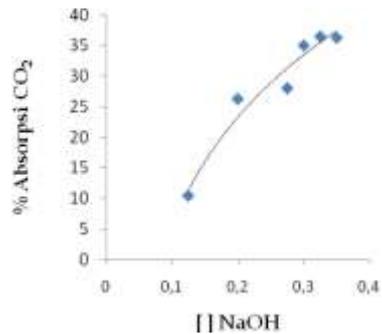
Tabel 2. Pengaruh Kecepatan Aliran Udara Terhadap Absorpsi CO₂

Kecepatan (mL/menit)	mmol CO ₂	% absorpsi
120	0.903	24.08
300	0.986	26.29
420	0.925	24.67

Dari tabel 2, dapat dilihat bahwa kecepatan aliran yang paling baik dalam proses penyerapan adalah pada kecepatan 300 mL/menit. Hal ini dikarenakan pada operasi absorpsi dengan kecepatan aliran udara yang tinggi, waktu kontak antara NaOH dengan CO₂ untuk jumlah molekul yang sama akan semakin kecil. Waktu kontak yang singkat ini menyebabkan transfer massa yang terjadi lebih sedikit dan jumlah CO₂ yang terserap lebih sedikit. Begitu juga dengan kecepatan alir yang terlalu lambat, jumlah CO₂ terserap juga akan semakin kecil⁵. Hal ini disebabkan pada kecepatan alir udara yang terlalu rendah menyebabkan pembakaran tidak sempurna sehingga tidak semua karbon yang dirobah menjadi CO₂, sebagian dapat berada dalam bentuk gas karbon monoksida, CO.

3.3 Pengaruh Konsentrasi Larutan NaOH Sebagai Penyerap CO₂ Pada Pembakaran Norit

Dari poin 3.1, massa norit yang memiliki % absorpsi tertinggi adalah 45 mg dan dari poin 3.2 pengaruh kecepatan aliran udara yang memiliki % absorpsi tertinggi adalah 300 mL/menit. Pada massa sama dan kecepatan aliran yang sama, didapatkan kondisi optimum penyerapan CO₂ terdapat pada konsentrasi 0,325 N dengan % absorpsi 36,53 %. Grafik pengaruh konsentrasi NaOH terhadap % absorpsi CO₂ pada pembakaran norit dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Hubungan Konsentrasi Larutan NaOH Terhadap % Absorpsi CO₂

3.4 Pengaruh Massa Batubara Terhadap Efisiensi Penyerapan CO₂ Oleh Larutan NaOH

Penentuan mmol karbon batubara secara teori didasarkan pada mmol karbon pada norit. Konsentrasi NaOH yang digunakan adalah 0,2 N dan konsentrasi HCl adalah 0,245 N. Untuk mmol karbon secara percobaan dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Pengaruh Massa Batubara Terhadap Efisiensi Penyerapan CO₂ Oleh Larutan NaOH

Massa Batubara (mg)	mmol CO ₂ Teori	mmol CO ₂ Percobaan	% Absorpsi
45	3,75	0.836	22.29
70,7	5,8	1.256	21.65
98	8,1	1.525	18.82
123	10,25	1.935	18.88

Pada tabel 3 diatas, % absorpsi yang paling tinggi adalah pada massa batubara 45 mg.

3.5 Pengaruh Kecepatan Aliran Udara Terhadap Efisiensi Penyerapan CO₂ Oleh Larutan NaOH Pada Pembakaran Batubara

Pada variasi kecepatan aliran udara, massa batubara yang digunakan adalah 45 mg. Konsentrasi NaOH adalah 0,2 N dan konsentrasi HCl adalah 0,245 N. Sama halnya dengan norit. Mmol CO₂ percobaan pada batubara dan % absorpsi terdapat pada Tabel 4.

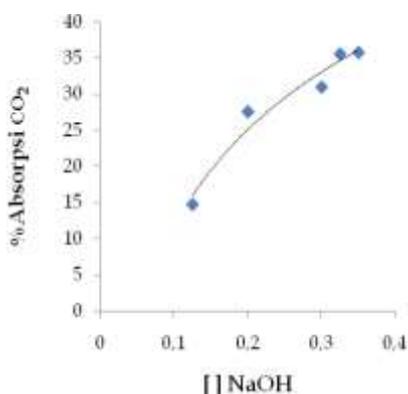
Tabel 4. Pengaruh Kecepatan Aliran Udara Terhadap Absorpsi CO₂

Kecepatan (mL/menit)	mmol CO ₂	% absorpsi
120	0.836	22.29
300	1,035	27.60
420	0.922	24.59

Dari tabel 4, dapat dilihat bahwa % absorpsi yang paling tinggi terdapat pada kecepatan aliran udara 300 mL/menit.

3.6 Pengaruh Konsentrasi Larutan NaOH Sebagai Penyerap CO₂ Pada Pembakaran Batubara

Pada massa yang sama yaitu 45 mg dan kecepatan aliran udara yang sama yaitu 300 mL/menit, maka untuk mengetahui kondisi optimum penyerapan dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi larutan penyerap. Grafik pengaruh konsentrasi NaOH terhadap % absorpsi terlihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Hubungan Konsentrasi Larutan NaOH Terhadap % Absorpsi

Dari Gambar 3, terlihat % absorpsi mulai konstan pada konsentrasi 0,325 N dengan % absorpsi adalah 35,56%.

IV. Kesimpulan

Penyerapan CO₂ hasil pembakaran batubara oleh larutan NaOH dipengaruhi oleh massa sampel, kecepatan aliran udara dan konsentrasi larutan penyerap. Untuk massa 45 mg, % absorpsi CO₂ pada pembakaran batubara adalah 22,29 %. Kecepatan aliran udara adalah tertinggi pada 300 mL/menit dengan % absorpsi adalah 27,60%. Pada kondisi tersebut, konsentrasi larutan NaOH optimum adalah pada 0,325 N dengan % absorpsi 35,56%.

V. Ucapan terima kasih

Terimakasih kepada semua pihak dan analis yang telah membantu jalannya penelitian ini.

Referensi

1. Wisnu, Baskoro., Iwan, Setiawan., Darjat. Sistem pengaman dan monitoring kadar CO₂ berlebih dalam ruangan berbasis mikrokontroler atmega 8535. Jurusan Teknik Universitas Diponegoro.
2. Dewi, Istiyane. **2011**. Pemanfaatan emisi CO₂ dari PLTU batubara dalam pengolahan limbah cair domestik berbasis mikro alga. Pasca Sarjana Universitas Indonesia.
3. Mulyanto, A., Aviantara, B., Dwindrata. **2012**. Penerapan teknologi penangkapan karbon dioksida dari udara bebas menggunakan larutan sodium hidroksida. *Jurnal Teknik Lingkungan*. Jakarta, Juni. ISSN 1441-318X
4. Hairiah, Kurniatun. **2011**. Pengukuran cadangan karbon. Malang : Universitas Brawijaya.
5. Maarif, Fuad., Arif, F Januar. Absorpsi gas karbondioksida (CO₂) dalam biogas dengan larutan NaOH secara kontinyu. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro : Semarang.

ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA KUMARIN DARI KULIT BATANG *Fagraea ceilanica* Thunb. SERTA UJI ANTIOKSIDAN

Rizki Alfajri, Norman Ferdinal, dan Bustanul Arifin

Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

email : ferdinal@yahoo.co.id

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Isolation of coumarin compounds from the bark of *Fagraea ceilanica* Thunb. have done by maceration method using a solvent of n-hexane, ethyl acetate and methanol. A silica gel column was used for the chromatographic isolation of the ethyl acetate extract components. N-hexane and ethyl acetate as the mobile phase in the SGP (Step Gradient Polarity). Isolated compounds in the form of dark yellow crystals as much as 26 mg which has a melting point of 205 - 207°C. It gave a single spot in TLC (Thin Layer Chromatography) (R_f 0.42) which eludated with mixture of n-hexane : ethyl acetate (7:3). It fluorescent under 365 nm UV and become brighter after sprayed with 5% NaOH as the specific reagent for coumarin. Based on the UV and IR spectrum of this compound showed absorption chromophore lactone ring and has a functional group -OH at 3318 cm^{-1} , C-H stretching at 2926 cm^{-1} , C = O stretching at 1698 cm^{-1} , C = C stretching at 1602 cm^{-1} , and C-O stretching at 1263 cm^{-1} which indicates that the isolated compounds such as coumarin group which has the -OH group. Test results antioxidants with DPPH free radical method shows methanol and ethyl acetate extracts were moderate to its activity as an antioxidant which has IC_{50} values respectively - also at 118.76 mg/L and 175.68 mg/L, whereas the n-hexane extract inactive with IC_{50} value of 6524.67 mg/L. Isolated compounds also has potential as a relatively weak antioxidant with IC_{50} value of 358.71 mg/L.

Keywords: *Fagraea ceilanica* Thunb., coumarin, DPPH, antioxidant

I. Pendahuluan

Fagraea merupakan tumbuhan yang telah digunakan secara tradisional sebagai obat-obatan, parfum, serta sebagai tanaman-tanaman ornamental. Tanaman ini tersebar luas di beberapa belahan dunia, seperti di India, Asia tenggara, Cina selatan, Australia utara serta di kepulauan pasifik.^[1]

Beberapa penelitian pada genus *Fagraea* telah dilaporkan berbagai senyawa kimia yang terdapat pada tumbuhan ini, diantara senyawa-senyawa kimia yang telah dilaporkan yaitu *lariciresinol*, *isolariciresinol*, 7,8-dihidro-7-oksi-koniferil alkohol, metil *p*-kumarat, *methyl caffeate*, *methyl syrinat*, *methyl sinapate*, dan *sweroside glucoside*.^[2]

Kandungan senyawa kumarin dari kulit batang *Fagraea ceilanica* Thunb. telah diuji pendahuluan fitokimia dan membuktikan bahwa kulit batang tanaman ini positif mengandung senyawa kumarin. Oleh

sebab itu, untuk mengisolasi senyawa kumarin pada kulit batang ini dilakukan penelitian lebih lanjut dengan mengisolasi senyawa kumarin dari kulit batang *Fagraea ceilanica* Thunb., dan pengujian aktifitas antioksidannya.

II. Metodologi Penelitian

2.1 Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan kimia yang digunakan antara lain heksana (C_6H_{14}), etil asetat ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), metanol (CH_3OH), silika gel 60 (0,063 - 0,200 mm), plat KLT (*silica gel* 60 F 254), Kertas saring Whatman No. 1, pereaksi Meyer, pereaksi Lieberman-Burchard, pereaksi Sianidin, FeCl_3 5%, dan DPPH (1,1-difenil-2-pikrihidrazil).

Peralatan yang digunakan adalah seperangkat alat distilasi, *rotary evaporator* (Heidolph Laborota 4000), *Melting Point* (Stuart SMP10), spektrofotometer ultraviolet visible (Shimadzu PharmaSpec

UV-1700), spektrofotometer inframerah (Thermo Scientific Nicolet iS10), kolom kromatografi dan lampu UV (λ 254 dan 365 nm).

2.2 Prosedur penelitian

2.2.1 Persiapan Sampel

Sampel kulit batang *Fagraea ceilanica* sebanyak 2500 g diambil di lingkungan kampus Universitas Andalas, Limau manis, Padang. Sampel dipotong - potong, dikeringanginkan, digrinder sampai halus, dan ditimbang, kemudian diuji profil fitokimia.^[3]

2.2.2. Ekstraksi

Serbuk halus kulit batang *Fagraea ceilanica* sebanyak 600 g dimaserasi dengan pelarut heksana selama 3-4 hari secara berulang-ulang. Hasil maserasi kemudian disaring dan dipekatkan *in vacuo* dengan rotary evaporator sehingga diperoleh ekstrak pekat heksana.

Selanjutnya, sampel dimaserasi dengan pelarut etil asetat kemudian metanol dengan cara yang sama dan diperoleh ekstrak pekat etil asetat dan ekstrak pekat metanol.

2.2.3. Pemurnian

Sebelum diisolasi lebih lanjut, terhadap masing-masing ekstrak dilakukan uji KLT dan uji kandungan kumarin dengan penampak noda NaOH 5% pada plat KLT dibawah sinar UV.

Ekstrak etil asetat digunakan untuk pemurnian selanjutnya menggunakan kromatografi kolom dengan sistim SGP (*Step Gradient Polarity*) dan kromatografi kertas preparatif.^[4]

Selanjutnya dielusi dengan pelarut berbeda kepolaran dimulai dari pelarut heksana, heksana - etil asetat, etil asetat.

Hasil kromatografi kolom dilakukan uji KLT dan diperoleh 13 fraksi yaitu fraksi A-M. Fraksi H yang positif kumarin di kromatografi kertas preparatif dengan asam asetat 15%. Dari hasil pemurnian, diperoleh senyawa hasil isolasi yang memberikan noda tunggal berwarna ungu terang ($R_f = 0,42$) dengan eluen heksana:etil

asetat (7:3) dan fluoresensi semakin terang setelah disemprotkan NaOH 5% dibawah sinar UV 365 nm dari uji KLT.

2.2.4. Uji kemurnian senyawa hasil isolasi

Terhadap senyawa hasil isolasi dilakukan pengukuran titik leleh, kemudian dilakukan uji KLT dengan berbagai variasi kepolaran eluen dan diungkap dengan reagen NaOH 5%.

2.2.5. Karakterisasi

Senyawa hasil isolasi dikarakterisasi menggunakan spektroskopi UV dan IR.

2.2.6. Metode Uji Aktivitas Antioksidan

2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) ditimbang sebanyak 3,94 mg, dilarutkan hingga 100 mL dengan metanol. Larutan dipipet sebanyak 3 mL, dimasukkan ke dalam vial dan ditambahkan 1 mL metanol. Larutan didiamkan selama 30 menit ditempat gelap, kemudian diukur serapan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 517 nm dan digunakan sebagai absorban kontrol.

Masing-masing ekstrak heksana, ekstrak etil asetat dan ekstrak metanol ditimbang 10 mg, dilarutkan hingga 10 mL dengan metanol dan diperoleh konsentrasi 1000 mg/L dan dibuat variasi konsentrasi. Konsentrasi ekstrak heksana, etil asetat dan metanol dibuat menjadi 50, 100, 150, 200 dan 250 mg/L. Senyawa hasil isolasi juga di uji aktifitas antioksidan dengan konsentrasi larutan 20, 40, 60, 80 dan 100 mg/L. Dilakukan cara yang sama, serapan larutan diukur. Aktifitas antioksidan ditentukan oleh besarnya hambatan radikal bebas.^[5]

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil uji fitokimia

Kulit batang *Fagraea ceilanica* Thunb. dilakukan uji fitokimia, hasil uji fitokimia dari kulit batang *Fagraea ceilanica* Thunb. dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Hasil uji fitokimia kulit batang *Fagraea ceilanica* Thunb.

No	Kandungan Kimia	Pereaksi	Hasil
1.	Fenolik	FeCl ₃	+
2.	Flavonoid	HCl/Mg	+
3.	Saponin	H ₂ O/HCl	-

4.	Triterpenoid	Lieberman-Burchard	+
5.	Steroid	Liebermann-Burchard	+
6.	Alkaloid	Mayer	+
7.	Kumarin	NaOH 1%	+

3.2 Analisis senyawa hasil isolasi

Senyawa hasil isolasi yang diperoleh berupa kristal berwarna kuning tua yang memiliki titik leleh 205-207 °C. Dari hasil uji KLT berbagai variasi kepolaran eluen, senyawa tetap memberikan noda tunggal berwarna ungu terang ($R_f = 0,42$) dengan eluen heksana : etil asetat (7:3) dan fluoresensi semakin terang setelah disemprotkan NaOH 5% dibawah sinar UV 365 nm dari uji KLT

Tabel 2. Hasil uji KLT senyawa hasil isolasi dengan berbagai variasi kepolaran eluen

No.	Eluen	Rf
1.	heksana : etil asetat (7 : 3)	0,42
2.	heksana : etil asetat (5 : 5)	0,62
3.	heksana : etil asetat (3 : 7)	0,82

Spektrum UV senyawa hasil isolasi memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang 228,8 nm, 251,4 nm, 288,8 nm, 296,4 nm, dan 344,4 nm. Spektrum senyawa kumarin ditandai pada 2 puncak, dari spektrum senyawa ini yaitu pada panjang gelombang 288,8 nm dan 344,4 nm yang menunjukkan serapan kromofor lakton.

Hasil pengukuran dengan menggunakan pereaksi geser dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Serapan maksimum spektrum UV menggunakan pereaksi geser

Pereaksi Geser	Serapan Maksimum (nm)	
	Pita I	Pita III
MeOH (pembanding)	344,4	228,8
MeOH + NaOH	391,6	240,8
MeOH + AlCl ₃	344,4	228,8
MeOH + AlCl ₃ + HCl	344,4	228,8
MeOH + NaOAc	391,4	214,4
MeOH + NaOAc + H ₃ BO ₃	344,4	228,8

Penambahan pereaksi NaOH memperlihatkan pergeseran batokromik sebesar 47 nm pada pita I dan 12 nm pada pita II dengan intensitas naik. Pola spektrum yang demikian memberikan indikasi terbukanya cincin lakton yang

menunjukkan senyawa hasil isolasi adalah kumarin.

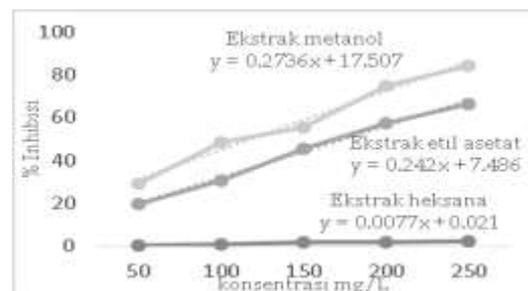
Penambahan pereaksi geser AlCl₃ dan AlCl₃ + HCl tidak memperlihatkan pergeseran batokromik. Penambahan pereaksi geser NaOAc memperlihatkan pergeseran batokromik sebesar 47 nm pada pita I dengan intensitas naik. Pola spektrum demikian memberikan indikasi adanya gugus hidroksil (-OH) pada posisi 7 yang bersifat asam. Penambahan pereaksi geser NaOAc + H₃BO₃ tidak memperlihatkan pergeseran batokromik.

Spektrum IR senyawa hasil isolasi memberikan beberapa serapan yaitu: gugus fungsi -OH pada 3318 cm⁻¹, C-H stretching pada 2926, C=O stretching pada 1698 cm⁻¹, C=C stretching pada 1602 cm⁻¹, dan C-O stretching pada 1263 cm⁻¹.

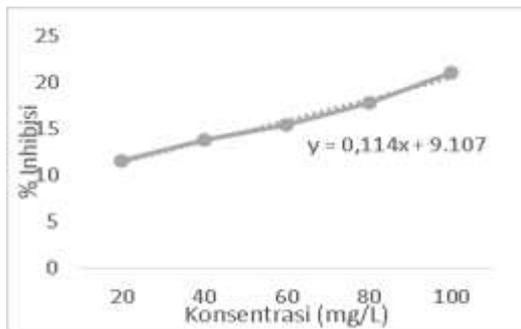
Berdasarkan informasi yang diperoleh dari spektrum UV, pereaksi geser dan spektrum IR serta uji spesifik menggunakan reagen NaOH 5% menunjukkan bahwa senyawa hasil isolasi berupa golongan kumarin yang memiliki gugus -OH.

3.3 Uji aktifitas antioksidan

Uji aktifitas antioksidan terhadap ekstrak heksana, ekstrak etil asetat, ekstrak metanol dan senyawa hasil isolasi menggunakan metode DPPH. Hasil dari pengujian tersebut didapatkan persamaan regresi yang dapat dilihat pada grafik berikut.



Gambar 1. Grafik persamaan regresi pengukuran antioksidan dengan metoda DPPH dari ekstrak heksana, etil asetat dan metanol.



Gambar 2. Grafik persamaan regresi pengukuran antioksidan dengan metoda DPPH dari senyawa hasil isolasi.

Persamaan regresi dari garafik diatasdapat diperoleh nilai IC_{50} dari masing-masing ekstrak dan senyawa hasil isolasi. Nilai IC_{50} ekstrak metanol dan etil asetat tergolong sedang untuk keaktifannya sebagai antioksidan yaitu memiliki IC_{50} berturut - turut sebesar 118,76 dan 175,68 mg/L. Sedangkan untuk ekstrak heksana tidak aktif sebagai antioksidan dengan IC_{50} sangat besar yaitu 6490,78 mg/L.

Untuk senyawa hasil isolasi juga berpotensi sebagai antioksidan yang tergolong lemah keaktifannya dengan IC_{50} sebesar 358,71 mg/L.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil isolasi termasuk kedalam golongan kumarin yang memiliki gugus -OH dengan titik leleh 205°C - 207°C. Senyawa ini aktif lemah sebagai antioksidan dengan nilai IC_{50} didapatkan sebesar 358,71 mg/L.

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada analis Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam yang telah banyak memfasilitasi penulis selama penelitian.

Referensi

1. Motley, T. J., **2004**, The ethnobotany of Fagraea Thunb. (Gentianaceae) :The timber of Malesia and the scent of Polynesia., *Economic Botany*, 58 (3), 396-409.

2. Backlund M, Oxelman B, Bremer B., **2000**, Phylogenetic relationships within the Gentianales based on ndhF and rbcL sequences, with particular reference to the Loganiaceae., *american journal of botany*, 87(7):1029-1043.
3. Kristiati, A. N., **2008**, Buku Ajar Fitokimia, Airlangga University Press: Surabaya
4. Ibrahim, S., **1998**, Teknik Laboratorium Kmia Organik, Pasca Sarjana Universitas Andalas. Hal. 19, 35-42
5. Kumar, H. V. K., Navyashree, S. N., Rakshitha, H. R. dan Chauhan, J. B., **2012**, Studies on the free radical scavenging activity of Syagrus romanzoffiana, *International journal of pharmaceutical and biomedical research*, Vol. 3 (2), 81-8

ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA TRITERPENOID DARI EKSTRAK KAYU SURIAN (*Toona sinensis*)

Suryati, Hazli Nurdin, dan Nurul Amalia

Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

email : suryati_chemua@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Isolation and characterization of triterpenoid compounds from the ethyl acetate extract wood surian (*Toona sinensis*) has been performed. Extraction of wood samples for the work done by maceration method using the solvent hexane, ethyl acetate and methanol. Compound in ethyl acetate extract was separated using column chromatography and chromatotron in SGP (Step Gradients Polarity). Isolated compounds in the form of white needle crystals with a melting point of 177-178 °C. Thin layer chromatography test gives a single red staining after revealed the Liebermann-Burchard reagent (LB). UV spectra data provide absorption at a wavelength of 203.00 nm showed no conjugated double bonds in the compound. Infrared spectral data provide some absorption band is at wave number 3448.09 cm^{-1} indicates the presence of strain OH supported by the CO absorption at wave number 1057.44 cm^{-1} , at 2920.26 cm^{-1} known of the CH stretching, at 1647.77 cm^{-1} , 1559.68 cm^{-1} and 1458.07 cm^{-1} discovery of a strain of C = C accumulated. Uptake triterpenoid compounds are typical of geminal dimethyl peaks shown in wave number 1376.05 cm^{-1} . The test results showed that the antioxidant ethyl acetate and methanol extracts of wood surian active as an antioxidant with IC_{50} values of each 34.02 mg/L and 31.59 mg/L.

Keywords : *Toona sinensis*, triterpenoid, antioxidant

Pendahuluan

Tumbuhan famili Meliaceae mengandung minyak atsiri, arylpropanoid, acetogenin, kumarin, flavonoid, tanin, protoalkaloid, bittertetranotriterpenoid, diterpenoid, triterpenoid dan saponin. Senyawa tersebut berfungsi sebagai insektisida, antifeding, insect-repellent, antiinflammatory, antioksidan, sitotoksik dan antitumor.^[1]

Salah satu spesies dari famili meliaceae adalah *Toona sinensis* atau dikenal dengan nama surian. Secara empiris hampir semua bagian pohon termasuk biji, kulit batang, kulit akar, tangkai, dan daun digunakan sebagai obat tradisional maupun biopestisida di berbagai negara.^[2]

Kandungan dari kayu surian berupa senyawa fenolik, flavonoid, steroid, triterpenoid, dan

kumarin serta potensinya sebagai antikanker masih belum diketahui oleh masyarakat banyak. Sehubungan dengan hal tersebut, maka dalam penelitian ini akan dilakukan isolasi senyawa yang terkandung di dalam ekstrak kayu surian serta pengujian bioaktifitas ekstrak kayu surian sebagai antioksidan.

I. Metodologi Penelitian

2.1 Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan kimia yang digunakan antara lain heksana (C_6H_{14}), etil asetat ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), metanol (CH_3OH), silika gel 60 (0,063 – 0,200 mm), plat KLT (silica gel 60 F 254), pereaksi Meyer, pereaksi Liebermann-Burchard, pereaksi Sianidin, FeCl_3 5%, dan DPPH ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6$).

Peralatan yang digunakan adalah seperangkat alat distilasi, rotary evaporator (Heidolph

Laborota 4000), *Melting Point* (Stuart SMP10), spektrofotometer ultraviolet visible (Shimadzu PharmaSpec UV-1700), spektrofotometer inframerah (Thermo Scientific Nicolet iS10), kolom kromatografi, kromatotron, lampu UV (λ 254 dan 365 nm), dan peralatan gelas yang umum digunakan dalam laboratorium.

2.2 Prosedur penelitian

2.2.1 Persiapan Sampel

Sampel kayu surian sebanyak 2000 gram diambil di daerah Jorong Kampung Dalam Kanagarian Limbanang Kabupaten Limapuluh Kota, Payakumbuh. Sampel dipotong - potong, dikeringanginkan, digrinder sampai halus, dan ditimbang, kemudian diuji profil fitokimia.^[3]

2.2.2. Ekstraksi

1050 gram serbuk halus kayu surian dimaserasi dengan pelarut heksana selama 3-4 hari secara berulang-ulang. Hasil maserasi kemudian disaring dan dipekatkan *in vacuo* dengan *rotary evaporator* sehingga diperoleh ekstrak pekat heksana.

Selanjutnya, sampel dimaserasi dengan pelarut etil asetat kemudian metanol dengan cara yang sama dan diperoleh ekstrak pekat etil asetat dan ekstrak pekat metanol.

2.2.3. Pemurnian

Sebelum diisolasi lebih lanjut, terhadap masing-masing ekstrak dilakukan uji KLT dan uji kandungan triterpenoid menggunakan reagen Liebermann-Burchard (LB).

Ekstrak etil asetat digunakan untuk pemurnian selanjutnya menggunakan kromatografi kolom dan kromatotron dengan sistim SGP (*Step Gradient Polarity*).^[4]

Ekstrak dicampur dengan silika gel (1:1) hingga homogen kemudian dimasukkan ke dalam kolom yang telah disiapkan. Selanjutnya dielus dengan pelarut berbeda kepolaran dimulai dari pelarut heksana, heksana - etil asetat, etil asetat, dan etil asetat - metanol.

Dari hasil kromatografi kolom dilakukan uji KLT dan diperoleh 33 fraksi. Fraksi XIV yang

positif triterpenoid dikromatotron. Hasil kromatotron dilakukan uji KLT dan diperoleh 9 subfraksi. Subfraksi E dimurnikan lebih lanjut dengan metode rekristalisasi menggunakan pelarut etil asetat. Dari hasil pemurnian, diperoleh senyawa hasil isolasi yang memberikan noda tunggal berwarna merah pada Rf 0,22 setelah diuji KLT dan diungkap dengan reagen Liebermann-Burchard (LB).

2.2.4. Uji kemurnian senyawa hasil isolasi

Terhadap senyawa hasil isolasi dilakukan pengukuran titik leleh, kemudian dilakukan uji KLT dengan berbagai variasi kepolaran eluen dan diungkap dengan reagen Liebermann-Burchard (LB).

2.2.5. Karakterisasi

Senyawa hasil isolasi dikarakterisasi menggunakan spektroskopi UV dan IR.

2.2.6. Metode Uji Aktivitas Antioksidan

2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) ditimbang sebanyak 3,94 mg, dilarutkan hingga 100 mL dengan metanol. Larutan dipipet sebanyak 3 mL, dimasukkan ke dalam vial dan ditambahkan 1 mL metanol. Larutan didiamkan selama 30 menit ditempat gelap, kemudian diukur serapan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 517 nm dan digunakan sebagai absorban kontrol.

Masing-masing ekstrak heksana, ekstrak etil asetat dan ekstrak metanol ditimbang 10 mg, dilarutkan hingga 10 mL dengan metanol dan diperoleh konsentrasi 1000 mg/L. Dengan cara yang sama, serapan larutan diukur dan digunakan sebagai absorban sampel.

Konsentrasi ekstrak etil asetat dan metanol dibuat menjadi 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, dan 50 mg/L. Dengan cara yang sama, serapan larutan diukur. Aktifitas antioksidan ditentukan oleh besarnya hambatan radikal bebas.

II. Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil uji fitokimia

Tabel 1. Hasil uji fitokimia kayu surian (*Toona sinensis*)

No	Kandungan	Pereaksi	Hasil
----	-----------	----------	-------

	Kimia		
1.	Alkaloid	Mayer	-
2.	Flavonoid	HCl/Mg	+
3.	Fenolik	FeCl ₃	+
4.	Triterpenoid	Lieberman-Burchard	+
5.	Steroid	Liebermann-Burchard	+
6.	Saponin	Air/busca	-
7.	Kumarin	NaOH 1%	+

3.2 Analisis senyawa hasil isolasi

Senyawa hasil isolasi yang diperoleh berupa kristal jarum berwarna putih yang memiliki titik leleh 177-178 °C. Dari hasil uji KLT berbagai variasi kepolaran eluen, senyawa tetap memberikan noda tunggal berwarna merah setelah diungkap dengan reagen Liebermann-Burchard (LB).

Tabel 2. Hasil uji KLT senyawa hasil isolasi dengan berbagai variasi kepolaran eluen

No.	Eluen	Rf
1.	heksana : etil asetat (9 : 1)	0,02
2.	heksana : etil asetat (8 : 2)	0,07
3.	heksana : etil asetat (7 : 3)	0,22
4.	heksana : etil asetat (6 : 4)	0,38
5.	heksana : etil asetat (5 : 5)	0,58

Spektrum UV senyawa hasil isolasi memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang 203,00 nm yang menunjukkan tidak adanya ikatan rangkap berkonjugasi pada senyawa.

Spektrum IR senyawa hasil isolasi memberikan beberapa serapan yaitu: pada 3448,09 cm⁻¹ adanya regangan OH yang didukung dengan adanya serapan C-O alkoksi pada 1057,44 cm⁻¹. C-H *stretching* pada 2920,26 cm⁻¹. Regangan C=C yang terakumulasi pada 1647,77 cm⁻¹, 1559,68 cm⁻¹ dan 1458,07 cm⁻¹. Serapan khas dari senyawa triterpenoid yaitu puncak geminal dimetil pada 1376,05 cm⁻¹.^[5]

Berdasarkan informasi yang diperoleh dari spektrum UV dan spektrum IR serta uji spesifik menggunakan reagen Liebermann-Burchard (LB) mendukung bahwa senyawa hasil isolasi merupakan golongan triterpenoid.

3.3 Uji aktifitas antioksidan

Uji aktifitas antioksidan terhadap ekstrak heksana, ekstrak etil asetat dan ekstrak metanol menggunakan metode DPPH.

Tabel 3. Persen inhibisi ekstrak metanol, ekstrak etil asetat dan ekstrak heksana konsentrasi 1000 mg/L

No.	Larutan	Inhibisi (%)
1.	Ekstrak Metanol	79,59
2.	Ekstrak Etil asetat	76,31
3.	Ekstrak heksana	12,27

Data diatas menunjukkan bahwa ekstrak heksana tidak memiliki aktifitas antioksidan yang baik dibanding ekstrak etil asetat dan ekstrak metanol.

Tabel 4. Persen inhibisi ekstrak etil asetat kayu surian pada beberapa konsentrasi

No.	Konsentrasi (mg/L)	Inhibisi (%)
1.	10	3,16
2.	20	25,64
3.	30	48,24
4.	40	62,82
5.	50	74,12

Tabel 5. Persen inhibisi ekstrak metanol kayu surian pada beberapa konsentrasi

No.	Konsentrasi (mg/L)	Inhibisi (%)
1.	10	4,74
2.	20	34,02
3.	30	53,58
4.	40	65,25
5.	50	77,89

Berdasarkan persen inhibisi yang diperoleh, nilai IC₅₀ dari ekstrak etil asetat dan metanol berturut-turut adalah 34,02 mg/L dan 31,64 mg/L. Hal ini menunjukkan bahwa ekstrak etil

asetat dan ekstrak metanol dari kayu surian aktif sebagai antioksidan.

III. Kesimpulan

Senyawa hasil isolasi dari ekstrak etil asetat kayu surian (*Toona sinensis*) diperoleh berupa kristal jarum berwarna putih yang memiliki titik leleh 177-178 °C dan menunjukkan uji positif triterpenoid dengan pereaksi Liebermann-Burchard (LB). Data spektroskopi UV dan IR mendukung bahwa senyawa hasil isolasi merupakan golongan triterpenoid. Hasil uji antioksidan menunjukkan bahwa ekstrak etil asetat dan ekstrak metanol dari kayu surian aktif sebagai antioksidan dengan nilai IC₅₀ masing - masing 34,02 mg/L dan 31,59 mg/L.

IV. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada analis Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam yang telah banyak memfasilitasi penulis selama penelitian.

Referensi

1. Santoni, A., Nurdin, H., Manjang, Y., Achmad, S. A., **2009**, Minyak atsiri dari *Toona sinensis* dan uji aktivitas insektisida, *Jurnal Ris. Kim*, 2, 101-106.
2. Sari, R. K, Syafii W., Achmadi, S. S., Hanafi, M., **2011**, Komposisi kimia dan aktivitas anti kanker minyak atsiri kayu teras surian (*Toona sinensis* Roemor), *Jurnal Ilmu dan Teknologi Kayu Tropis*, Vol.9: 188-197
3. Kristiati, A. N., **2008**, Buku Ajar Fitokimia, Airlangga University Press: Surabaya
4. Ibrahim, S., **1998**, Teknik Laboratorium Kmia Organik, Pasca Sarjana Universitas Andalas. Hal. 19, 35-42
5. Silverstein RM, Bassler GC, dan Morrill TC., **1981**, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 4th Ed., John Wiley and Sons, Hal. 136-140, 306-311.

PENGARUH BEBERAPA PERLAKUAN TERHADAP PENGURANGAN KADAR FORMALIN PADA TAHU YANG DITENTUKAN SECARA SPEKTROFOTOMETRI

Vinda Vriska Darman, Zamzibar Zuki dan Yulizar Yusuf

Laboratorium Kimia Analitik Terapan Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: vinda_darman@yahoo.co.id

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

The treatments cases of tofu by using hazardous chemicals (Formaldehyde) still common among in the public, it is necessary to tofu handling that is safe for the public. It has been conducted research on the effects of some treatments on reducing levels of formaldehyde in 2 types of tofu, that tofu I and tofu II, which is determined by UV-Vis spectrophotometry at a wavelength 412.78 nm and temperature at 40 °C. First, tofu soaked in formaldehyde solution (300 mg / L) for 24 hours, then washed, soaked and boiled. The filtrate was reacted with Nash reagent. Yellow color formed was measured at λ 412.78 nm. The results showed that there is a decrease of content formaldehyde in the sample has 18.39% tofu I and 22.63% for the tofu II after washed, 25.91% and 25.51% after soaked, 63.21% and 72.02% after boiled. Furthermore, tofu of the market that allegedly contain formaldehyde and then washed, soaked and boiled. The results showed that there is a decrease in content formaldehyde in the sample tofu I and II has 38.40% and 29.49% after washed, 52.17% and 53.22% after soaked, 87.32% and 85.42% after boiled.

Keywords: Formaldehyde, Nash, Tofu, spectrophotometry

I. Pendahuluan

Tahu mempunyai mutu protein nabati terbaik karena mempunyai komposisi asam amino paling lengkap dan diyakini memiliki daya cerna yang tinggi. Masyarakat cenderung lebih memilih mengkonsumsi tahu sebagai bahan makanan pengganti protein hewani untuk memenuhi kebutuhan gizi karena harganya lebih terjangkau [1].

Kualitas pangan yang dikonsumsi harus memenuhi beberapa kriteria diantaranya adalah aman, bergizi, bermutu, dan dapat terjangkau oleh daya beli masyarakat. Aman yang dimaksud disini meliputi bebas dari pencemaran biologis, mikrobiologis dan kimia. Namun dengan seringnya waktu, nilai gizi dari beberapa pangan dapat berkurang karena terjadinya reaksi kimia didalam bahan pangan itu sendiri

yang diakibatkan oleh mikroba maupun pengaruh lingkungan sekitar [2]. Kerusakan dan kehilangan bahan pangan dapat diatasi atau dikurangi dengan cara pemberian bahan kimia atau bahan tambahan makanan yang bertujuan untuk mempertahankan nilai gizi, warna, cita rasa, dan memperpanjang waktu penyimpanan pangan [3].

Penggunaan formalin banyak digunakan pada bahan pangan yang mudah mengalami pembusukan karena aktivitas mikroba, penambahan formalin dapat mencegah pertumbuhan mikroba yang menyebabkan pembusukan sehingga masa penyimpanan produksi semakin lama [4].

Sampai saat ini, praktek penggunaan formalin sebagai pengawet bahan makanan masih sering dilakukan oleh produsen, seperti terungkap dari hasil survei di

beberapa daerah [5]. Dengan demikian, bahan makanan berformalin menjadi ancaman bagi kesehatan dan keselamatan jiwa masyarakat, baik dalam jangka waktu pendek maupun panjang [6]. Oleh karena itu, perlu ada upaya yang harus dilakukan untuk menjamin bahan makanan yang akan dikonsumsi masyarakat bebas formalin. Berdasarkan latar belakang dan survey awal lapangan, maka perlu dilakukan penelitian tentang pengaruh beberapa perlakuan yaitu pencucian, perendaman dan perebusan pada sampel tahu terhadap pengurangan kadar formalin. Untuk hasil pengujian terlebih dahulu dilakukan terhadap sampel yang direndam dalam larutan formalin dan setelah itu baru dianalisis dengan beberapa perlakuan, dan untuk pengujian selanjutnya dilakukan analisis terhadap beberapa perlakuan pada sampel yang dijual dipasaran. Analisis ini menggunakan spektrofotometri sinar tampak [7].

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu Formalin 37 %, ammonium asetat ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) (Merck), asam asetat glacial (CH_3COOH), asetil aseton ($\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$), akuadest, sampel tahu.

Peralatan gelas yang digunakan yaitu erlenmeyer, gelas piala, gelas ukur, labu ukur, kaca arloji, spatula, lumpang alu. Sedangkan peralatan instrumen yang digunakan yaitu spektrofotometer UV-Vis.

2.2. Prosedur penelitian

Persiapan sampel

Sampel berasal dari dua macam tahu yang proses pembuatannya berbeda. Sampel diberi kode sampel tahu I dan sampel tahu II. Tahap selanjutnya masing - masing sampel tahu I atau tahu II baik yang sebelum direndam atau yang sudah direndam dalam larutan formalin ditimbang sebanyak 10 gram dan ditambah akuadest sebanyak 50 mL. Masing - masing sampel dihaluskan dengan lumpang kemudian disaring dengan kertas saring kemudian filtrat yang telah disaring dilakukan pemeriksaan dengan penambahan reagent Nash.

Pembuatan reagen Nash

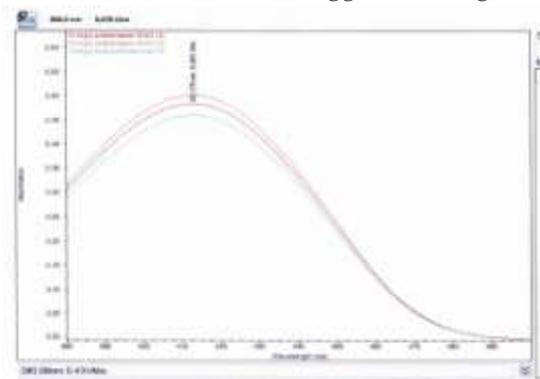
Sebanyak 2 mL asetil aseton, 3 mL asam asetat dan 150 g ammonium asetat dilarutkan dengan akuadest dan dicukupkan volumenya hingga 1 L.

Pengaruh Suhu Terhadap Penentuan Panjang Gelombang dan Nilai Serapan Maksimum

Dipipet sebanyak masing - masing 5 mL larutan formalin 10 mg/L kedalam labu ukur 25 mL. Ditambahkan 5 mL akuadest dan 5mL pereaksi Nash. Masing - masing campuran dipanaskan dengan penangas air pada suhu 40 °C, 60 °C dan pada suhu kamar selama 30 menit. Setelah dingin ditepatkan volumenya menggunakan akuadest, dikocok hingga homogen. Diamati serapannya pada panjang gelombang 380 - 490 nm dengan alat spektrofotometer UV-Vis hingga didapat nilai serapan maksimum untuk setiap suhu.

Pembuatan Kurva Kalibrasi

Masing - masing larutan formalin dengan konsentrasi 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 mg/L. Dipipet 5 mL kedalam masing - masing labu 25 mL kemudian ditambahkan akuadest 5 mL dan 5 mL pereaksi Nash lalu dipanaskan dalam penangas air pada suhu optimum selama 30 menit. Setelah dingin ditepatkan volumenya menggunakan akuadest, dikocok hingga homogen.



Serapannya diukur pada $\lambda_{\text{maks}} = 412,78$ nm.

Gambar 1. Spektrum serapan maksimum larutan formalin pada panjang gelombang dan suhu optimum

Batas Deteksi dan Batas Kuantitasi

Setelah kurva kalibrasi diperoleh, konsentrasi terkecil yang masih dapat terdeteksi

(LOD) dan terdeteksi secara kuantitatif (LOQ) dihitung secara statistik melalui garis linier dari kurva standar, setelah diperoleh data simpangan baku respon analitik dari blanko dan slope (b) pada persamaan garis $y = a + bx$.

Penentuan Persen Perolehan Kembali

Masing-masing sampel ditimbang sebanyak 10 gram, dihancurkan dengan lumpang kemudian ditambahkan formalin konsentrasi 14 mg/L. sampel disaring kedalam labu ukur 50 mL sambil ditambahkan akuadest sebanyak 50 mL. Larutan dipipet sebanyak 5 mL ke dalam labu 25 mL, ditambahkan 5 mL reagen Nash dan 5 mL akuadest. Campuran tersebut dipanaskan pada suhu 40 °C selama 30 menit, didinginkan dan ditepatkan volumenya dengan akuadest kemudian diukur serapannya pada panjang gelombang maksimum. Persen perolehan kembali diperoleh dari perbandingan konsentrasi sampel setelah adisi dengan sejumlah konsentrasi standar dan sampel.

$$\% \text{ Recovery} = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100 \%$$

Keterangan :

- C_1 = Konsentrasi sampel setelah adisi
- C_2 = Konsentrasi sampel sebelum adisi
- C_3 = Konsentrasi Standar yang ditambahkan

III. Hasil dan Pembahasan

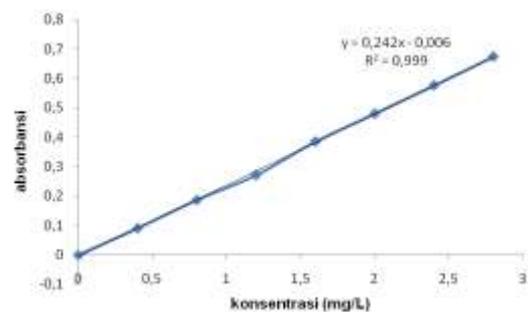
Panjang Gelombang dan Suhu untuk Menghasilkan Absorban yang Maksimum

Larutan formalin yang diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis memberikan serapan optimum pada panjang gelombang 412,87 nm dan suhu optimum 40 °C dalam pelarut air dan penambahan reagen Nash (Ammonium asetat, Asam asetat glasial dan Asetil aseton). Hasil spektrum serapan larutan formalin lebih lengkap dapat dilihat pada Gambar 1.

Dari hasil pengukuran didapatkan panjang gelombang maksimum yaitu 412,87 nm dan suhu optimum 40 °C dimana pada suhu tersebut dapat menghasilkan nilai absorpsi yang maksimum.

Linearitas dan Kurva Kalibrasi Standar Larutan Formalin

Linieritas adalah suatu koefisien korelasi antara konsentrasi larutan standar dengan serapan yang dihasilkan yang merupakan garis lurus. Uji linieritas dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi yang dapat menghasilkan persamaan garis regresi serta nilai koefisien determinasi yaitu untuk mengetahui hubungan antara konsentrasi larutan baku dengan nilai serapan yang dihasilkan. Hal ini dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Kurva kalibrasi larutan formalin berupa perbandingan antara konsentrasi (mg/L) dengan nilai absorpsi

Dari hasil pengujian didapatkan persamaan regresi dari kurva kalibrasi yang diperoleh adalah $y = 0,242x - 0,006$ dengan nilai $R^2 = 0,999$. Harga R^2 yang mendekati nilai 1 menyatakan hubungan yang linier antara konsentrasi dengan serapan yang dihasilkan.

Penentuan LOD dan LOQ

Batas deteksi atau *Limit of detection* (LOD) adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi dan masih memberikan respon yang signifikan dibandingkan dengan blanko. Sedangkan batas kuantitasi atau *Limit of quantitation* (LOQ) merupakan parameter pada analisis renik dan diartikan sebagai kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama. Berdasarkan perhitungan secara statistik menggunakan persamaan garis regresi dari kurva kalibrasi, diperoleh batas deteksi larutan formalin sebesar 0,077 mg/L dan batas kuantitasi larutan formalin sebesar 0,257 mg/L.

Penentuan kadar formalin pada sampel tahu yang direndam dengan larutan formalin

Dari hasil pengujian pada sampel tahu I dan tahu II, didapatkan persentase pengurangan formalin pada masing - masing sampel. Dimana dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik persentase pengurangan formalin tahu I dan tahu II yang direndam formalin

Dari hasil analisa dapat dilihat bahwa kadar formalin pada sampel tahu dapat dikurangi dengan memberikan beberapa perlakuan terlebih dahulu. Dari beberapa perlakuan tersebut, perebusan dapat menurunkan kadar formalin yang lebih banyak yakni 63,21% untuk tahu I dan 72,02 % untuk tahu II.

Penentuan Kadar Formalin pada Sampel Tahu yang Dijual Di Pasar Raya Padang

Dari hasil penelitian pada sampel tahu I dan tahu II yang dijual di pasar raya Padang, didapatkan persentase pengurangan formalin dari masing - masing sampel dengan beberapa perlakuan dimana dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Grafik persentase pengurangan formalin tahu I dan tahu II yang dijual di pasar raya Padang

Dari hasil analisa dapat dilihat bahwa perebusan memang merupakan cara terbaik untuk menghilangkan kadar formalin pada sampel tahu.

Hasil Pengukuran Perolehan Kembali (%)

Penentuan perolehan kembali bertujuan untuk mengetahui tingkat ketepatan suatu metode yang dilakukan dengan cara membandingkan konsentrasi sampel setelah adisi dengan konsentrasi standar dan sampel. Dari hasil pengujian didapatkan perolehan kembali pada sampel ikan yang ditambahkan formalin dengan konsentrasi 14 µg/mL yaitu 105,67 % untuk tahu I dan 102,89 % untuk tahu II. Hasil uji perolehan kembali yang memenuhi syarat adalah 99 % - 110 %. Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa metode ini memiliki ketepatan yang cukup baik.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, diperoleh hasil penurunan kadar formalin dalam sampel tahu I sebanyak 18,39% dan 22,63% untuk tahu II setelah pencucian, 25,91% dan 25,51% setelah perendaman, 63,21% dan 72,02% setelah perebusan. Hasil penurunan kadar formalin dalam sampel tahu I dan II dari pasar yang diduga mengandung formalin sebanyak 38,40% dan 29,49% setelah pencucian, 52,17% dan 53,22% setelah perendaman, 87,32% dan 85,42% setelah perebusan.

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada analis laboratorium Jurusan Kimia Universitas Andalas dan semua pihak yang membantu penelitian ini.

Referensi

1. Aoyagi, A., and Shurleff, W., **1975**, The Book of Tofu, Food For Mankind, Auntum Press, Brooklyn, Massacheus, 1
2. Direktorat, **1979**, Departemen Kesehatan RI; Daftar Komposisi Bahan Makanan, Bhratara Karya Aksara, Jakarta

3. Winarno, F. G., **1992**, Kimia Pangan dan Gizi, Gramedia Pustaka Utama, Jakarta
4. Muchtadi, D., **1989**, Evaluasi Nilai Gizi Pangan [PAU Pangan dan Gizi], Institut Pertanian Bogor
5. Kiernan, J. A., **2000**, Formaldehyde, Formalin, Paraformaldehyde, and Glutaraldehyde: What They Are and What They Do, *Microscopy Today*, pp. 8-12
6. Nadeau, O. W., and Carlson, G. M., **2007**, Protein Interactions Captured by Chemical Cross-linking One-Step Cross-linking with Formaldehyde, Cold Spring Harbor Laboratory, New York
7. Aswad, M., Fatmawaty, A., Nursamsiar, dan Rahmawanti, **2011**, Validasi Metode spektrofotometri sinar Tampak untuk Analisis Formalin Dalam Tahu, *Majalah Farmasi dan Farmakologi*, 15, hal. 26 - 29

ISOLASI TERPENOID FRAKSI AKTIF ANTIOKSIDAN DARI DAUN ANDONG (*Cordyline fruticosa* [L.] A. Cheval)

Zulfadli, Norman Ferdinal, dan Bustanul Arifin

Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: ferdinaln@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

The isolation of terpenoids from Andong leaf extracts has been done by maceration method using n-hexane, etil acetate and methanol solvents. The antioxidant properties of extracts from each solvent were measured by DPPH method. Antioxidant activity (IC_{50}) of each extracts were: 134,09 mg/L; 86,378 mg/L and 86,815 mg/L for n-hexane, etil acetate and methanol respectively. Etil acetate extract had the highest antioxidant activity compared to others. The extract of etil acetate was separated by column chromatography by using silica gel as stationary phase and n-hexane, etil acetate and methanol as mobile phase. The chromatography process was using Step Gradient Polarity (SGP) method. The result compounds were white solid form which gave single stain for some eluens in Thin Layer Chromatography (TLC) and having melting point at 124,7 to 125,9° C. The characterization of isolate compound was done by using UV spectrophotometer, resulting that the absorbant of isolate compound was at 200 nm, while Infra Red (IR) measurement resulting wave numbers 3415,82 cm^{-1} , 1636,53 cm^{-1} , 2917,18 cm^{-1} and 1375,16 cm^{-1} each for OH, alkene, C-H stretching and CH_3 functional groups.

Keywords: *Cordyline fruticosa* [L.] A. Cheval, Andong leaf, terpenoids, antioxidant

I. Pendahuluan

Salah satu tanaman yang banyak digunakan sebagai obat tradisional adalah tanaman andong (*Cordyline fruticosa* [L.] A. Cheval). Bagian tanaman andong yang berkhasiat sebagai obat adalah bunga, akar dan daun. Akar tanaman Andong berkhasiat untuk mengobati air kemih berdarah, wasir berdarah, nyeri lambung dan ulu hati. Daun tanaman ini banyak sekali digunakan sebagai obat sakit kepala, diare, disentri, TBC paru, asma, sakit kulit, inflamasi mata, sakit punggung, rematik dan encok.¹⁻³

Metabolit sekunder seperti flavonoid dan fenolik memiliki aktivitas sebagai antioksidan.⁴⁻⁷ Sebelumnya telah dilakukan uji pendahuluan yaitu uji fitokimia terhadap daun andong, dimana terdapat fenolik, flavonoid, alkaloid, steroid, kumarin, triterpenoid, dan kumarin.⁸ Berdasarkan pertimbangan tersebut, maka dilakukan penelitian lebih lanjut dengan mengidentifikasi aktivitas antioksidan dari

ekstrak daun andong (*Cordyline fruticosa* [L.] A. Cheval) dan mengisolasi senyawa metabolit sekundernya, serta di karakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer UV dan IR.

II. Metodologi Penelitian

2.1. *Bahan Kimia, peralatan, dan instrumentasi*
Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu), seperangkat alat distilasi, rotary evaporator, plat KLT (silica gel 60 F 254), kolom kromatografi, lampu UV $\lambda = 254$ dan 365 nm, spektroskopi ultraviolet UV-Vis Secomam S 1000 PC, spektroskopi inframerah FTIR Perkin Elmer 1600 series.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi metanol (CH_3OH) (Brataco), etil asetat ($C_4H_8O_2$) (Brataco), n-heksana (C_6H_{14}) (Brataco), silika gel 60 (0,063-0,200 mm/ Merck), asam klorida (HCl) p.a. (Merck), serbuk magnesium (Mg) (Merck), besi (III) klorida ($FeCl_3$) (Merck), asam sulfat (H_2SO_4) (Merck), akuades, asetat anhidrida ($(CH_3CO)_2O$) (Fisson), natrium

hidroksida (NaOH) (Wako), kloroform (CHCl₃) (Merck), dan ammonia (NH₃) (Merck).

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Uji profil fitokimia

Sampel uji yang digunakan yaitu daun segar *Cordyline fruticosa* [L.] A. Cheval. Pengujian yang dilakukan diantaranya uji kandungan fenolik dengan reagen besi (III) klorida, uji flavonoid dengan *Sianidin test*, uji saponin, uji triterpenoid dan steroid dengan reagen Liebermann-Burchard, uji alkaloid dengan pereaksi Meyer, dan uji kumarin dengan natrium hidroksida.⁴

2.2.2. Ekstraksi

Sebanyak 1050 gram sampel kering yang telah dihaluskan, diekstrak menggunakan metoda maserasi dengan pelarut n-heksan. Proses maserasi dilakukan selama 3 hari pada suhu ruang. Setelah itu hasil maserasi disaring dan filtrat dipekatkan dengan *rotary evaporator*. Maserasi dilakukan beberapa kali hingga pelarut tidak berwarna lagi. Kemudian dilanjutkan dengan pelarut etil asetat dan metanol secara berurutan dengan perlakuan yang sama. Hasil ekstraksi didapatkan ekstrak pekat n-heksan, etil asetat dan metanol.

2.2.3. Kromatografi kolom

Sebanyak 10 g ekstrak etil asetat di kromatografi kolom menggunakan eluen n-heksan : etil asetat : metanol dengan menggunakan sistem *step gradien polarity* (SGP). Eluat yang keluar dari kolom ditampung dengan vial, kemudian dianalisis pola pemisahan nodanya dengan plat kromatografi lapis tipis (KLT). Fraksi yang memiliki pola noda dengan R_f yang sama digabung sehingga didapatkan fraksi yang lebih sederhana.

2.2.4. Karakterisasi senyawa hasil isolasi

Senyawa hasil isolasi dikarakterisasi secara kimia dan spektroskopi. Karakterisasi secara kimia dilakukan dengan menggunakan pereaksi *Liebermen-Burchard* dan beberapa pereaksi lainnya serta uji kemurnian senyawa menggunakan beberapa jenis eluen. Karakterisasi secara spektroskopi dengan menggunakan spektroskopi UV dan IR.

2.2.5. Pengujian aktifitas antioksidan

Pengujian antioksidan menggunakan metoda DPPH dikembangkan berdasarkan literatur yang telah dimodifikasi.⁵

Larutan DPPH 0,1 mM dibuat dengan cara melarutkan DPPH 2 mg dengan metanol hingga volume 50 mL dalam labu ukur. Sebanyak 10 mg masing-masing ekstrak dilarutkan dengan metanol dalam labu ukur 10 mL, sehingga diperoleh konsentrasi 1000 mg/L. Kemudian dibuat larutan uji dari larutan induk dengan berbagai konsentrasi sehingga diperoleh larutan ekstrak dengan konsentrasi 20 ; 50 ; 80 ; 110 dan 140 mg/L untuk ekstrak n-heksan, etil asetat, dan metanol. Konsentrasi 3 ; 6 ; 12 ; 24 dan 48 mg/L untuk senyawa hasil isolasi. Sebagai larutan kontrol pada pengujian ini adalah 1 mL metanol ditambah 1 mL DPPH. Untuk masing-masing larutan uji diambil sebanyak 1 mL kemudian ditambahkan 1 mL DPPH dan didiamkan selama 30 menit, campuran dihindarkan dari cahaya. Setelah itu diukur absorbansi larutan campuran. Pengukuran absorbansi dilakukan pada panjang gelombang 517 nm.⁶ Dari nilai absorbansi kemudian ditentukan persen inhibisi dan IC₅₀.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Profil fitokimia sampel

Pemeriksaan kandungan metabolit sekunder dari daun *Cordyline fruticosa* [L.] A. Cheval menunjukkan adanya beberapa kandungan senyawa metabolit sekunder yaitu flavonoid, fenolik, kumarin, triterpenoid, steroid, dan alkaloid.

3.2. Ekstraksi

Proses ekstraksi dengan metoda maserasi diperoleh ekstrak pekat n-heksan sebanyak 32,84 gram (rendemen 3,28%), ekstrak etil asetat sebanyak 43,93 gram (rendemen 4,39%), dan ekstrak metanol sebanyak 52,46 gram (rendemen 5,25%).

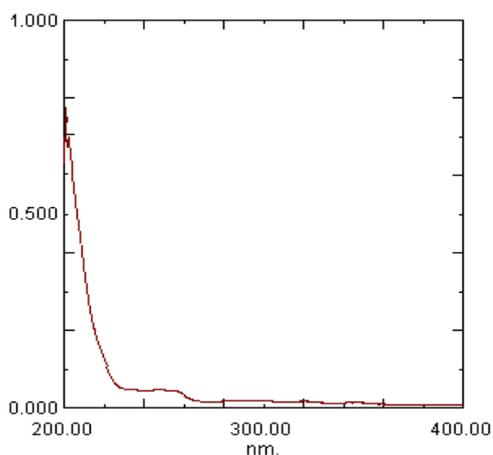
3.3 Isolasi senyawa metabolit sekunder

Pada proses kromatografi kolom diperoleh hasil sebanyak 582 vial. Setelah dikelompokkan berdasarkan pola noda yang sama pada plat KLT didapatkan 26 fraksi yang lebih sederhana yaitu dari fraksi A sampai Z. Fraksi yang dipilih untuk

dimurnikan lebih lanjut adalah fraksi E. Fraksi E dipilih karena memiliki noda tunggal yang terlihat pada uap I_2 . Kemudian terhadap fraksi E dilakukan uji metabolit sekunder dan didapatkan hasil bahwa fraksi E mengandung senyawa terpenoid, dimana pada uji fitokimia dengan pereaksi *Liebermen-Burchard* fraksi E memberikan warna kemerahan yang menandakan adanya senyawa terpenoid. Senyawa hasil isolasi berupa padatan putih dan memberikan noda tunggal pada plat KLT dengan menggunakan beberapa eluen n-heksan : etil asetat, dimana nilai RF-nya 0,35 untuk eluen n-heksan : etil asetat (9:1), 0,44 untuk eluen n-heksan : etil asetat (8:2), 0,56 untuk eluen n-heksan : etil asetat (7:3), 0,60 untuk eluen n-heksan : etil asetat (6:4), dan 0,87 untuk eluen n-heksan : etil asetat (3:7).

3.4 Karakterisasi dan analisis senyawa hasil isolasi

Hasil karakterisasi secara kimia senyawa hasil isolasi menunjukkan bahwa senyawa tersebut merupakan golongan senyawa terpenoid, dimana memberikan noda tunggal berwarna merah kecoklatan yang diungkap dengan reagen *Liebermann-Burchard* (LB).

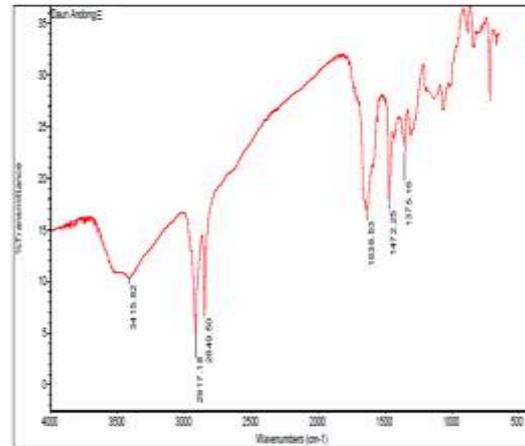


Gambar 1. Spektrum UV senyawa hasil isolasi

Berdasarkan hasil pengukuran spektrum UV-Vis senyawa hasil isolasi dapat dilihat pada Gambar 1 menunjukkan adanya serapan pada daerah panjang gelombang maksimum 200,80 nm adanya transisi dari

π ke π^* . Hal ini mengindikasikan adanya ikatan rangkap yang tidak berkonjugasi yang terdapat pada senyawa hasil isolasi. Spektrum ini semakin memperkuat hasil karakterisasi secara kimia, bahwa senyawa yang diisolasi merupakan senyawa terpenoid.

Hasil pengukuran dengan spektrofotometer IR didapatkan spektrum seperti pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektrum IR senyawa hasil isolasi

Spektrum inframerah senyawa hasil isolasi memberikan indikasi beberapa pita serapan penting, yaitu pita serapan -OH bebas pada vibrasi regangan didaerah $3415,82\text{ cm}^{-1}$, pada bilangan gelombang $2917,18\text{ cm}^{-1}$ dan $2849,50\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan pita serapan C-H stretching. Pada bilangan gelombang $1375,16\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan pita serapan metil CH_3 dan pada bilangan gelombang $1636,53\text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah serapan C=C alkena.

3.5 Pengujian aktifitas antioksidan

Uji antioksidan dilakukan terhadap ekstrak n-heksan, etil asetat, metanol serta senyawa hasil isolasi. Hasil uji antioksidan tersebut dapat dilihat pada Tabel 1. Suatu senyawa atau ekstrak dapat bersifat antioksidan dilihat dari nilai IC_{50} . Semakin rendah nilai IC_{50} suatu senyawa maka semakin aktif senyawa tersebut sebagai antioksidan dan sebaliknya, semakin besar nilai IC_{50} suatu senyawa maka semakin berkurang sifat antioksidan suatu senyawa bahkan dapat dikatakan tidak aktif sebagai antioksidan.

Tabel 1. Hasil uji antioksidan masing-masing fraksi, senyawa hasil isolasi dan asam askorbat

No	Sampel Uji	IC ₅₀ (mg/L)
1	Ekstrak n-heksana	134,09
2	Ekstrak etil asetat	86,378
3	Ekstrak metanol	86,815
4	Senyawa hasil isolasi	434,86

Menurut Jun *et.al* 2003, aktivitas antioksidan digolongkan sangat aktif jika nilai IC₅₀ kurang dari 50 mg/L, digolongkan aktif bila nilai IC₅₀ 50-100 mg/L, digolongkan sedang bila nilai IC₅₀ 101- 250 mg/L, dan digolongkan lemah bila nilai IC₅₀ 250-500 mg/L, serta digolongkan tidak aktif bila nilai IC₅₀ lebih besar dari 500 mg/L. Sehubungan dengan hal ini, maka ekstrak metanol dan etil asetat tergolong aktif, untuk ekstrak n-heksan tergolong sedang sebagai antioksidan, sedangkan untuk senyawa hasil isolasi tergolong lemah. Dimana ekstrak etil asetat memiliki nilai IC₅₀ paling rendah dibandingkan ekstrak yang lainnya, ini menunjukkan ekstrak etil asetat lebih aktif sebagai antioksidan, hal ini diperkirakan banyaknya senyawa fenolik yang terdapat pada ekstrak etil asetat dibandingkan ekstrak metanol dan n-heksan.

Berdasarkan hasil diatas bahwa ekstrak etil asetat dan metanol memiliki potensi sebagai antioksidan, sedangkan ekstrak n-heksan dan senyawa hasil isolasi tidak memiliki potensi sebagai antioksidan.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan beberapa hal, yaitu dari uji fitokimia diketahui bahwa daun andong mengandung senyawa metabolit sekunder, yaitu flavonoid, fenolik, alkaloid, terpenoid, steroid, dan kumarin. Ekstrak etil asetat dan ekstrak metanol dari daun andong memiliki potensi sebagai antioksidan, dengan ekstrak etil asetat sebagai ekstrak paling aktif dengan nilai IC₅₀ 86,378 mg/L. Senyawa hasil isolasi dari ekstrak etil asetat daun andong merupakan senyawa

golongan terpenoid dengan adanya ikatan rangkap yang tidak berkonjugasi serta memiliki gugus fungsi C=C alkena, C=O, CH stretching, dan CH₃. Senyawa hasil isolasi menunjukkan sifat antioksidan yang sangat lemah dengan IC₅₀ 434,86 mg/L

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada analis laboratorium Kimia Organik Bahan Alam Jurusan Kimia FMIPA Unand.

Referensi

1. Bogorlani, N. W., 2008, Isolasi dan Identifikasi Glikosida Steroid dari Daun Andong, *Jurnal Kimia Universitas Udayana*, 2(1), 40-44.
2. Hossain, M. A., 2012, *International Journal of Biological and Pharmaceutical Research*, 3(2), 223-226.
3. Marliana, E., 2012, Aktivitas Antioksidan Ekstrak Etanol Daun Andong (*Cordyline fruticosa* [L.] A. Cheval), *Jurnal Kimia FMIPA UNMUL Samarinda (ISSN)*, 11, 71-82.
4. Gunawan, A., 2013, Uji Aktivitas Senyawa Antioksidan dari Daun Andong (*Cordyline fruticosa* (L.) A. Chev.) dengan Menggunakan Metode DPPH, *Jurnal kimia FMIPA Universitas Mulawarman*, 1, 91-94.
5. Kumar, H. V. K., Navyashree, S. N., Rakshitha, H. R., Chauhan, J. B., 2012, Studies on the free radical scavenging activity of *Syagrus romanzoffiana*, *International journal of pharmaceutical and biomedical research*, 3(2), 81-84.
6. Molyneux, P., 2004, The Use of The Stable Free Radical Diphenylpicryl-Hydrazyl (DPPH) for Estimating Antioxidant Activity, *Journal Of Science and Technology*, 26(2), 211-219.
7. Yu, Liangli, Scott, H., Jonathan, P., Mary, H., John W., and Ming Qian, 2002, Free Radicals Scavenging Properties of Wheat Extracts, *J. Agric Food Chemistry Colorado*.
8. Harborne, J. B., 1987, Metode Fitokimia, Penuntun Cara Modern Mengekstraksi Tumbuhan ITB Bandung.

SINTESIS NANOKOMPOSIT $ZnO/ZnFe_2O_4$ DAN APLIKASINYA UNTUK DEGRADASI ZAT WARNA DENGAN BANTUAN CAHAYA MATAHARI

Aidil Ramadhani, Diana Vanda Wellia, dan Rahmayeni

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*e-mail: rahmayenni83@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, Padang, 25163

Abstract

$ZnO/ZnFe_2O_4$ nanocomposite had been synthesized by sol-gel process for $ZnFe_2O_4$ followed by hydrothermal process for $ZnO/ZnFe_2O_4$. The obtained nanocomposites were characterized by the X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX), and Vibrating Sampler Magnetometer (VSM). XRD patterns of the hexagonal ZnO phase and cubic $ZnFe_2O_4$ phase with the crystal size was found in the nanometer scale (29.3806 nm for ZnO and 80.6549 nm for $ZnFe_2O_4$) were identified. SEM images of $ZnO/ZnFe_2O_4$ (1: 0.05) showed the homogeneous spherical particles with particles size between 71-104 nm. The magnetic measurement showed that nanocomposite was paramagnetic. The photocatalytic activities of nanocomposite evaluated using methylene blue under solar light irradiation. The photocatalytic properties of $ZnO/ZnFe_2O_4$ (1:0.05) were higher than ZnO .

Keywords: nanocomposite, $ZnO/ZnFe_2O_4$, hydrothermal, photocatalyst, methylene blue

1. Pendahuluan

ZnO secara luas digunakan sebagai fotokatalis karena memiliki aktivitas yang tinggi, biaya murah, dan tidak berbahaya bagi lingkungan, namun aktivitas dari ZnO terbatas pada sinar dengan panjang gelombang berada di daerah UV karena semikonduktor ZnO memiliki *band gap* yang besar yaitu sekitar 3,37 eV dan hanya bisa menyerap sinar UV dengan panjang gelombang tertinggi sekitar 387 nm¹. Beberapa modifikasi telah dilakukan untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari ZnO dengan cara pembentukan komposit dengan oksida-oksida logam, seperti ZnO/NiO ², $ZnO/AgCl/Ag$ ³, ZnO/Cu_2O ⁴, dan ZnO/TiO_2 ⁵.

Nanopartikel zink berbasis ferit ($ZnFe_2O_4$) yang memiliki struktur spinel telah menarik perhatian para peneliti, karena potensi aplikasinya pada bidang fotokatalisis. Zink ferit memiliki *band gap* yang sempit yaitu sekitar 1,9 eV⁶, dapat aktif pada daerah sinar tampak dan bersifat magnet yang menguntungkan¹. Meskipun material ini dengan sifat unggul seperti membuka peluang menjanjikan untuk aplikasi oksidasi fotokatalisis, mereka jarang digunakan sebagai fotokatalis tunggal karena kurang bagus

dalam konversi fotoelektrik¹. Degusty dkk telah melakukan sintesis nanokomposit $TiO_2-ZnFe_2O_4$ dengan metode kopresipitasi yang menghasilkan fotokatalis yang aktif pada sinar matahari dan memiliki sifat magnet sehingga dapat membantu proses pemisahan fotokatalis tersebut dengan magnet⁷. Selain itu, sintesis $ZnO-NiFe_2O_4$ dengan metode hidrolisis⁸, $ZnO-CoFe_2O_4$ dengan metode hidrolisis⁹, $ZnO-CaFe_2O_4$ dengan metode *ball milling*¹⁰ juga telah dilakukan. Pembentukan komposit magnetik pada ZnO , di samping aktivitas fotokatalitik yang dihasilkan bagus, dengan adanya tambahan sifat magnetik membuat material tersebut dapat dipisahkan dari larutan menggunakan medan magnet dari luar dan digunakan kembali untuk proses fotokatalitik selanjutnya.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis $ZnO/ZnFe_2O_4$ dan uji fotokatalitiknya dilakukan di bawah sinar matahari dalam degradasi metilen biru dan rodamin-B. Sebelumnya telah pernah dilakukan penelitian tentang sintesis $ZnO/ZnFe_2O_4$ yang diamobilisasi dengan grafen dengan metode ultrasonik¹, dan sintesis $ZnO/ZnFe_2O_4$ menggunakan metode kopresipitasi¹¹, namun

belum ada penelitian yang melakukan sintesis ZnO/ZnFe₂O₄ menggunakan metode hidrotermal. Maka dari itu, dalam penelitian ini nanokomposit ZnO/ZnFe₂O₄ disintesis dengan metode sol-gel untuk membentuk ZnFe₂O₄ dan metode hidrotermal untuk menghasilkan nanokomposit tersebut karena pengerjaannya sederhana dan diharapkan dapat menghasilkan nanokomposit dengan ukuran partikel yang lebih halus.

Nanokomposit yang dihasilkan dikarakterisasi dengan XRD, SEM-EDX, dan VSM yang tujuannya untuk mempelajari morfologi, struktur, ukuran, dan sifat magnetik dari nanokomposit tersebut. Nanokomposit yang dihasilkan diuji aktivitas fotokatalitiknya terhadap degradasi zat warna metilen biru dengan bantuan sinar matahari.

2. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan, Peralatan, dan Instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain : Zn(NO₃)₂.4H₂O (Merck), asam sitrat (Merck), NaOH (Merck), aquades, Fe(NO₃)₃.9H₂O (Merck), kertas saring, aluminium foil, metilen biru, rodamin-B, etanol p.a (Merck), dan kertas pH Universal.

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain : Alat-alat gelas, magnetik stirer, neraca analitik, oven, autoklaf, furnace, spektrofotometer. Karakterisasi dari sampel dilakukan dengan alat *X-ray diffraction* (XRD) menggunakan XPERT-PRO *Diffraction system*, *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) menggunakan Phenom-Pro X, dan *Vibrating Sampler Magnetometer* (VSM) menggunakan OXFORD VSM 1.2H.

2.2. Prosedur Penelitian

2.2.1. Sintesis ZnFe₂O₄ Dengan Metode Sol-gel

Sintesis ZnFe₂O₄ menggunakan metode sol-gel dilakukan dengan cara sebagai berikut : 10 mmol Zn(NO₃)₂.4H₂O dan 20 mmol Fe(NO₃)₃.9H₂O dicampurkan di dalam 40 mL etanol p.a, lalu 30 mmol asam sitrat dilarutkan di dalam 40 mL etanol p.a. Semua larutan tersebut dicampurkan dengan perbandingan mol Zn⁺² : Fe⁺³ : asam sitrat adalah 1 : 2 : 3. Campuran diaduk dengan kecepatan 500 rpm selama 1 jam pada suhu 70 °C hingga terbentuk gel basah. Gel yang terbentuk

dikeringkan di dalam oven pada suhu 120 °C selama 24 jam untuk membentuk gel kering. Gel kering tersebut digerus dengan mortar hingga membentuk serbuk halus. Serbuk ZnFe₂O₄ yang dihasilkan dikalsinasi di dalam furnace pada suhu 600 °C selama 2 jam, lalu dikarakterisasi dengan alat XRD, SEM-EDX, dan VSM.

2.2.2. Sintesis Nanokomposit ZnO/ZnFe₂O₄ (NK) Dengan Metode Hidrotermal

Sintesis nanokomposit NK menggunakan metode hidrotermal dilakukan dengan cara sebagai berikut : 20 mmol Zn(NO₃)₂.4H₂O dan nanopartikel ZnFe₂O₄ dicampurkan ke dalam 40 mL aquades dengan variasi perbandingan mol Zn⁺² : ZnFe₂O₄. Larutan NaOH 2 M ditambahkan ke dalam campuran untuk mengatur pH campuran menjadi 12. Campuran tersebut dimasukkan ke dalam autoklaf dan dipanaskan selama 3 jam pada suhu 180 °C. Serbuk NK yang dihasilkan disaring dan dicuci dengan aquades hingga pH netral, lalu dikeringkan di dalam oven pada suhu 100 °C selama 2 jam. NK yang dihasilkan dikarakterisasi dengan alat XRD, SEM-EDX, dan VSM.

2.2.3. Uji Aktivitas Fotokatalisis

Uji aktivitas fotokatalitik material dilakukan dengan cara sebagai berikut : 40 mg katalis didispersikan dalam 20 mL larutan metilen biru 10 ppm. Sebelum penyinaran, suspensi didiamkan dalam ruang gelap selama 30 menit. Kemudian penyinaran dilakukan dengan cahaya matahari. Variasi lama waktu penyinaran yaitu selama 0, 1, 2, dan 3 jam. Volume larutan hasil degradasi dicukupkan dengan penambahan aquades. Intensitas cahaya matahari untuk uji aktivitas fotokatalisis ini diukur menggunakan alat *Light Meter* dengan intensitas sinar matahari di sekitar 5120 - 6800 *foot candle*. Setelah itu, 5 mL larutan sampel dianalisis dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 664 nm untuk mengetahui banyaknya metilen biru yang terdegradasi.

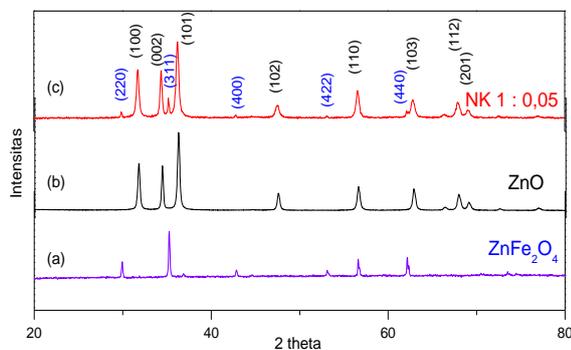
3. Hasil Dan Pembahasan

3.1. Analisis XRD (*X-ray Diffraction*)

Analisis XRD dilakukan untuk mengetahui struktur dan ukuran kristal material.

Pada pola XRD gambar 2.1 didapatkan puncak-puncak 2 θ yang menunjukkan

masing-masing bidang kristal dari beberapa sampel yang telah disintesis seperti (a) $ZnFe_2O_4$, (b) ZnO dan (c) NK 1:0,05. Pada pola (a) muncul puncak-puncak 2θ pada 30° , 35° , 43° , 54° , 57° , dan 62° dengan indeks miller (220), (311), (400), (422), (511), dan (440) yang menunjukkan bidang kristal kubus $ZnFe_2O_4$ sesuai dengan standar ICSD no.01-079-1150 dengan ukuran kristal 53,6857 nm. Sedangkan pada pola (b) muncul puncak-puncak 2θ pada 32° , 34° , 36° , 48° , 56° , 63° , 68° , dan 69° dengan indeks miller (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), dan (201) yang menunjukkan bidang kristal heksagonal wurtzite ZnO sesuai dengan standar ICSD no.01-080-0074 dengan ukuran kristal 32,3381 nm. Pada gambar (c) muncul puncak-puncak 2θ pada 30° , 35° , 43° , 54° , 57° , dan 62° yang menunjukkan bidang kristal yang sama dengan pola $ZnFe_2O_4$ dengan ukuran kristal 80,6549 nm dan puncak 2θ pada 32° , 34° , 36° , 48° , 56° , 63° , 68° , dan 69° sesuai dengan bidang kristal heksagonal wurtzite ZnO dengan ukuran kristal 29,3806 nm. Adanya puncak $ZnFe_2O_4$ dalam komposit $ZnO/ZnFe_2O_4$ (1:0,05) pada suhu sintesis $180^\circ C$ yang terlihat pada gambar 3.1 (c) mengindikasikan bahwa $ZnFe_2O_4$ telah berhasil membentuk komposit dengan ZnO dan tidak terbentuk fasa lain (pengotor) pada komposit tersebut.

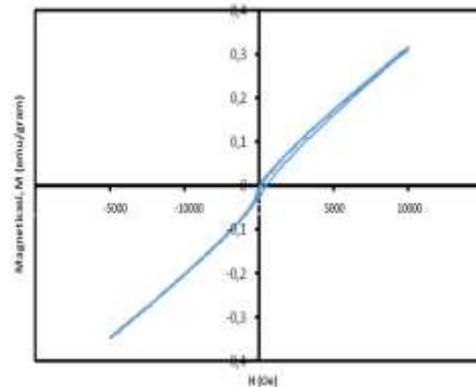


Gambar 3.1. Pola XRD dari (a) $ZnFe_2O_4$, (b) ZnO , dan (c) NK 1:0,05

3.2. Analisis VSM (Vibrating Sampler Magnetometer)

Sifat magnet suatu nanokomposit dapat diketahui melalui analisis dengan peralatan VSM. Gambar 3.2 merupakan hasil analisis VSM dari NK 1:0,05 pada suhu sintesis $180^\circ C$. Pada kurva tersebut dapat dilihat nilai magnetisasi sebesar 0,32 emu/g yang dicapai pada kuat medan 10000 Oe dan titik terendah terdapat pada -0,34 emu/g pada kuat medan -

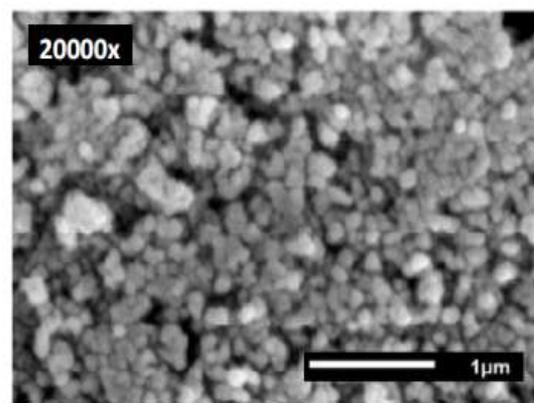
10000 Oe. Berdasarkan hasil analisis VSM ini dapat diketahui bahwa NK memiliki sifat paramagnetik. Namun, sifat magnet yang dihasilkan sangat lemah (*soft magnetic*). Hal ini disebabkan karena komposisi partikel magnetik $ZnFe_2O_4$ yang terkandung didalam NK sangat sedikit. Hasil ini juga dapat diamati pada analisis XRD dimana intensitas kristal $ZnFe_2O_4$ sangat kecil pada NK tersebut. Dengan adanya sifat magnetik dari nanokomposit tersebut, material ini dapat didaur ulang atau digunakan kembali untuk proses fotokatalitik selanjutnya dengan adanya daya tarik oleh medan magnet dari luar.



Gambar 3.2. Kurva histeresis dari NK (1:0,05) pada suhu sintesis $180^\circ C$

3.3. Analisis SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray)

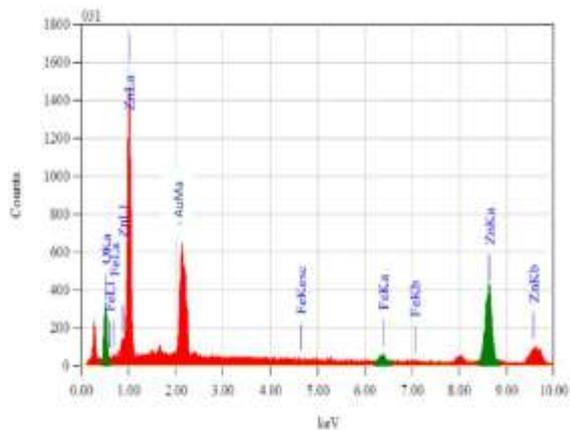
Morfologi permukaan dan komposisi unsur-unsur dari nanokomposit NK 1:0,05 pada suhu sintesis $180^\circ C$ dianalisis dengan SEM dan EDX.



Gambar 3.3. Hasil analisis SEM terhadap morfologi permukaan dari NK (1:0,05) suhu sintesis $180^\circ C$ pada perbesaran 20.000x

Pada gambar 3.3 dapat dilihat morfologi permukaan NK (1:0,05) suhu sintesis 180°C pada perbesaran 20.000x berbentuk butiran-butiran halus dan bulat yang homogen. Nanokomposit tersebut memiliki ukuran partikel dengan kisaran antara 71 - 104 nm. Ukuran partikel dari NK yang berada pada daerah nanometer memberikan pengaruh yang besar dalam mempercepat proses fotokatalitik dari nanokomposit tersebut terhadap degradasi zat warna karena luas permukaannya yang besar. Namun, ukuran partikel hasil analisis SEM ini lebih besar dibandingkan dengan analisis XRD karena adanya pembentukan kulit inti oleh ZnO dengan ZnFe₂O₄ yang menyebabkan ukuran partikel lebih besar dibandingkan hasil analisis XRD yang menampilkan ukuran kristal ZnO dan ZnFe₂O₄ masing-masingnya.

Komposisi unsur-unsur yang terkandung di dalam ZnO/ZnFe₂O₄ dapat dilihat pada gambar 3.4 yang merupakan spektrum EDX dari NK 1:0,05 pada suhu sintesis 180°C dan kandungan unsur-unsurnya dapat dilihat pada tabel 3.1. Pada tabel dapat dilihat bahwa % komposisi unsur-unsur yang terkandung di dalam nanokomposit tersebut tidak terlalu berbeda antara % dari alat EDX dengan % secara perhitungan. Hal ini dapat terjadi karena penyebaran ZnFe₂O₄ yang cukup merata pada NK 1:0,05 sehingga hasil analisis oleh alat EDX mendekati komposisi unsur secara perhitungan.



Gambar 3.4. Spektrum EDX dari NK 1:0,05

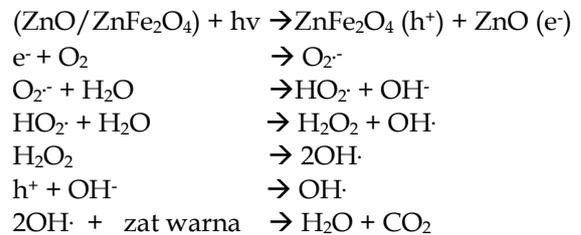
Tabel 3.1. Persen komposisi NK 1:0,05 berdasarkan analisis EDX dan perhitungan

Unsur	% komposisi unsur	
	EDX	Perhitungan
Zn	79,96	77,57
Fe	2,22	2,34

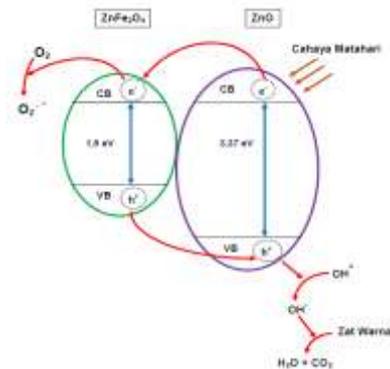
O	17,82	20,09
---	-------	-------

3.5. Uji Aktivitas Fotokatalitik

Nanokomposit fotokatalis yang terdispersi di dalam larutan metilen biru saat terpapar sinar matahari akan menyebabkan elektron dari pita valensi tereksitasi ke pita konduksi dan menghasilkan suatu *hole* pada pita valensi dari nanokomposit tersebut. Elektron dan *hole* tersebut berperan sangat penting dalam pembentukan radikal OH[·] dalam larutan zat warna tersebut. Radikal OH[·] ini yang akan mendegradasi zat warna metilen biru dan rodamin-B sehingga menghasilkan H₂O + CO₂ yang tidak berbahaya bagi lingkungan seperti yang terlihat pada mekanisme reaksi di bawah ini :



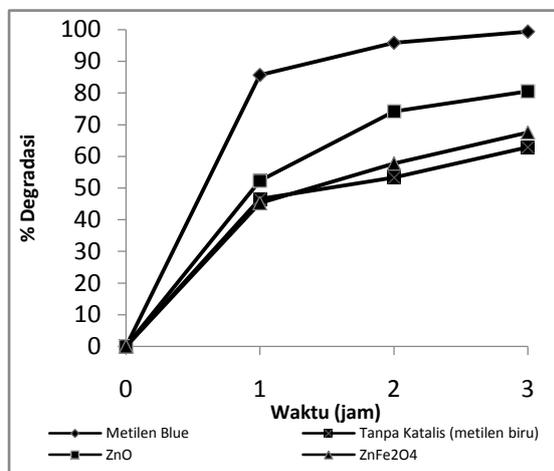
Proses degradasi zat warna oleh nanokomposit ZnO/ZnFe₂O₄ dengan adanya paparan sinar matahari juga dapat dilihat secara jelas pada gambar 3.5.



Gambar 3.5. Proses degradasi zat warna

Berdasarkan hasil uji degradasi metilen biru selama 3 jam oleh NK 1:0,05 pada suhu sintesis 180°C didapatkan kurva yang menampilkan perbedaan tingkat degradasi dari zat warna metilen biru oleh NK dengan ZnO, ZnFe₂O₄, dan tanpa katalis. Hasil degradasi zat warna tersebut menampilkan tingkat degradasi tertinggi oleh NK 1:0,05 pada suhu sintesis 180°C, diikuti dengan ZnO, ZnFe₂O₄, dan tanpa katalis. Perbedaan tingkat degradasi

metilen biru menggunakan ZnO yang mendekati NK 1:0,05 terjadi karena metilen biru sangat mudah terdegradasi oleh paparan sinar matahari hingga mencapai 60 % selama 3 jam walaupun tanpa penggunaan katalis seperti yang terlihat pada gambar 3.6.



Gambar 3.6. Kurva degradasi metilen biru menggunakan NK 1:0,05 pada suhu sintesis 180°C

Pada gambar 3.6 terlihat bahwa NK 1:0,05 pada suhu sintesis 180°C memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi terhadap degradasi metilen biru yaitu sebesar 99,34% atau 36,41% lebih tinggi dibandingkan dengan hasil degradasi metilen biru tanpa katalis. Ukuran partikel dari NK yang berada pada daerah nanometer berdasarkan hasil analisis SEM berpengaruh besar dalam mempercepat proses fotokatalitik dari nanokomposit tersebut terhadap degradasi zat warna.

4. Kesimpulan

Nanokomposit ZnO/ZnFe₂O₄ dapat disintesis menggunakan metode sol-gel untuk pembuatan ZnFe₂O₄ dan diikuti dengan metode hidrotermal untuk pembuatan ZnO/ZnFe₂O₄. Pola XRD menampilkan puncak-puncak 2θ yang spesifik terhadap bidang kristal ZnO dan ZnFe₂O₄. Dari data SEM partikel yang dihasilkan berbentuk bulat dan homogen dengan ukuran partikel antara 71 - 104 nm. Partikel ZnFe₂O₄ dapat meningkatkan aktivitas ZnO sehingga aktif pada daerah sinar tampak dari matahari. Nanokomposit ZnO/ZnFe₂O₄ (1:0,05) pada suhu sintesis 180°C memiliki aktivitas fotokatalitik terhadap degradasi metilen biru sebesar 99,34% atau 36,41% lebih tinggi

dibandingkan dengan hasil degradasi metilen biru tanpa katalis selama 3 jam.

5. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui PKM-P, analis laboratorium jurusan Kimia Universitas Andalas, dan semua pihak yang telah membantu penelitian ini.

Referensi

- Sun, L., Shao, R., Tang, L.Q., Zhidong, C., **2013**, Synthesis of ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposites immobilized on graphene with enhanced photocatalytic activity under solar light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 564, hal. 55-62.
- Shifu, C., Wei, Z., Wei, L., Sujuan, Z., **2009**, Preparation, Characterization and Activity Evaluation of p-n Junction Photocatalyst p-NiO/n-ZnO, *J Sol-Gel Sci Technol*, Vol. 50, hal. 387-396.
- Xu, Y., Xu, H., Li, H., Xia, J., Liu, C., Liu, L., **2011**, Enhanced Photocatalytic Activity of New Photocatalyst Ag/AgCl/Zn, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, hal. 3286-3292.
- Xu C., Cao L., Su G., Liu W., Liu H., Yu Y., Qu X., "Preparation of ZnO/Cu₂O Compound Photocatalyst and Application in Treating Organic Dyes", *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 176 : 807-813.
- Shalaby, A., Nedelcheva, A.B., Iordanova R., Dimitrev Y., **2013**, A study Of The Citric acid On The Crystallinity Of ZnO/TiO₂ Nanopowders, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 48 (6), hal. 585-590.
- Rameshbabu, R., Ramesh, R., Kanagesan, S., Karthigeyan A., Ponnusamy S., **2013**, Synthesis of Superparamagnetic ZnFe₂O₄ Nanoparticle by Surfactant Assisted Hydrothermal Method, *J Matter Sc.*
- Degusty, D., Rahmayeni, Arief, S., **2013**, Sintesis, Karakterisasi Dan Uji Aktifitas Fotokatalitik Nanokomposit TiO₂-ZnFe₂O₄, Unand, Padang.
- Jiang, J., Ai, L.H., Li, L.C., Liu, H, **2009**, Facile Fabrication and Characterization of NiFe₂O₄/ZnO Hybrid Nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 484, hal. 69-72.
- Zhang, G., Xu, W., Li, Z., Hu, W., Wang, Y., **2009**, Preparation and Characterization of Multi-Functional CoFe₂O₄-ZnO

- Nanocomposites, *Journal of Magnetizm and Magnetic Materials*, Vol. 321, hal. 1424-1427.
10. Shifu, C., Wei, Z., Wei, L., Huaye, Z., Xiaoling, Y., 2009, Preparation, Characterization and Activity Evaluation of p-n Junction Photocatalyst p-CaFe₂O₄/n-ZnO, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 155, hal. 473-566.
 11. Ahmed, A.A., Talib, Z.A., Hussein, M.Z., Flaifel, M.H., Al-Hada, N.M., 2014, Influence of Zn/Fe Molar Ratio on Optical and Magnetic Properties of ZnO and ZnFe₂O₄ Nanocrystal as Calcined Products of Layered Double Hydroxides, *Journal of Spectroscopy*.

ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA KUMARIN DARI EKSTRAK ETIL ASETAT DAUN TANAMAN MURBEI (*Morus alba L*)

Mico Diotoma, Hasnirwan, Djaswir Darwis

Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: hasnirwan_1953@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Secondary metabolites of coumarin compound has been isolated from Mulberry's leaves (*Morus alba L*). The powder of leaves was extracted by maceration method using hexane, ethyl acetate, and methanol as solvent. The isolated compound has the shape of yellowish-white powder, melts at 125-126°C and based on test on TLC given single spot that blue fluorescent under UV light at λ 365 nm. Based on the UV and IR spectrum of this compound, it showed absorption chromophore of lactone ring and has a functional group O-H at 3431.87 cm^{-1} , C-H stretching at 2924.48 cm^{-1} , C=O stretching at 1718.93 cm^{-1} , C=C stretching 1624.30 cm^{-1} and C-O stretching at 1263.84 cm^{-1} . The toxicity test with the method of brine shrimps test showed that the fraction of hexane, ethyl acetate and methanol has toxicity activity. Ethyl acetate extract has a high toxicity with LC_{50} 134.152 mg/L.

Keywords: Mulberry (*Morus alba L*), coumarin, toxicity activity

I. Pendahuluan

Tumbuhan merupakan penghasil puluhan jenis senyawa organik yang digunakan sebagai sumber penghasil senyawa-senyawa berkhasiat. Penemuan senyawa-senyawa aktif baru dari tumbuhan di samping merupakan dasar untuk perkembangan ilmu kimia, juga telah memacu berkembangnya disiplin ilmu yang terkait, seperti: farmasi, biologi, kedokteran, dan ilmu yang lainnya.¹ Contoh senyawa organik yang berasal dari tumbuhan yaitu senyawa metabolit sekunder. Salah satu nya adalah senyawa kumarin yang sebagian besar mempunyai kemampuan fisiologi yang menonjol sehingga dalam kehidupan sehari-hari banyak digunakan sebagai obat.²

Senyawa kumarin dan turunannya banyak memiliki aktifitas biologis diantaranya sebagai antikoagulan darah, anti biotik, dan ada juga yang menunjukkan aktifitas menghambat karsinogenik. Selain itu, kumarin juga banyak digunakan sebagai

bahan dasar pembuatan parfum dan sebagai bahan fluorisensi pada industri tekstil dan kertas. Beberapa turunan dari senyawa kumarin telah dilaporkan memiliki aktifitas sebagai *anti aging*, antibakteri, dan sifat fotosensitif.³

Tanaman Murbei (*Morus alba L*) banyak digunakan sebagai tanaman obat antara lain yaitu mengobati kelelahan, anemia. selain itu juga digunakan untuk mengobati inkontinensia, pusing, sembelit pada pasien lanjut usia, pereda demam, penerang penglihatan, penurun tekanan darah tinggi, mengatasi diabetes mellitus, memperbanyak air susu ibu, mengatasi gangguan pencernaan, kolesterol tinggi, sakit kulit, kaki gajah, sakit kepala, batuk, demam, dan malaria.⁴

Taksonomi Tanaman Murbei⁵

Divisio	:	Spermatophyta
Sub Divisio	:	Angiospermae
Classis	:	Dicotyledoneae
Ordo	:	Urticales
Famili	:	Moraceae

Genus : Morus
Species : Morus alba L



Gambar 1. Daun Murbei dan Buahnya

Ines Thabti, et.al. (2012) melaporkan adanya senyawa cafeic acid, 5-caffeoylquinic acid, dan 1-caffeoylquinic acid yang terkandung pada ekstrak daun tanaman murbei.⁶ Chuanguang QiN, et. all. (2010) melaporkan adanya senyawa cyanidin 3-O-rutinoside, cyanidin 3-O-glucoside, pelargonidin 3-O-glucoside, pelargonidin 3-O-rutinoside, cyanidin, and pelargonidin yang terkandung pada ekstrak buah tanaman murbei.⁷ K.M Meselhy, et.al. (2012) melaporkan adanya senyawa 5, 5'-diprenyl-7, 3', 4'-trihydroxy flavanone, 5-prenyl-3, 7, 3', 4'-tetrahydroxy flavanone, dan Quercetrin yang terkandung didalam ekstrak batang tanaman Murbei (*Morus alba* L).⁸ Penelitian sebelumnya juga telah melaporkan beberapa senyawa kumarin yang terdapat dalam tanaman Murbei. Seperti, 5,7-dihydroxycoumarin 7-O- β -D-glucopyranoside dan 5,7-dihydroxy coumarin 7-O- β -D-apiofuranosyl-(1-6)-O- β -D-glucopyranosid.⁹

Brine Shrimps Lethality Bioassay merupakan suatu metode pengujian senyawa secara umum yang dapat mendeteksi beberapa bioaktivitas dalam suatu ekstrak. Metode ini pertama kali dilakukan oleh Meyer dkk (1982).¹⁰ Bioaktivitas yang dapat dideteksi dari skrining awal dengan metode BSLT diantaranya adalah antikanker, antitumor, antimalaria, antimikroba, immunosuppressive, antifeedant dan pestisida.¹¹

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan untuk isolasi adalah daun Murbei (*Morus alba* L),

pelarut teknis yang telah didistilasi yaitu n-heksana (Merck), etil asetat (Merck) dan metanol (Merck). Silika gel 60 F₂₅₄ (Merck) sebagai adsorben pada kromatografi kolom, untuk analisa kromatografi lapis tipis (KLT) digunakan plat jadi yaitu DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck (20x20 cm), kertas saring dan aluminium foil. Bahanyang digunakan untuk uji fitokimia yaitu pereaksi *Liebermann-Burchad* yaitu asam asetat anhidrat (Merck) dan asam sulfat pekat (Merck) untuk identifikasi triterpenoid dan steroid, Sianidin test yaitu bubuk magnesium (Merck) dan asam klorida pekat (Merck) untuk identifikasi flavonoid, besi (III) klorida (Merck) untuk identifikasi fenolik, natrium hidroksida (Merck) untuk identifikasi kumarin dan akuades (Merck). Bahan yang digunakan untuk uji toksisitas dengan metode *brine shrimps* adalah telur udang *Artemia salina*, air laut, metanol (merck) dan dimetilsulfoksida (DMSO) (Merck).

Peralatan yang digunakan untuk proses isolasi dan pemurnian senyawa metabolit sekunder yaitu seperangkat alat distilasi, alat *rotary evaporator* (Heidolph Laborota 4000), oven, kolom kromatografi, neraca analitik, *chamber*, pipa kapiler, plat KLT, dan Lampu UV (λ 254 dan 356 nm) sebagai pengungkap noda. Untuk mengukur titik leleh digunakan *Melting Point* (Stuart SMP10). Untuk proses karakterisasi dengan spektrum ultraviolet digunakan spektrofotometer ultraviolet visible (Shimadzu PharmaSpec UV-1700) dan spektrum IR dengan spektrofotometer inframerah (Thermo Scientific Nicolet iS10). Peralatan yang digunakan untuk metoda "Brine Shrimps" seperti wadah pembiakan larva, pipet mikro, dan vial.

2.2. Prosedur penelitian

Beberapa tahap yang dilakukan pada penelitian ini antara lain:

1. Persiapan Sampel

Pengambilan sampel daun murbei sebanyak 3 kg dilakukan di Kecamatan Matur, Agam, Sumatera Barat pada bulan Januari 2014. Sampel basah daun murbei terlebih dahulu dikering anginkan yang bertujuan untuk menghilangkan kadar air

dalam sampel basah tersebut, sampel kering yang didapat sebanyak 1,6 kg.

2. Ekstraksi dan Isolasi Senyawa

Metode ekstraksi yang digunakan adalah metode maserasi. Pelarut yang digunakan untuk maserasi adalah n-heksana, etil asetat, dan metanol.

Ekstrak etil asetat dikromatografi kolom dengan menggunakan pelarut n-heksana, etil asetat dan metanol dengan sistem *step gradient polarity* (SGP). Hasil kromatografi kolom didapatkan sebanyak 679 vial.

Hasil kromatografi tersebut kemudian di monitoring pada plat Kromatografi Lapis Tipis (KLT) hingga didapatkan fraksi-fraksi yang lebih kecil. Fraksi yang positif mengandung kumarin dan memiliki pola noda sederhana direkromatografi kolom dengan fasa diam silica gel dan fasa gerak perbandingan eluen (n-heksana dan etil asetat). Hasil dari kromatografi kolom ini dimonitor dengan uji KLT, hingga didapat satu noda pada plat KLT .

3. Uji Kemurnian dan Karakterisasi Senyawa

Senyawa hasil isolasi diuji secara kualitatif ada tidaknya senyawa kumarin yaitu dengan menggunakan pereaksi NaOH. Selain itu juga dilakukan uji titik leleh senyawa hasil isolasi tersebut.

Karakterisasi senyawa murni hasil isolasi dilakukan dengan alat spektroskopi UV dan IR.

4 Uji Toksisitas *Brine Shrimps Lethality Bioassay*

Uji toksisitas ini dilakukan terhadap ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol. Persiapan sampel dilakukan dengan menimbang masing-masing ekstrak pekat sebanyak 0,1 g, kemudian dilarutkan dengan 100 mL metanol, sehingga didapatkan konsentrasi sampel 1000 mg/L yang dianggap sebagai larutan induk.

Variasi konsentrasi larutan sampel yang digunakan adalah 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 125 mg/L, dan 150 mg/L dalam masing-masing vial. Larutan sampel tersebut kemudian diuapkan, ditambah 50

µL larutan dimetil sulfoksida dan dicukupkan 10 mL dengan air laut. Untuk larutan kontrol hanya dimasukkan 50 µL larutan dimetil sulfoksida dan air laut. Setelah itu, ke dalam masing-masing vial dimasukkan 10 ekor larva udang. Terhitung sejak larva udang dimasukkan ke masing-masing vial, diamati Jumlah larva udang yang mati selama 24 jam dan ditentukan nilai LC₅₀

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Hasil Uji Fitokimia

Uji pendahuluan yang dilakukan adalah penentuan kandungan metabolit sekunder atau uji profil fitokimia terhadap daun murbei. Hasil uji kandungan metabolit sekunder terhadap daun murbei dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil uji kandungan metabolit sekunde terhadap daun murbei

No	Kandungan Kimia	Pereaksi	Hasil Uji
1	Alkaloid	Meyer	-
2	Fenolik	FeCl ₃	+
3	Flavonoid	Sianidin Test (HCl/bubuk Mg)	+
4	Kumarin	NaOH 1%	+
5	Triterpenoid	Liebermann-Burchard	+
6	Steroid	Liebermann-Burchard	+
7	Saponin	H ₂ O	-

Keterangan : (+) = Ada
(-) = Tidak ada

Uji kandungan metabolit sekunder dari daun murbei menunjukkan adanya senyawa fenolik, flavonoid, kumarin, triterpenoid, dan steroid.

3.2. Hasil Isolasi Senyawa Metabolit Sekunder

Hasil maserasi dan pemekatan dari daun murbei didapatkan ekstrak heksan sebanyak 34,927 g, ekstrak etil asetat sebanyak 36,399 g dan ekstrak metanol sebanyak 5,096 g.

Ekstrak etil asetat kemudian dikromatografi kolom menggunakan sistem SGP. Hasil kromatografi didapatkan sebanyak 679 vial. Hasil tersebut

dimonitoring pada plat KLT sehingga didapatkan fraksi yang lebih sedikit yaitu sebanyak 28 fraksi. Dari 28 fraksi yang didapatkan, fraksi O (vial 300-316) diambil untuk dilakukan rekromatografi kolom menggunakan silika gel sebagai fasa diam dan dilakukan pengelusan dengan sistem pelarut kepolaran bertingkat atau SGP dimulai dari pelarut n-heksana hingga etil asetat. Hasil rekromatografi didapatkan sebanyak 163 vial. Hasil tersebut dimonitoring pada plat KLT sehingga didapatkan 9 fraksi yang lebih sederhana lagi.

Dari hasil dengan monitoring menggunakan plat KLT, terlihat noda tunggal dengan sedikit pengotor pada fraksi O.6. Fraksi ini diambil karena terdapat noda yang berfluorisensi biru terang dibawah lampu UV 365 nm. Pada dasarnya, senyawa-senyawa kumarin memiliki ciri khas berfluorisensi biru dibawah lampu UV 365 nm. Selanjutnya padatan yang di dapat di cuci dengan pelarut n-heksana dan dilakukan monitoring kembali menggunakan lampu UV 365 nm. Senyawa yang didapat berbentuk padatan berwarna putih kekuningan.

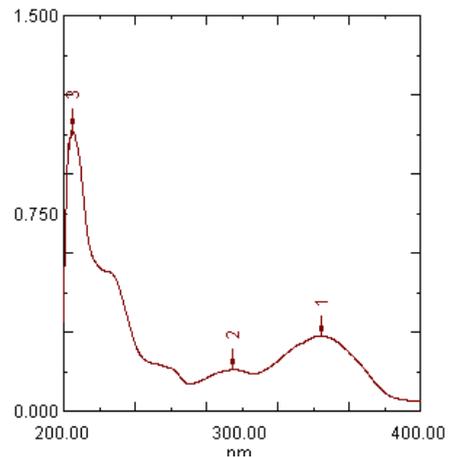
Senyawa hasil isolasi tersebut kemudian di cek kemurniannya dengan menggunakan plat KLT dengan menggunakan berbagai perbandingan pelarut. Noda diungkap menggunakan lampu UV 365 nm. Dari hasil uji kemurnian terlihat bahwa senyawa hasil isolasi yang dielus dengan berbagai perbandingan eluen menunjukkan noda tunggal. Hal ini mengindikasikan bahwa senyawa hasil isolasi tersebut telah murni.

3.3. Karakterisasi Senyawa Hasil Isolasi

Hasil Uji titik leleh senyawa hasil isolasi adalah didapatkan titik leleh nya yaitu 125-126°C. senyawa hasil isolasi dikarakterisasi menggunakan spektrometer *Ultraviolet* (UV-1700 series). Spektrum UV dapat terlihat pada Gambar 1.

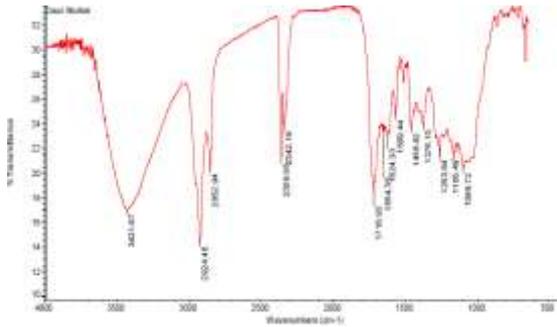
Gambar 1. Spektrum UV senyawa hasil isolasi

Spektrum UV-Vis di atas menunjukkan serapan maksimum senyawa hasil isolasi pada panjang gelombang 204,60; 294,60 dan



344,20 nm. Adanya serapan pada panjang gelombang 204,60 dan 294,60 nm mengindikasikan adanya Transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ diperkirakan merupakan transisi yang terjadi pada ikatan rangkap dalam struktur kumarin. Sedangkan serapan pada panjang gelombang 344,20 nm mengindikasikan adanya transisi $n \rightarrow \pi^*$ yang merupakan transisi gugus karbonil pada struktur kumarin. Berdasarkan jenis transisi yang ada dapat menguatkan hasil karakterisasi senyawa yang di isolasi secara kimia, dimana senyawa yang berhasil diisolasi merupakan golongan kumarin karena cincin piron pada senyawa kumarin memiliki serapan pada panjang gelombang > 300 nm.¹²

Karakterisasi senyawa hasil isolasi dengan spektroskopi IR memperlihatkan beberapa serapan penting pada pada bilangan gelombang 3431,98 cm^{-1} menunjukkan pita serapan melebar yang mengindikasikan adanya gugus O-H, pita serapan pada bilangan gelombang 2924,48 cm^{-1} dan 2852,94 cm^{-1} adanya pita serapan vibrasi C-H alifatis, 1718,93 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus karbonil, pita serapan pada bilangan gelombang 1624,30 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus C=C, pita serapan pada 1263,84 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus C-O, pita serapan pada 1099,72 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus C(O)-O. Berdasarkan analisis spektrum IR tersebut menegaskan bahwa senyawa hasil isolasi memiliki gugus fungsi seperti gugus C=O, ikatan rangkap C=C, gugus C(O)-O yang merupakan ciri khas dari senyawa kumarin.¹³ Hasil karakterisasi dengan spektroskopi IR dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektrum IR senyawa hasil isolasi

3.4. Uji Toksisitas (*Brine Shrimp Test*)

Uji toksisitas dilakukan terhadap ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol hasil maserasi dari sampel. Uji ini dilakukan untuk mengetahui aktifitas toksisitas masing-masing ekstrak. Dari data maka didapatkan nilai LC_{50} masing-masing fraksi. Nilai LC_{50} dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Hasil LC_{50} ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol

No.	Ekstraksi	Regresi	LC_{50} (mg/L)
1	n-heksana	$Y = 1,5899X + 1,0693$	296,619
2	Etil asetat	$Y = 0,6799X + 2,0305$	134,152
3	metanol	$Y = 1.8412X + 0,7566$	201,650

Dari hasil perhitungan LC_{50} dari ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol disimpulkan semua ekstrak memiliki aktifitas toksisitas yang tinggi karena memiliki $LC_{50} < 1000 \text{ mg/L}$, dapat dikatakan aktif apabila harga $LC_{50} < 1000 \text{ mg/L}$. Ekstrak n-heksana memiliki nilai LC_{50} yang paling besar jika dibandingkan dengan ekstrak yang lain, maka dapat disimpulkan ekstrak n-heksana memiliki daya toksisitas yang paling rendah. Ekstrak etil asetat memiliki daya toksisitas paling tinggi. Hal ini menandakan bahwa pelarut etil asetat mampu mengekstrak kandungan metabolit sekunder pada daun tanaman murbei yang memiliki daya toksisitas yang tinggi.^{14,15}

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada analis Laboratorium Pengukuran dan

Kimia Organik Bahan Alam Jurusan Kimia FMIPA Unand.

Referensi

1. Achmad, S. A., Halum, E. H., Juliawaty, L. D., Makmur, L., dan Syah, Y. M., 2006, Hakekat Perkembangan Kimia Organik Bahan Alam dari Traditional Ke Modern dan Contoh Terkait dengan Tumbuhan, *Akta Kimindo*, 1(2), 35-66.
2. Widiyati, E., 2006, Penentuan Adanya Senyawa Triterpenoid Dan Uji Aktivitas Biologis Pada Beberapa Spesies Tanaman Obat Tradisional Masyarakat Pedesaan Bengkulu. *Jurnal Gradien*, 2(1).
3. Murray, R., Mendez, J., Brown, S. A., 1982, The Natural Coumarins, Occurrence, Chemistry and Biochemistry, *John Wiley and Sons*, United Kingdom.
4. Patandianan, A., 2010, Petunjuk teknis budidaya tanaman murbei, *Departemen kehutanan balai persuteraan alam*.
5. Yulistiani, D., Tanaman murbei sebagai sumber protein hijauan pakan domba dan kambing, *Balai peneliti ternak*, Bogor, 16001.
6. Thabti, I., 2012, Identification and quantification of phenolic acids and flavonol glycosides in Tunisian *Morus* species by HPLC-DAD and HPLC-MS, *alInstitut des Re'gions Arides de Me'denine*, Tunisia.
7. Qin, C., Li, Y., Niu, W., Ding, Y., Zhang, R., dan Shang, X., 2010, Analysis and Characterisation of Anthocyanins in Mulberry Fruit, *Journal Czech*, Vol. 28.
8. Meselhy, K. M., Lamiaa, N. H., Nahla, F., 2012, Novel Antisickling, Antioxidant and Cytotoxic Prenylated Flavonoids from the Bark of *Morus alba* L, *Misir International University*, Egypt.
9. Liu, L., Yin, Z. Q., Zhang, L. H., Zhang, X. T., Pan, Y. L., Ye, W. C., 2005 Secondary metabolites of *Morus alba* leaves, *Can ye ke xue*, 31, 413-417.
10. Meyer, Ferirgni, Putnam, Jacopsen, Nikhols, M. C., Laughlin, 1982, Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay For Active Lant Constituent, *Plant Medica*, vol. 45.

11. Whendy, A. U., **2013**, Isolasi Senyawa Triterpenoid dari Fraksi Aktif Kulit Batang Kecapi dan Uji Bioaktivitas "Brine Shrimps Lethality Bioassay", *Jurnal Sains UNAND*, Vol. 2(1).
12. Pardede, A., Manjang, Y., Efdi, M., **2012**, Isolasi dan Elusidasi Struktur Kumarin dari Kulit Batang Manggis (*Garcinia Cymosa*), *Media SainS*, Vol. 4(2).
13. Creswell, C. J., Runquist, O. A., Campbell, M. M., **1982**, Analisis Spektrum Senyawa Organik, Penerbit ITB, Bandung.
14. Heru, P., **2009**, Uji Sitotoksik Ekstrak Etil Asetat Herba Bandotan terhadap Sel Kanker Payudara dan Profil Kromatografi Lapis Tipis, *Skripsi*, Universitas Muhammadiyah Surakarta.
15. Kurniawan, K., **2007**, Isolasi Steroid dari Daun Sirsak pada Fraksi Aktif Etil Asetat Terhadap Uji Bioaktivitas "Brine Shrimps Lethality Bioassay", *Skripsi*, UNAND, Padang.

ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA TRITERPENOID DARI EKSTRAK ETIL ASETAT SAMBILOTO (*Andrographis paniculata* (Burm.f.) NEES)

Adrian Saputra, Suryati, dan Adlis Santoni

Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: suryati_chemua@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Isolation triterpenoid compounds from plants Bitter (*Andrographis paniculata* (Burm.f.) Nees) has been performed. Bitter powder extracted by maceration method using solvents ethyl acetate. Ethyl acetate extract column chromatography using silica gel as the stationary phase and hexane : ethyl acetate as the mobile phase in the SGP (*Step Gradients Polarity*). Isolated compounds in the form of white crystals having a melting point of 130-131°C and provide a single stain in thin layer chromatography elution. Based on the test Lieberman-Burchard reagent showed reddish stain so isolated compounds are triterpenoid compounds. Anti-bacterial test results show that crude ethyl acetate and compounds active against the tested bacteria *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*.

Keywords: Sambiloto, triterpenoid, Antibacterial

I. Pendahuluan

Indonesia memiliki Keanekaragaman tumbuhan yang di manfaatkan antara lain sebagai obat tradisional. Penggunaan tanaman obat didasarkan senyawa aktif yang ada pada tumbuhan tersebut. Tumbuhan sambiloto (*Andrographis paniculata* (Burm.f.) NEES) telah lama digunakan sebagai ramuan obat tradisional, tumbuhan ini tumbuh didaerah India, Cina, Indonesia dan seluruh Asia Tenggara. Nama daerah untuk sambiloto adalah pepaitan (Madura), ampadu tanah (Sumbar) dan ki oray (Sunda), Kalmegh (India) [1].

Beberapa penelitian sebelumnya telah melaporkan tentang uji pendahuluan dari tumbuhan sambiloto menunjukkan hasil yang positif alkaloid, fenolik, saponin, flavanoid, terpenoid, steroid dan tanin. Selain itu, sambiloto juga memiliki khasiat antidiabetes [2], antikanker [3,4], antimalaria, antibakteri [5], AntiInflamasi [6].

Sambiloto mengandung senyawa diterpenoids, andrografolid, flavonoid dan polifenol sebagai komponen bioaktif utama. Andrografolid merupakan kristal tidak berwarna larut dalam metanol [7], etanol, aseton, piridine, etil asetat, kloroform dan asam asetat, namun sedikit larut dalam air dan tidak larut dalam dietil eter (Qiang, 2007). Uji kualitatif andrografolid dalam ekstrak dilakukan dengan jalan melarutkan andrografolid ataupun ekstrak dalam etil asetat [8]. Hal ini dilakukan karena etil asetat mampu melarutkan andrografolid, namun tidak melarutkan klorofil yang masih tersisa dalam ekstrak, sehingga dapat meminimalisir kemungkinan terganggunya pengamatan karena adanya klorofil [9].

Berdasarkan hal ini maka perlu penelitian lebih lanjut untuk mengisolasi senyawa metabolit sekunder yang terdapat pada ekstrak Etil asetat tumbuhan sambiloto dan menguji bioaktivitasnya. Ekstrak etil asetat

yang didapatkan diuji aktifitas antibakteri berdasarkan kegunaan dari sambiloto (*Andrographis paniculata* (Burm.f.) NEES) yang dapat mencegah infeksi kulit. Bakteri yang digunakan adalah *Staphylococcus aureus* sebagai bakteri gram positif dan *Escherichia coli* sebagai bakteri gram negatif karena mikroorganisme ini yang menyebabkan penyakit tersebut. Sebagai pembanding (kontrol positif) digunakan Amoxicillin karena pengaruhnya terhadap daerah zona bening yang luas untuk anti bakteri.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan - bahan yang digunakan adalah tumbuhan sambiloto kering (akar, batang dan daun) sebagai sampel. Pelarut metanol (CH_3OH), etilasetat ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), heksana (C_6H_{14}), klorofom 5% (CHCl_3), asam klorida pekat (HCl), logam magnesium (Mg), besi (III) klorida (FeCl_3), anhidrida asetat, asam sulfat pekat (H_2SO_4), pereaksi Mayer, akuades, dan silika gel 60 (0,0630, 200mm) keluaran Merck. Natrium agar (Merck), bakteri gram negatif *Escherichia coli* dan bakteri gram positif *Staphylococcus aureus* untuk uji antibakteri.

Peralatan yang digunakan yaitu seperangkat alat destilasi, rotary evaporator (Heidolph Laborota 4000), spektrofotometer UV-Vis (type UV-160 A; Shimadzu) dan FTIR (Thermo Scientific Nicolet iS10), melting point apparatus (electrothermal MEL-TEMP), plat KLT (Kromatografi Lapis Tipis), pipa kapiler, lampu UV ($\lambda = 254$ dan 366 nm), kolom kromatografi (50 cm x 3,5 cm i.d), neraca analitik (KERN), Kertas saring, aluminium foil, oven, autoclave, cawan petri, stirer, lampu spritus, dan peralatan gelas yang umum di gunakan dalam laboratorium.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Ekstraksi dari Tumbuhan Sambiloto
Ekstraksi senyawa dilakukan dengan metoda maserasi (perendaman). Sampel sebanyak $\pm 7,8$ Kg yang telah dihaluskan dimasukkan ke dalam 7 botol coklat ukuran 2,5 L. Ke dalam masing-masing botol dimasukkan Etil asetat sampai semua sampel terendam sempurna. Volume

pelarut yang digunakan untuk satu kali perendaman adalah 5 L. Sampel direndam selama 7 hari pada suhu kamar dan sesekali rendaman dikocok. Hasil ekstrak dipekatkan dengan rotary evaporator pada suhu 40°C dan ampas direndam kembali. Perlakuan ini dilakukan sampai 5 kali sehingga didapatkan ekstrak pekat Etilasetat sebanyak 37,08 gram.

2.2.2. Kromatografi (Kromatografi Lapis Tipis dan Kromatografi Kolom)

Ekstrak pekat Etil asetat dari sambiloto dilakukan uji KLT untuk mengetahui pola pemisahan melalui pola noda yang terbentuk dan perbandingan eluen yang cocok pada pemisahan dengan kromatografi kolom.

Paking kolom dibuat dengan mensuspensikan silika gel dengan heksana, kemudian bubuk silika ini dimasukkan kedalam kolom kromatografi yang bagian dasarnya telah dilapisi kapas. Kemudian heksana. Sampel ditimbang sebanyak 10 gram kemudian dipreadsorbsi terlebih dahulu dengan mencampurkan sampel dengan silika gel 1:1 kemudian aduk hingga homogen dan setelah itu dimasukkan kedalam kolom yang telah disiapkan.

Berdasarkan uji kromatografi lapisan tipis terhadap ekstrak Etil asetat, elusi pada kromatografi kolom dilakukan dengan *SGP* (*Step Gradien Polarity*) menggunakan eluen heksana 100 %, heksana : etil asetat (9.5:0.5), heksana : etil asetat (9:1), heksana : etil asetat (8.5:1.5) dan heksana : etil asetat (8:2). Hasil elusi (eluat) yang turun ditampung dan dianalisa pola pemisahannya dengan KLT. Noda diamati dibawah lampu UV pada panjang gelombang 254 nm dan 365 nm. Eluat dengan pola noda sama digabung, sehingga didapatkan beberapa fraksi .

2.2.3 Rekrystalisasi

Fraksi yang mempunyai pola noda yang sederhana dilakukan pemurnian lebih lanjut dengan menggunakan pelarut campuran Heksana dengan Etil asetat. Endapan dan larutan dipisahkan dan

proses ini dilakukan berulang sampai didapatkan kristal murni

2.2.4 Karakterisasi senyawa hasil isolasi

Kristal yang didapatkan diuji dengan KLT untuk mengetahui jenis golongan senyawa yang didapatkan. Kristal senyawa hasil isolasi dilarutkan dengan eluen heksan : etilasetat kemudian ditotolkan pada plat KLT, dielusi dengan beberapa perbandingan eluen dan dilihat dibawah lampu UV(365). Kristal senyawa hasil isolasi dimasukan kedalam kapiler dan diamati suhu mulai meleleh hingga meleleh keseluruhannya melalui alat uji titik leleh. Karakterisasi struktur senyawa hasil isolasi dilakukan melalui analisa data spektrum UV-Vis dan IR.

2.2.5 Uji Antibakteri Ekstrak Etil Asetat Tumbuhan Sambiloto

Ekstrak Etil Asetat dilakukan uji bioaktivitas antibakteri dengan metoda difusi. Tahap pengujian uji antibakteri adalah Pembuatan medium Nutrien Agar (NA). NA sebanyak 1 gram dilarutkan dalam 50 mL akuades, kemudian diautoclave.

Medium NA yang telah diautoclave dituangkan ke dalam cawan petri steril dan dibiarkan sampai padat. Media nutrient agar yang telah padat diolesi suspensi bakteri uji yaitu bakteri *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus*. Kertas saring cakram (diameter 5 mm) yang telah steril direndam ke dalam ekstrak etil asetat dengan beberapa konsentrasi tertentu dan diletakkan ke dalam petridish tersebut. Dibuat larutan ekstrak Etilasetat dengan konsentrasi 20 ; 40 ; 60 ; 80 ; 1000 µg/mL. Pelarut Etil asetat digunakan sebagai kontrol negatif dan antibiotik Amoxicillin kontrol positif. Uji aktivitas ditentukan setelah 24 jam inkubasi pada 37°C.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Analisis senyawa hasil karakterisi

Hasil kromatografi kolom fraksi etil asetat, didapatkan fraksi fraksi H (111-120) dan J (140-156) karena memiliki endapan putih. Fraksi H dan J di KLT kembali untuk menentukan fraksi mana yang akan dilakukan pemurnian lebih lanjut. Fraksi H

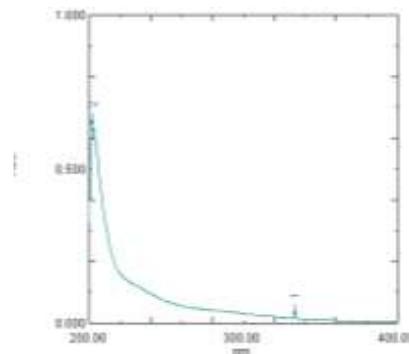
memberikan dua pola noda, pola nodanya memiliki nilai Rf yang berdekatan dibandingkan fraksi J. Fraksi J jarak antar noda terpisah cukup jauh sehingga fraksi J yang dipilih untuk pemurnian lebih lanjut dan selanjutnya dimurnikan dengan cara pencucian berulang.

Pemurnian fraksi J dilakukan dengan cara menambahkan campuran heksana dan Etil asetat. Hasil pemurnian diperoleh senyawa hasil isolasi berupa kristal putih. Hasil isolasi dianalisis dengan menggunakan uji fitokimia, spektroskopi UV dan IR.

Uji fitokimia dengan menggunakan pereaksi

Lieberman Burchard memberikan noda tunggal berwarna merah ke-unguan pada plat KLT. Hasil elusi berbagai eluen didapatkan nilai Rf yaitu, 0,39 untuk n-heksan : etil asetat (9,5:0,5), 0,62 untuk n-heksan : etil asetat (9:1) dan 0,83 untuk n-heksan : etil asetat (8:2). Hal ini menunjukkan bahwa senyawa murni hasil isolasi merupakan golongan senyawa triterpenoid.

Hasil pengukuran spektrum UV (lihat Gambar 1)



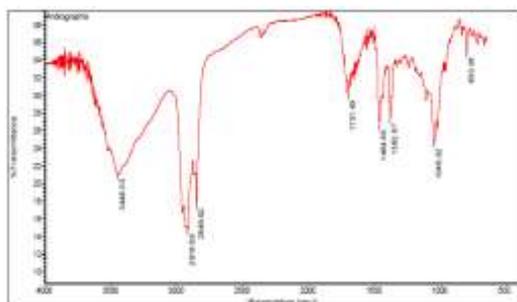
Gambar 1. Spektrum UV senyawa hasil isolasi

Spektrum UV yang dihasilkan oleh senyawa ini dengan menggunakan pelarut metanol memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang 202,20 nm yang dapat dilihat pada gambar. Hal ini menunjukkan terjadinya transisi elektron dari π ke π^* yang mengindikasikan adanya ikatan rangkap tak berkonjugasi.

Dari hasil pengujian titik leleh didapatkan titik leleh dari kristal adalah 130 - 131°C.

Berdasarkan rentang nilai titik leleh < 2 maka dapat diindikasikan senyawa hasil isolasi telah murni.

Hasil pengukuran Spektroskopi Inframerah (lihat gambar 2)



Gambar 2 Spektrum inframerah senyawa hasil isolasi.

Spektrum inframerah senyawa hasil isolasi memberikan indikasi beberapa pita serapan penting, yaitu pita serapan O-H pada bilangan gelombang 3448,03 cm⁻¹, serapan O-H ini didukung dengan adanya serapan C-O stretching pada bilangan gelombang 1048,02 cm⁻¹. Pada daerah 1701,40 cm⁻¹ menandakan adanya gugus C=O, sedangkan C-H stretching terlihat pada daerah 2916,69 cm⁻¹ dan pita serapan C-H bending pada bilangan gelombang 1464,66 cm⁻¹.

Pada bilangan gelombang 1382,87 cm⁻¹ merupakan daerah khusus serapan senyawa triterpenoid, yaitu geminal dimetil. Geminal dimetil merupakan serapan khas senyawa golongan triterpenoid yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 1390 cm⁻¹ sampai 1370 cm⁻¹ [10].

3.2. Uji Aktivitas Antibakteri

Uji antibakteri dilakukan terhadap *Staphylococcus aureus* dari jenis bakteri gram positif dan *Escherichia coli* dari jenis bakteri gram negatif dengan metoda cakram.

Hasil pengamatan terhadap media tumbuh bakteri menunjukkan adanya daerah bening disekeliling *paper disc* yang menandakan tidak adanya pertumbuhan bakteri. Hal ini mengindikasikan bahwa ekstrak etilasetat dari tumbuhan sambiloto

memiliki aktivitas antibakteri. Hasil uji antibakteri (Tabel 1).

Tabel 1 Hasil uji aktivitas antibakteri

Sampel uji	Bakteri uji	Diameter zona hambat (mm)					Standar Ekstrak Tablet Amoxicilin
		Kontrol(-)	20 mg /L	40 mg/ L	60 mg/ L	80 mg/ L	
Ekstrak etil asetat	S aureus	7	9	10	11	12	15
	E coli	7	8	10	12	13	14

Berdasarkan diameter zona hambat yang ditunjukkan pada Tabel diatas menunjukkan bahwa ekstrak dan senyawa hasil isolasi aktif terhadap bakteri uji *Staphylococcus aureus* dan *Escherichia coli*.

Daerah hambat ekstrak terjadi kenaikan diameter zona hambat sebanding dengan kenaikan konsentrasi, namun zona hambat yang didapatkan masih tergolong kecil karena tidak sampai range 16-19 mm yang menunjukkan aktivitas antibakteri yang kuat.

Penggunaan Amoxicilin dari obat digunakan sebagai kontrol positif memberikan zona hambat yang luas terhadap Bakteri *Staphylococcus aureus* dan *Escherichia coli*.

Penggunaan Amoxicilin dari obat sebagai kontrol positif dilakukan dengan melarutkan satu tablet Amoxicilin kedalam 50 ml akudest kemudian disaring. Hal ini dilakukan karena dalam satu tablet obat amoxicilin terdapat campuran lain.

IV. Kesimpulan

Senyawa yang didapat merupakan senyawa golongan triterpenoid yang memiliki titik leleh 130 - 131°C dan muncul noda berwarna merah kecoklatan setelah ditambahkan pereaksi *Lieberman-Burchard*.

Pada spektrum IR terlihat senyawa hasil isolasi memiliki gugus fungsi O-H, C-H stretching, dan gugus fungsi C=O serta pada bilangan gelombang 1382,87 cm⁻¹ merupakan daerah khusus serapan senyawa triterpenoid, yaitu geminal dimetil. Hasil uji antibakteri menunjukkan

bahwa ekstrak Etil asetat Tumbuhan Sambiloto aktif terhadap bakteri uji *Staphylococcus aureus* dan bakteri *Escherichia coli*.

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Analis Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam Jurusan Kimia FMIPA Unand yang telah membantu dalam penelitian ini.

Referensi

1. Niranjana, A., Tewari, S. K., Lehri, A., **2010**, Biological Activities of Kalmegh (*Andrographis paniculata* Nees) and It's Active Principle-A Review, *Indian Journal of Natural Products and Resources*, 1(2), 125-135
2. Syamsul, E. S., Nugroho, A. E., dan Pramono, S., **2011**, The Antidiabetic of Combination Metformin and Purified Extract of *Andrographis paniculata* [Brun] Nees in High Fructose - Fat Fed Rats, *Majalah Obat Tradisional*, 16(3), 124-131
3. Sukardiman, Harjotaruno, Widyawaruyanti, A., Sisindari, dan Zaini N. C., **2007**, Apoptosis Inducing Effect of *Andrographolide* on TD-47 Human Breast Cancer Cell Line, *Afr. J. Trad. CAM*, 4(3), 345-351
4. Mulukuri, N. V. L., Mondal, N. B., Prasad, M. R., dan Renuka, S., **2011**, Isolation of Diterpenoid Lactones from The Leaves of *Andrographis paniculata* and Its Anticancer Activity, *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research*, 3(3), 39-42
5. Effendi, M. H., **2009**, Antibacterial Activities of Sambiloto Herbs Extract (*Andrographis paniculata* Nees) on *Staphylococcus* from Milk of Dairy Cows Mastitis, *J. Penelit. Med. Eksakta*, 8(1), 39-45
6. Chao, W. W., Kuo, Y. H., Hsieh, S. L., dan Lin, B. F., **2011**, Inhibitory Effect of Ethyl Acetate Extract of *Andrographis paniculata* on NF- κ B Trans-Activation Activity and LPS- Induced Acetate Inflammation in Mice, *Hindawi Publishing Corporation*
7. Kirar, K., Kaurav, D., Chaorasiah, J., dan Shuwa, R N., **2012**, Extraction and Identification of Diterpenoid Lactone From *Andrographis paniculata*, *IJPRD*, 4(10), 53-56
8. Chao, W. W., dan Lin, B. F., **2010**, Isolation and Identification of Bioactive Compounds in *Andrographis paniculata* (Chuanxinlian), *Chinese Medicine*, 5(17)
9. Awal P., Mujahid R., dan Yuli W., **2010**, Analisis Kuantitatif *Andrographolida* dalam Ekstrak Sambiloto (*Andrographis paniculata* Nees) secara KLTKT-Densimetri, *Badan Litbang Kesehatan Kem Kes RI*
10. Fessenden, R. J., dan Fessenden, J. S., **1992**, Kimia Organik Jilid 1 ,Edisi Ketiga, *Erlangga* : Jakarta
11. Identification of Diterpenoid Lactone From *Andrographis paniculata*, *IJPRD*, 4(10), 53-56
12. Chao, W. W., dan Lin, B. F., **2010**, Isolation and Identification of Bioactive Compounds in *Andrographis paniculata* (Chuanxinlian), *Chinese Medicine*, 5(17)
13. Awal P., Mujahid R., dan Yuli W., **2010**, Analisis Kuantitatif *Andrographolida* dalam Ekstrak Sambiloto (*Andrographis paniculata* Nees) secara KLTKT-Densimetri, *Badan Litbang Kesehatan Kem Kes RI*
14. Fessenden, R. J., dan Fessenden, J. S., **1992**, Kimia Organik Jilid 1, Edisi Ketiga, *Erlangga* : Jakarta

ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA METABOLIT SEKUNDER DARI EKSTRAK ETIL ASETAT ALBEDO BUAH PAMELO (*Citrus maxima* (Burm.) Merr.)

Nina Harkina Femelia, Sanusi Ibrahim, dan Mai Efdi

Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: uci_ciliang@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Isolation of flavonoid in mesocarp (albedo) from *Citrus maxima* (Burm.) Merr. has been done. Mesocarp powder was extracted by maceration method using methanol. After that, it was fractionated by hexane and ethyl acetate solvents. Extract of ethyl acetate was separated by column chromatography to obtain a pure isolated compound. The isolation compound is like needle-shaped yellow crystal from extract of ethyl acetate with melting point 191°C - 192°C. The UV-Vis and IR spectroscopy revealed this flavonoid compound (flavon group) has the hydroxyl functional group in C-5 position and prenyl functional group in C-6 position.

Keywords : *Citrus maxima* (Burm.) Merr., albedo, flavonoid

I. Pendahuluan

Indonesia memiliki keanekaragaman hayati tumbuhan tingkat tinggi. Terutama karena Indonesia memiliki tanah yang subur untuk berbagai spesies tumbuhan hidup. Banyaknya keanekaragaman tumbuhan tingkat tinggi ini, tanah yang subur dengan bermacam-macam nutrient untuk tumbuhan serta ekologi tempat tumbuhan itu hidup menyebabkan masih banyaknya kandungan senyawa metabolit sekunder yang belum diketahui jenisnya, bahkan untuk tumbuhan yang mudah ditemukan dalam kehidupan sehari-hari. Salah satu jenisnya adalah buah pameLO atau yang biasa dikenal sebagai jeruk besar atau lebih dikenal dengan jeruk bali (*Citrus maxima* (Burm.) Merr.).

Buah pameLO dapat dikatakan sebagai rajanya buah dalam kerajaan *Citrus*, hal ini disebabkan ukuran buahnya yang besar dengan berat rata-rata di atas 1 kg. Seperti buah jeruk pada umumnya, pameLO terdiri dari bagian-bagian dari luar kedalam terdapat kulit buah dan pulp. Kulit buah ini terdiri dari dua bagian, flavedo dan

albedo. Bagian flavedo merupakan bagian kulit tipis berwarna hijau atau kuning ketika matang sedangkan albedo merupakan kulit buah bagian dalam seperti busa putih yang akan semakin menipis ketika buah bertambah besar dan matang. Bagian dalam, dilindungi oleh kulit buah, terdapat isi buah (pulp) yang akan berwarna kemerahan ketika buah telah mencapai kematangannya, namun ada juga dalam beberapa spesies memiliki pulp berwarna putih.

Keseluruhan bagian tanaman pameLO dapat dimanfaatkan menjadi berbagai macam produk. Daging buahnya mempunyai rasa asam-manis yang merupakan sumber vitamin C alami dan oleh sebagian masyarakat digunakan sebagai obat kudis, sedangkan bijinya dipakai untuk pengobatan asma dan bronchitis. Kulit kayu *Citrus maxima* dapat digunakan sebagai bahan antiseptik dan bagian daunnya yang mengandung minyak esensial yang dipakai sebagai penyedap makanan. Batang kayunya yang kuat dapat dibuat menjadi berbagai bentuk mebel [1]. Kulit buah bagian dalam dapat diolah

menjadi produk manisan yang sekaligus baik untuk kesehatan. Pada *Citrus* baik bagian flavedo maupun albedo mengandung banyak senyawa yang tidak hanya dapat berfungsi sebagai antioksidant juga sebagai antimikroba [2].

Perlu diketahuinya kandungan senyawa metabolit sekunder pada albedo buah pamelos sebagai pengetahuan baru dalam kajian ilmu pengetahuan guna dikembangkan pemanfaatan kedepannya. Uji kandungan metabolit sekunder (fitokimia) yang telah dilakukan peneliti sebelumnya bahwa pada kulit batang kaya akan kandungan flavonoid, selain itu juga mengandung senyawa fenolik dan kumarin. Mengingat masih banyak isolasi senyawa metabolit sekunder dari albedo buah pamelos yang belum dilaporkan maka dalam penelitian ini dilakukan isolasi dan karakterisasi senyawa metabolit sekunder dari albedo buah pamelos.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Peralatan yang digunakan untuk proses isolasi yaitu seperangkat alat destilasi, alat *rotary evaporator* (Heidolph Laborota 4000), oven, spektroskopi UV-Vis (Shimadzu PharmaSpec UV-1700), spektroskopi inframerah FTIR (Thermo Scientific Nicolet iS10), lampu UV ($\lambda = 254$ dan 356 nm), *Melting Point* (Stuart SMP10), kolom kromatografi, corong pisah, neraca analitik, pipa kapiler dan beberapa peralatan gelas yang umum digunakan.

Bahan-bahan yang digunakan untuk uji fitokimia yaitu pereaksi Mayer untuk identifikasi alkaloid, pereaksi *Liebermann Burchard* (asam asetat anhidrat dan asam sulfat pekat keluaran PT. BRATACO) untuk identifikasi triterpenoid dan steroid, Sianidin test (bubuk magnesium dan asam klorida pekat keluaran PT. BRATACO) untuk identifikasi flavonoid, besi(III) klorida keluaran PT. BRATACO untuk identifikasi fenolik, ammonia keluaran PT. BRATACO, natrium hidroksida keluaran PT. BRATACO untuk identifikasi kumarin. Bahan-bahan yang digunakan untuk pengerjaan isolasi adalah kulit buah bagian dalam (albedo) buah pamelos adalah

heksana, etil asetat dan metanol (ketiganya merupakan pelarut teknis yang telah didistilasi) digunakan sebagai pelarut saat maserasi dan eluen pada kromatografi kolom, akuades, plat KLT (Kromatografi Lapis Tipis) merek Merck, silika gel 60 (0,063-0,200 mm) (70-230 mesh ASTM) merek Merck, *sphadex* LH20, kertas saring, aluminium foil.

2.2. Prosedur Percobaan

Sebanyak ± 2500 gram serbuk albedo buah pamelos direndam dengan pelarut metanol. Ekstrak yang didapat lalu diuapkan dengan *rotary evaporator* hingga didapatkan ekstrak pekat, lalu di fraksinasi dengan menggunakan pelarut heksana dan etil asetat. Hasil fraksinasi diuapkan kembali hingga didapatkan ekstrak pekat masing-masing fraksi.

Selanjutnya digunakan fraksi etil asetat pada pemisahan secara kromatografi kolom hingga didapat senyawa murni dengan noda tunggal dan tidak *tailing* berfluoresensi biru dibawah lampu UV 365 nm

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Ekstraksi

Diperoleh ekstrak pekat hasil fraksinasi : heksana 2,331 gram; etil asetat 144,721 gram dan metanol 304,766 gram.

3.2 Karakterisasi Senyawa Hasil Isolasi

Ekstrak etil asetat dilakukan pemurnian lebih lanjut dengan metoda kromatografi kolom. Ekstrak ini dipilih karena memiliki potensi mengandung senyawa flavonoid.

Hasil kromatografi kolom didapatkan sebanyak 140 vial dan dilakukan penggabungan fraksi-fraksi berdasarkan pola noda dan *R_f* yang sama sehingga didapatkan 9 fraksi (A - I).

Pada fraksi G, terdapat noda berfluoresensi biru terang saat ditambahkan reagent amoniak mengidentifikasi kemungkinan adanya senyawa flavonoid. Uji selanjutnya adalah penambahan reagent

asam kloroda pekat dan HCl pada plat tetes, perubahan warna bening menjadi kekuningan pada penambahan reagent menandakan kemungkinan terdapat senyawa flavonoid pada fraksi G. Pada fraksi G, dilakukan permurnian dengan menggunakan *sphadex* LH20. Diperoleh senyawa murni yang ditandai dengan adanya noda tunggal berflourensensi biru dibawah lampu UV 365 nm pada plat KLT. Senyawa murni yang didapatkan tersebut di KLT menggunakan perbandingan eluen Heksan:Etil asetat (2:8) dengan nilai Rf-nya adalah 0,88.

3.4. Karakterisasi

Dari hasil pengujian titik leleh didapatkan titik leleh senyawa ini 191°C-192°C. Berdasarkan rentang nilai titik leleh < 2 maka dapat diindikasikan senyawa hasil isolasi telah murni.

Spektrum UV dari senyawa murni memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang 343 nm. Dapat dilihat pada gambar 1.

Didapatkan serapan maksimum senyawa hasil isolasi yaitu pada panjang gelombang 256 nm dan 293 nm. Adanya serapan pada panjang gelombang 256 nm (pita II) yang merupakan indikasi senyawa ini memiliki kromofor aromatik dari konjugasi sistem benzoil pada cincin B yang mengalami eksitasi dari $\pi \rightarrow \pi^*$ [3,4]. Adanya kromofor aromatik pada serapan daerah sekitar 256 nm menandakan senyawa ini termasuk golongan flavonoid [3]. Sedangkan serapan

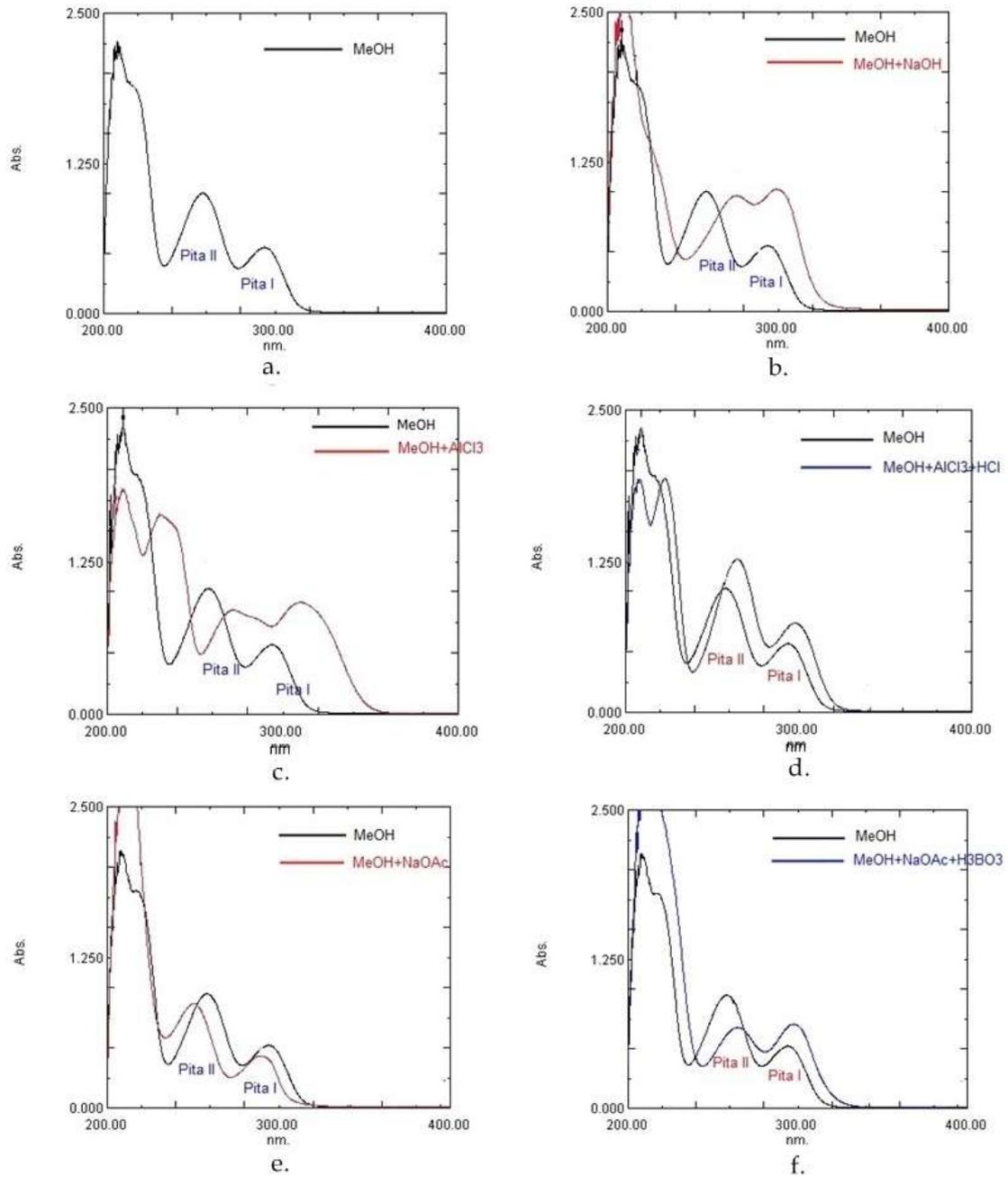
pada panjang gelombang 293 nm (pita I) merupakan indikasi dari adanya kromofor karbonil yang mengalami eksitasi $n \rightarrow \pi^*$ dari cincin A [3, 4].

Penggunaan pereaksi geser didapatkan informasi berupa oksigenasi tambahan (terutama hidroksilasi) dari senyawa hasil isolasi yang didapatkan yang ditunjukkan pada gambar 2, 3, 4,5 dan 6.

Terjadi pergeseran batokromik dari spektrum serapan UV-Vis senyawa hasil isolasi sebesar 5 nm pada pita I setelah ditambahkan reagen NaOH. Hal ini menandakan tidak adanya gugus hidroksil pada C-3 dan 4', menunjukkan tidak adanya gugus hidroksi pada posisi C-7 yang akan membentuk pita baru [5].

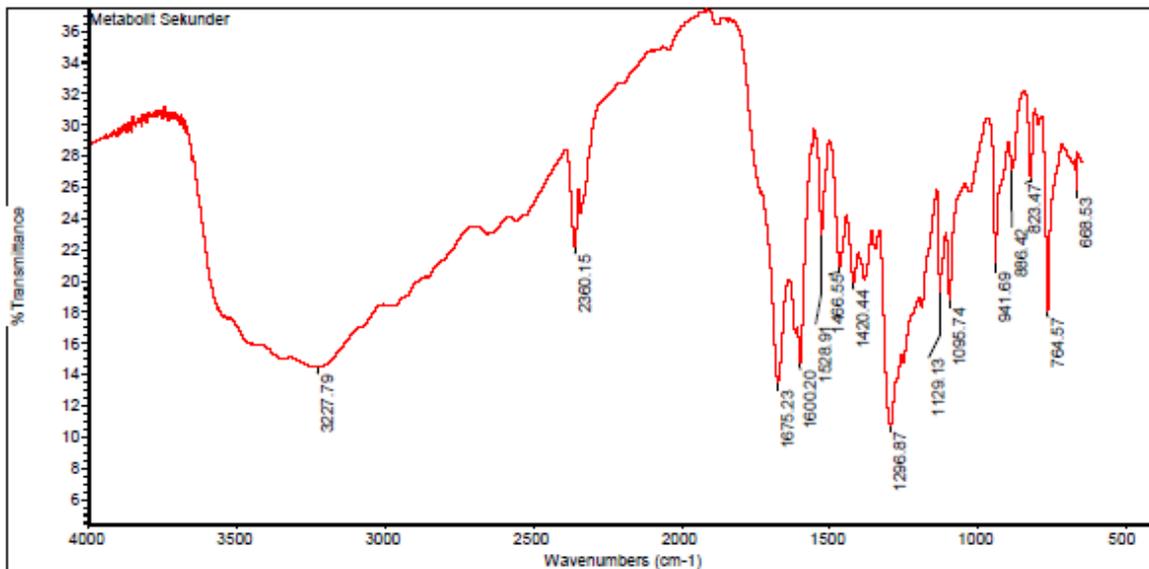
Spektrum serapan UV-Vis senyawa hasil isolasi setelah penambahan reagent AlCl₃ + HCl mengalami pergeseran batokromik sebesar 3,80 nm pada pita I. Pergeseran ini tidak terlalu signifikan, memungkinkan adanya gugus hidroksil pada C-5 dan gugus prenil pada C-6 [5,6].

Spektrum serapan UV-Vis senyawa hasil isolasi setelah penambahakan AlCl₃ mengalami pergeseran batokromik sebesar 16,4 nm. Rentang pergeseran spektrum serapan UV-Vis senyawa hasil isolasi dari penambahan reagent AlCl₃ dan AlCl₃ + HCl kurang dari 20 nm yakni sebesar 12,60 nm, menandakan tidak adanya *o*-diOH pada cincin A maupun cincin B [5,6].



Gambar 1. Spektrum UV-Vis senyawa hasil isolasi :

- dalam pelarut MeOH
- dengan penambahan pereaksi geser NaOH
- dengan penambahan pereaksi geser AlCl₃
- dengan penambahan pereaksi geser AlCl₃+HCl
- dengan penambahan pereaksi geser NaOAc
- dengan penambahan pereaksi geser NaOAc+H₃BO₃



Gambar 2. Spektrum Inframerah

NaOAc merupakan basa kuat yang peka terhadap posisi C-7 yang bersifat asam, ditandai dengan terjadinya pergeseran batokromik sebesar 5 nm sampai 20 nm. Namun terjadi pergeseran hipsokromik sebesar 2,40 nm pada pita I spektrum serapan UV-Vis senyawa hasil isolasi setelah penambahan pereaksi geser NaOAc, menandakan tidak adanya gugus yang peka terhadap basa [5,6]

Penambahan NaOAc + H₃BO₃ dapat menggeser spektrum serapan sebesar 12 nm samapai 36 nm. Pergeseran batokromik sejauh 12 nm atau lebih ini menandakan adanya gugus *o*-diOH pada cincin B dan pergeseran yang lebih kecil (5nm sampai 10 nm) menandakan adanya *o*-diOH pada cincin A. Terjadi perubahan spektrum serapan UV-Vis senyawa hasil isolasi setelah ditambahkan NaOAc + H₃BO₃ sehingga mengalami pergeseran batokromik sebesar 3,60 nm pada pita I, menandakan tidak adanya *o*-diOH baik pada cincin A maupun pada cincin B [5, 6].

Hasil pengukuran spektroskopi inframerah memperlihatkan beberapa pita serapan seperti yang terlihat pada gambar 2. Pada Spektrum inframerah senyawa hasil isolasi memberikan indikasi beberapa pita serapan penting yaitu pita serapan -OH pada vibrasi regangan di daerah 3227,79 cm⁻¹ yang didukung oleh adanya pita serapan C-O di daerah 1095,74 cm⁻¹. Terdapat pita

serapan C=O karbonil di daerah 1675,23 cm⁻¹. Sedangkan ikatan C=C aromatik (siklis) terdapat pada daerah 1528,91 cm⁻¹ yang merupakan penyerapan inti benzen pada rentang daerah 1509-1446 cm⁻¹. Data-data dari spektrikopi IR ini mendukung data yang telah ada dari hasil spektrum serapan UV-Vis, memperkuat kemungkinan senyawa ini merupakan senyawa flavonoid.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil isolasi termasuk ke dalam senyawa flavonoid golongan flavon. Senyawa hasil isolasi memiliki bentuk serupa kristal jarum berwarna kuning dengan titik leleh 191°C - 192°C. Dari data spektroskopi (UV-Vis dan IR) menunjukkan senyawa hasil isolasi merupakan senyawa flavonoid yang memiliki gugus fungsi hidroksil pada posisi C-5 dan gugus prenil pada posisi C-6.

V. Ucapan Terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Analis Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam dan semua pihak yang selalu memberi bantuan selama ini.

Referensi

1. Rahman, H. I., Purwoko, B. S., dan Dewi, I. S., **2008**, Perbanyakkan Jeruk Besar (*Citrus maxima* (Burm.) Merr.) Kultivar Cikoneng dengan Eksplan Kotiledon dan Epikotil, *Makalah Seminar Departemen Agronomi dan Hortikultura Fakultas Pertanian*.
2. Suklampoo, L., Thawai, C., Weethong, R., Champathong, W., dan Wongwongsee, W., **2012**, Antimicrobial Activities of Crude Extracts from Pomelo Peel of Khao-Nahm-Peung and Khao-Aen, *KMITL Sciences Technology Journal*, 12.
3. Sisa, M., Bonnet, S. L., Ferreira, D., dan Van der Westhuizen, J. H., **2010**, Photochemistry of Flavonoids.
4. Fitriya, **2011**, Flavonoid Kuersetin dari Tumbuhan Benalu Teh (*Scurulla atropurpurea* BL. Dans), *Jurnal Penelitian Sains*, 14, 4(C) 14408.
5. Mabry, T. J., Markham, K. R., dan Thomas, M. B., **1970**, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag, New York, 45-54.
6. Markham, K. R., **1988**, *Cara Mengidentifikasi Flavonoid*, ITB, 44-47.

PENGARUH HIDROKSIAPATIT TERHADAP PEMBENTUKAN KOMPOSIT KITIN/KITOSAN DARI LIMBAH KULIT UDANG

Rahmayeni, Zulhadjri, dan Yona Okta Sari

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

email: rahmayenni83@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

The effect of hydroxyapatite toward chitin/chitosan composite's formation from waste shrimp shell had been conducted. Samples were analyzed by FTIR equipment (Fourier Transform Infrared), SEM (Scanning Electron Microscopy) and TG-DTA (Thermal Gravimetry-Different thermal Analysis). FT-IR spectra show the peaks of the carbonyl group on $\lambda = 1557,69 \text{ cm}^{-1}$ indicated acetyl group on composite. SEM image show the looked like long needle while on another composition formed agregat. Result TG-DTA analysis showed the stability thermal formed at addition on variation 1 gram of hydroxyapatite and was proved by stable weight decrease at every stage. The increasing of hydroxyapatite on sample can increase the thermal stability of composite chitin/chitosan/hydroxyapatite.

Keywords: Composite, chitin/chitosan, hydroxyapatite, shrimp

I. Pendahuluan

Kitin merupakan salah satu dari tiga besar polisakarida yang paling banyak di temukan dalam selain selulosa dan starch (zat tepung). Kitin menduduki peringkat kedua setelah selulosa sebagai komponen organik paling banyak di alam. Kitin banyak ditemukan secara alamiah pada kulit crustacea, antara lain kepiting, udang, dan lobster. Kitin juga banyak di temukan pada bagian luar marine zoo-plankton termasuk jenis coral dan jellyfish^{1 dan 2}.

Udang adalah sumber kitin yang banyak ditemui dalam. Udang sering dimanfaatkan hanya pada bagian dagingnya saja, sehingga perlu terlebih dahulu dilakukan proses pembersihandan melakukan pembuangan bagian kepala, ekor dan kulit badan udang. Hasil pembuangan tersebut akan menjadi limbah yang tidak dimanfaatkan dan mengganggu lingkungan. Pemanfaatan limbah udang

sudah dilakukan, namun masih terbatas sebagai bahan dasar tambahan untuk pembuatan makanan tradisional seperti terasi, petis dan sebagai protein tambahan untuk makanan unggas³.

Kitin dan kitosan juga digunakan untuk pembuatan biopolimer yang memiliki biaya produksi lebih rendah dibandingkan dengan polimer sintesis. Peneliti lain juga membuat komposit yang digunakan untuk bahan pengganti tulang dengan menggunakan kitin yang berbentuk serat dan kitosan yang dibuat secara komersil oleh industri^{4 dan 5}. Danilchenko, dkk melaporkan bahwa kitosan dapat digunakan untuk pembuatan komposit kitosan-hidroksiapatit sebagai biomaterial melalui metoda kopresipitasi satu tahap⁶.

Hidroksiapatit merupakan salah satu biomaterial yang biokompatibel terhadap tubuh manusia. Hidroksiapatit mengandung senyawa kalsium fosfat,

yaitu senyawa yang banyak terkandung dalam jaringan keras pada tubuh manusia. Dalam dunia medis, biomaterial komposit kalsium fosfat hidroksiapatit dibutuhkan untuk memperbaiki atau mengganti bagian dari jaringan tulang yang rusak karena trauma, fraktur, defek, atau bahkan karena tumor tulang sekalipun^{2 dan6}.

Pembuatan material komposit kitin/kitosan dengan penambahan hidroksiapatit dibutuhkan untuk memperbaiki atau mengganti bagian dari jaringan tulang yang rusak yang disebabkan oleh trauma, fraktur, defek atau bahkan karena tumor tulang sekalipun.

Terkait dengan karakter dari hidroksiapatit dan pemanfaatan limbah kulit udang sebagai sumber kitin dan kitosan maka dilakukan penelitian tentang peranan hidroksiapatit terhadap pembentukan komposit kitin/kitosan.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya : kulit udang yang telah dikeringkan, hidroksiapatit yang digunakan dalam penelitian ini adalah hasil ekstraksi dari batu kapur yang disintesis melalui metoda pengendapan oleh (Zefri Azharman, 2014)⁷, kitosan komersial (UI), HCl teknis (Brataco), asam asetat 98% (Brataco), NaOH teknis (Brataco), kertas saring, aluminium foil, dan kertas pH universal.

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini diantaranya : Alat-alat gelas, magnetik stirrer, neraca analitik, oven.

Instrumen yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya : FT-IR (Thermo-nicolet iS10), Scanning Electron Microscope (SEM;Phenom, Pro-X), X-Ray Diffraction (XRD;Philips X'pert Powder, PANalytical) dan TG-DTA (TG-DTA; Shimadzu-50/50H)

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Ekstraksi Kitin dan Transformasi Menjadi Kitosan dari Kulit Udang

2.2.1.1 Demineralisasi

Kulit udang dibersihkan dengan air untuk membuang kotoran-kotoran yang ada, lalu dikeringkan dalam oven. Kulit udang yang telah kering selanjutnya dihaluskan hingga menjadi bubuk. Sebanyak 100 gram bubuk kulit udang dilarutkan dalam 1500 mL HCl 1 M (perbandingan b/v 1:15). Campuran diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 4 jam pada suhu 60°C lalu disaring endapannya dan dikeringkan dalam oven pada suhu 70°C selama 3 jam. Maka didapatkan sampel hasil demineralisasi.

2.2.1.2 Deproteinasi

Sampel hasil demineralisasi dimasukan kedalam larutan NaOH 3,5% (perbandingan b/v 1:10). Campuran diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 4 jam pada suhu 60°C. Setelah itu campuran didinginkan dan disaring. Endapan yang dihasilkan dicuci dengan akuades hingga pH 7. Endapan disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 70°C selama 3 jam. Hasilnya adalah bubuk kitin. Sampel hasil deproteinasi (kitin) dikarakterisasi dengan FT-IR,SEM,XRD dan TG-DTA.

2.2.1.3 Deasetilasi

Sampel hasil deproteinasi dimasukan dalam larutan NaOH 50% (perbandingan b/v 1:10) pada suhu 100°C sambil diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 4 jam. Hasilnya kemudian disaring dan endapan dicuci dengan akuades hingga pH 7 kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 4 jam maka didapatkan kitosan. Sampel hasil deasetilasi (kitosan) dikarakterisasi dengan FT-IR,SEM,XRD dan TGA.

2.2.2 Pembuatan Komposit Kitin/Kitosan-Hidroksiapatit

Hidroksiapatit dengan variasi massa (0,1 ; 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2 g) dilarutkan dalam 100 mL asam asetat 2% (v/v) dan diaduk selama 17 jam, kemudian ditambahkan 0,075 gram kitin dan diaduk dengan magnetik stirrer

selama 30 menit, lalu ditambahkan 5 gram kitosan dan diaduk selama 4,5 jam. Campuran didiamkan selama 24 jam dan selanjutnya dituang dalam cetakan dan diredam dalam larutan NaOH 5 % (b/v) selama 6 jam, lalu dicuci dengan akuades dan dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C selama 4 jam. Sampel komposit dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, SEM dan TGA.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Ekstraksi Kitin dan Transformasi Menjadi Kitosan dari Kulit Udang

Proses pembentukan kitin melewati dua tahap, yaitu: tahap penghilangan mineral (demineralisasi) dan tahap penghilangan protein (deproteinasi). Sedangkan proses transformasi menjadi kitosan dilakukan dengan satu tahap yakni tahap pemutusan gugus asetil (deasetilasi).

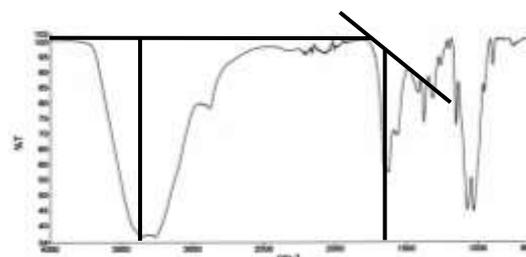
Berdasarkan Tabel 1 dapat dilihat bahwa pada setiap proses ekstraksi kulit udang hingga menjadi kitosan terjadi pengurangan berat yang cukup besar dari setiap proses. Hal ini dikarenakan terjadinya pemutusan ikatan dari mineral, protein, dan gugus asetil yang terdapat dalam kulit udang.

Tabel 1. Hasil Ekstraksi dari Kulit Udang

Proses	Material	Berat (g)	%	
			Penurunan massa	Warna
Penggilangan	Kulit Udang	100		Coklat kemerahan
Demineralisasi	Bubuk Kulit Udang	42,73 dari 100	42,73	Coklat muda
Deproteinasi	Kitin	35,13 dari 42,73	82,21	Merah muda kecoklatan
Deasetilasi	Kitosan	25,66 dari 35,13	73,04	Merah muda keputihan

3.2 Penentuan Derajat Deasetilasi

Pada Gambar 3.1 menunjukkan *base line* DD dari kitosan hasil sintesis memiliki derajat deasetilasi (DD) sangat rendah yaitu 50,86%. Dengan melihat nilai derajat deasetilasi <70%, maka kitosan dari limbah kulit udang setelah proses deasetilasi masih berupa kitin. Selanjutnya digunakan kitosan komersil.



Gambar 1. *base line* penentuan derajat deasetilasi kitosan sintesis

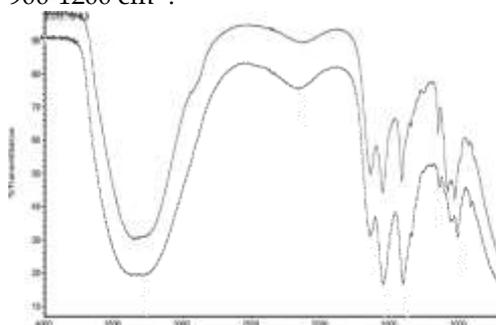
$$DD = 100 - \left[\left(\frac{A_{1625}}{A_{3262}} \right) \times \frac{100}{1,33} \right]$$

$$DD = 50,86\%$$

3.3 Analisis Fourier Transform Infra Red (FT-IR)

3.3.1 Analisis FT-IR KT/KS/HA

Gambar 3.2 memperlihatkan spektrum FTIR dari beberapa gugus fungsi senyawa kitin dan senyawa kitosan sudah tidak muncul, yaitu gugus N-H dari amina (3000-3500 cm⁻¹), N-H *stretching* (3200-3300 cm⁻¹), C-H *stretching* (2700-2900 cm⁻¹), C-H metilen (1300-1500 cm⁻¹), dan C-O (900-1000 cm⁻¹). Hal ini dikarenakan sudah terbentuknya ikatan baru dari persenyawaan kitin, kitosan dan hidroksiapatit. Sehingga yang muncul pada spektrum 3.2 hanya ikatan yang lebih dominan terbentuk. Gugus C-H metilen mengalami overlap dengan gugus Ca-O dari senyawa hidroksiapatit yang muncul pada bilangan gelombang 1400-1700 cm⁻¹, sementara gugus C-O mengalami overlap dengan gugus fungsi PO₄³⁻ dari hidroksiapatit muncul pada daerah serapan 900-1200 cm⁻¹.

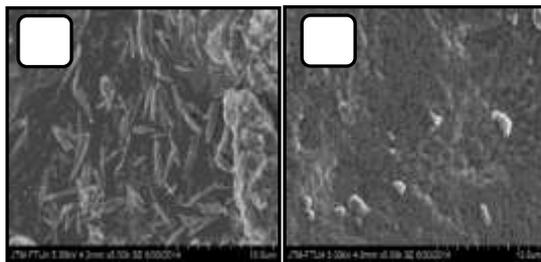


Gambar 2. Spektrum FT-IR a. kitin/kitos... (0,075:5) b. kitin/kitosan/HA (0,075:5:0,5)

3.4 Analisis Scanning Electron Microscopy (SEM)

Morfologi permukaan komposit diamati dengan peralatan Scanning Electron Microscopy (SEM).

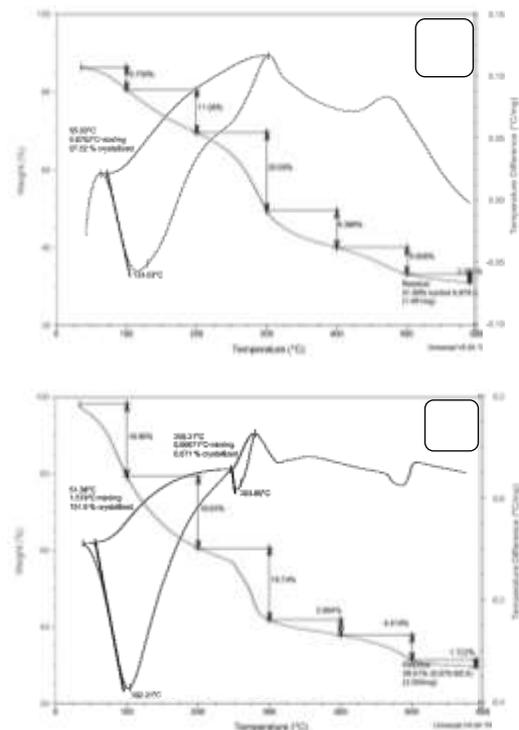
Gambar komposit KT/KS (0,075:5) memperlihatkan serpihan dari gumpalan hasil interaksi antara kitin dan kitosan berbentuk jarum yang memanjang, yang ditunjukkan pada Gambar 3.3a. Gambar 3.3b adalah foto SEM komposit KT/KS/HA (0,075:5:0,5). Dengan penambahan hidroksiapatit terlihat perubahan bentuk morfologi, berbentuk agregat dengan distribusi ukuran hidroksiapatit yang tidak merata pada permukaan komposit. Morfologi komposit KT/KS/HA yang berupa agregat yang kasar pada sampel 3.3b menunjukkan bahwa telah terbentuk komposit KT/KS/HA.



Gambar 3. Morfologi a. KT/KS (0,075:5) b. KT/KS/HA (0,075:5:0,5) dengan perbesaran 5000 kali

3.5 Analisis Thermal Gravimetry Analysis (TG-DTA)

Berdasarkan Gambar 3.4 merupakan kurva TG-DTA dari komposit KT/KS dan KT/KS/HA. Dari kurva TGA dapat diamati bahwa pola penurunan massa dari komposit KT/KS/HA lebih stabil dibandingkan komposit KT/KS tanpa penambahan HA. Begitu juga halnya dengan perubahan suhu yang stabil yang diamati dari kurva DTA.



Gambar 4. Kurva TG-DTA gabungan a. kitin/kitosan (0,075:5) b. kitin/kitosan/HA (0,075:5:0,5)

IV. Kesimpulan

Penelitian pengaruh hidroksiapatit terhadap pembentukan komposit kitin/kitosan dari limbah kulit udang telah dilakukan. Hasil analisis FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*) pada variasi penambahan 0,5 gram HA diketahui bahwa beberapa gugus fungsi dari kitin dan kitosan sudah tidak muncul. Hal ini dikarenakan sudah terbentuknya ikatan baru dari persenyawaan kitin, kitosan dan HA. Gambar SEM memperlihatkan dengan penambahan HA terjadi perubahan bentuk morfologi dari bentuk menjarum menjadi agregat. Hasil analisis dengan TG-DTA diketahui dengan adanya penambahan HA penurunan massa dan perubahan suhu yang terbentuk lebih stabil.

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui PKM-P, analis laboratorium Jurusan Kimia Universitas Andalas, dan semua pihak yang telah membantu penelitian ini.

Precipitate Sebagai Absorpsi Logam,
Skripsi, Padang : Universitas Andalas

Referensi

1. Puspawati, N. M., dan Simpen, I. N, **2010**, Optimasi Deasetilasi Kitin Dari Kulit Udang dan Cangkang Kepiting Limbah Restoran Seafood Menjadi Kitosan Melalui Variasi Konsentrasi NaOH, *JURNAL KIMIA*, 4 (1), 79-90
2. Vitor, M.C., Boesel, L.F., Mrinal, B., Jodo, F.M., Nono, M., Ruis L. R, **2005**, Hydroxyapatite Reinforced Chitosan and Polyester Blends for Biomedical Applications, *Macromol. Mater. Eng*, 290, 1157-1165
3. Suptijah, **1994**, Modifikasi Protein Konsentrat dan Flavor dari Kepala Udang, *Tesis*, Bogor : IPB.18-13
4. Savitri, E., Soeseno, N., Adiarto, T., **2010**, Sintesis Kitosan, Poli(2-amino-2-deoksi-D-Glukosa), Skala Pilot Project dari Limbah Kulit Udang sebagai Bahan Baku Alternatif Pembuatan Biopolimer, *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan"*, Surabaya
5. Zhengke, W., Qiaoling, Hu, Lei, Cai., **2010**, Chitin Fiber and Chitosan 3D Composite Rods, *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2010, Article ID 369759
6. Danielchenko, S. N., Kalinkevich, O. V., Pogorelov, M. V., Kalinkevich, A. N., Sklyar, T. G., Kalinchenko, V. Y., Ilyaschenko, V. I., Starikov, V.V., Bumeyster, V. I., Sikora, V. Z., Sukhodub, L. F., Mamalis, A. G., Lavrynenko, S. N., Ramsden, J. J., **2009**, Chitosan-hydroxyapatite composite biomaterials made by a one step co-precipitation method preparation, characterization and in vivo tests, *Journal of Biological and Chemistry*, Vol. 9, 119-126
7. Azharman, Z, **2014**, Pembuatan Hidroksiapatit Melalui Metode

ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA KUMARIN DARI EKSTRAK AKTIF ETIL ASETAT KULIT BATANG LOA (*Ficus racemosa* L) SEBAGAI ANTIOKSIDAN

Adlis Santoni, Mai Efdi dan Elza Prima Sari

Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: adlis_1962@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Isolation of coumarin from the bark of Loa (*Ficus racemosa* L) has been performed. Isolation by maceration method using n-hexane and ethyl acetate as solvent. Antioxydant ability is measured by the method of using the free radical DPPH (1,1 -diphenyl-2-picrylhydrazyl) and it shows both the active extract has a good capacity as antioxydant. Ethyl acetate extraction used very activated as antioxydant and IC_{50} value was 29 651 mg / L, and the ethyl acetate extract was separated by column chromatography (stationary phase: silica and mobile phase n-hexane: ethyl acetate (4: 6) with isocratic method. Insulating compound is a yellowish white amorphous (3mg) and decomposed at 185°C, and it resulted in a single place with blue fluorescence at λ 365 nm. Identification used coumarin-specific reagent (1% NaOH, NH_4OH) causes fluorescence of became pale blue dark blue. Coumarin it do not activate it as antioxydant with IC_{50} value 516.5 mg / L.

Keywords: *Ficus racemosa* L, Loa's stem bark, coumarin, antioxydant

I. Pendahuluan

Negara Indonesia memiliki keanekaragaman flora (*biodiversity*) yang kaya akan berbagai macam senyawa kimia (*chemodiversity*) yang terkandung didalamnya. Terdapat sekitar 40.000 spesies flora ditemukan di Indonesia dan 180 spesies di antaranya berpotensi sebagai tanaman obat. Hal ini memicu dilakukannya penelitian dan penelusuran senyawa kimia, terutama metabolit sekunder yang terkandung dalam tumbuh-tumbuhan tersebut, seiring dengan kemajuan ilmu pengetahuan dan teknologi, seperti teknik pemisahan, metode analisis, dan uji farmakologi. [1]

Penggunaan obat-obatan yang berasal dari tumbuhan Indonesia cukup diminati saat ini dalam pengobatan tradisional karena tidak menimbulkan efek samping, relatif aman, mudah diperoleh dan relatif murah. Setiap tumbuhan obat mempunyai berbagai manfaat untuk pengobatan karena

kandungan senyawa aktif yang dimilikinya [2,3].

Sampai saat ini semakin banyak sumber data yang dikumpulkan bahwa tumbuhan merupakan salah satu sumber senyawa kimia baru yang penting dalam pengobatan. Hal ini disebabkan oleh pendekatan yang dilakukan dengan langkah inventarisasi tumbuhan dan semakin berkembangnya metoda analisa kimia tumbuhan yaitu suatu metoda yang merupakan bidang kajian ilmu fitokimia.[4]

Salah satu tumbuhan yang digunakan sebagai tumbuhan obat-obatan adalah tumbuhan Loa (*Ficus racemosa* L). Khasiat dari tumbuhan Loa sebagai obat asma, bronkitis, batuk, diare dan kanker. (*Ficus racemosa* L) atau loa adalah pohon besar di keluarga pohon ficus, yang memiliki berbagai aplikasi dalam bidang obat-obatan.[5]

Penelitian sebelumnya menunjukkan di dalam tanaman ini terdapat berbagai

macam senyawa metabolit sekunder, diantaranya triterpenoid (lanosterol) dan alkaloid, tanin dan flavonoid.[6]

Berdasarkan penelitian sebelumnya telah dilaporkan kandungan metabolit sekunder yang terdapat pada tumbuhan Loa (*Ficus racemosa* L), diantaranya yaitu β - Sitosterol, leukosianidin 3- O- β - D- glukopiranosida, lupeol asetat, α - amirin asetat, β - sistosterol dan stigmasterol yang berhasil diisolasi dari kulit batang, kemudian dari buahnya terdapat senyawa gluanol asetat, taraksesterol, lupeol asetat, friedelin, dan senyawa baru tetrasiklik triterpen gluanol asetat.[7] Berdasarkan manfaat dan kandungan senyawa aktif yang terdapat pada tumbuhan Loa (*Ficus racemosa* L) tersebut, maka perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengisolasi senyawa metabolit sekunder lain mengingat masih sedikitnya tinjauan kajian kandungan metabolit sekunder terhadap tumbuhan ini, khususnya golongan senyawa kumarin dari fraksi etil asetat dan menguji bioaktivitasnya. Bioaktivitas yang di uji terhadap ekstrak dan senyawa hasil isolasi berupa uji antioksidan yang terkait dengan kegunaan dari tanaman ini (*Ficus racemosa* L) sebagai obat anti kanker.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan yaitu seperangkat alat destilasi, alat *rotary evaporator* (Heidolph Laborota 4000), oven, kolom kromatografi, neraca analitik, *chamber*, pipa kapiler, plat KLT, Lampu UV (λ 254 dan 356 nm), *Melting Point* (Stuart SMP10), spektrofotometer ultraviolet visible (Shimadzu PharmaSpec UV-1700), spektrofotometer inframerah (Thermo Scientific Nicolet iS10), autoklaf, inku, tabung reaksi, spiritus dan beberapa peralatan gelas yang umum digunakan.

Bahan-bahan yang digunakan adalah kulit batang Loa (*Ficus racemosa* L), heksana (Merck), etil asetat (Merck), metanol (Merck), silika gel 60 F₂₅₄ (Merck), plat KLT DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck (20x20 cm), pereaksi Mayer, pereaksi *Liebermann Burchard* yaitu anhidrida asetat (Merck) dan asam sulfat pekat (Merck), magnesium (Merck), asam klorida pekat (Merck), besi(III)klorida (Merck), natrium hidroksida

(Merck), akuades (Merck), kertas saring, aluminium voil. Bahan yang digunakan untuk uji antioksidan yaitu DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil)

2.2. Prosedur Penelitian

2.2.1 Uji profil fitokimia

Sampel uji yang digunakan yaitu kulit batang Loa (*Ficus racemosa* L). Pengujian yang dilakukan diantaranya uji kandungan fenolik dengan reagen besi (III) klorida, uji flavonoid dengan *Sianidin test*, uji saponin, uji triterpenoid dan steroid dengan reagen Liebermann-Burchard, uji alkaloid dengan pereaksi Meyer, dan uji kumarin dengan natrium hidroksida.[8]

2.2.2. Ekstraksi

Sebanyak 1050 gram sampel yang telah berupa serbuk halus, diekstrak dengan metode maserasi berturut-turut dengan menggunakan pelarut heksana dan etil asetat. Maserasi (perendaman) dengan pelarut heksana dilakukan selama 3-4 hari (sambil digoncang sekali-kali) kemudian disaring dan dilakukan berulang kali hingga maserat tidak lagi memberikan warna yang keruh. Hasil dari maserasi kemudian digabungkan dan diuapkan pelarutnya dengan menggunakan *rotary evaporator* dengan suhu 40°C.

Ampas yang didapat dari maserasi pertama yaitu dari heksana, di maserasi lagi menggunakan etil asetat selama 3-4 hari. Banyaknya pengulangan ekstraksi yang dilakukan sama dengan banyaknya pengestrakan menggunakan heksana. Hasil dari maserasi kemudian digabungkan dan diuapkan pelarutnya dengan menggunakan *rotary evaporator* dengan suhu 40°C.

2.2.2. Kromatografi

Pemisahan senyawa dari ekstrak kental etil asetat dilakukan dengan kromatografi kolom vakum cair dengan fasa diam silika gel dan fasa gerak heksana dan etil asetat. Fraksi etil asetat yang akan di kromatografi sebanyak 10 g dan dicampur dengan silika gel dengan perbandingan 1 : 1. Kemudian dimasukkan secara hati-hati ke dalam kolom kromatografi yang sebelumnya telah disiapkan. Selanjutnya kolom dielusi secara

Isokratik dengan perbandingan eluen Etil asetat : n- heksana (6 : 4), yang mana perbandingan eluen ini digunakan berdasarkan uji KLT pendahuluan dengan berbagai macam perbandingan eluen, sehingga didapatkan perbandingan eluen yang cocok untuk dilakukan pemisahan. Hasil elusi dari kolom ditampung kedalam vial-vial yang kemudian di KLT untuk mengetahui pola pemisahan nodanya sehingga didapatkan 8 Fraksi (A-H). Fraksi dengan pola noda sederhana (Fraksi D) direkromatografi kolom dengan metoda SGP (*Step Gradient Polarity*) menggunakan perbandingan eluen n- heksana 100% sampai dengan etil asetat 100% dan hasilnya di KLT kembali sehingga didapatkan lima subfraksi (D₁-D₅). Selanjutnya, terhadap subfraksi D₂ dilakukan pemurnian dengan cara rekristalisasi hingga didapatkan noda tunggal pada plat KLT dengan menggunakan berbagai reagen pengungkap noda.

2.2.3. Uji Kemurnian dan Karakterisasi

Kemurnian senyawa hasil isolasi diuji dengan kromatografi lapis tipis (KLT) yang dielusi dengan beberapa perbandingan eluen. Hasil elusi dilihat dengan menggunakan pengungkap noda lampu UV λ 254 nm dan λ 365 nm, amonia dan natrium hidroksida. Selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektroskopi UV dan IR.

2.2.4. Pengujian aktifitas antioksidan

Pengujian antioksidan menggunakan metoda DPPH dikembangkan berdasarkan literatur yang telah dimodifikasi.[9]

Larutan DPPH 0,05 mM dibuat dengan cara melarutkan DPPH 0,0019 gram dengan metanol hingga volume 100 mL dalam labu ukur. Sebanyak 10 mg masing- masing ekstrak dilarutkan dengan metanol dalam labu ukur 10 mL, sehingga diperoleh konsentrasi 1000 mg/L (larutan induk). Kemudian dibuat larutan uji dari larutan induk dengan berbagai konsentrasi sehingga diperoleh larutan ekstrak n- heksana dan etil asetat dengan konsentrasi 10 ; 20 ; 30 ; 40 dan 50 mg/L. Kemudian 10 ; 30 ; 50 ; 70 ; dan 90 mg/L untuk konsentrasi larutan uji senyawa hasil isolasi. Kemudian sebagai pembanding asam askorbat dengan

konsentrasi 0,5 ; 2 ; 3,5 ; 5 dan 6,5 mg/L. Sebagai larutan kontrol pada pengujian ini adalah 0,2 mL metanol ditambah 3,8 mL DPPH. Untuk masing-masing larutan uji diambil sebanyak 0,2 mL kemudian ditambahkan 3,8 mL DPPH dan didiamkan selama 30 menit, campuran dihindarkan dari cahaya. Setelah itu diukur absorbansi larutan campuran. Pengukuran absorbansi dilakukan pada panjang gelombang 515 nm. Dari nilai absorbansi kemudian ditentukan persen inhibisi dan IC₅₀.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Profil fitokimia sampel

Pemeriksaan kandungan metabolit sekunder dari kulit batang Loa (*Ficus racemosa* L) menunjukkan adanya beberapa kandungan senyawa metabolit sekunder yaitu kumarin, triterpenoid, dan steroid.

3.2. Ekstraksi

Proses ekstraksi dengan metoda maserasi diperoleh ekstrak pekat n- heksana sebanyak 8,133 gram dan ekstrak etil asetat sebanyak 15 gram.

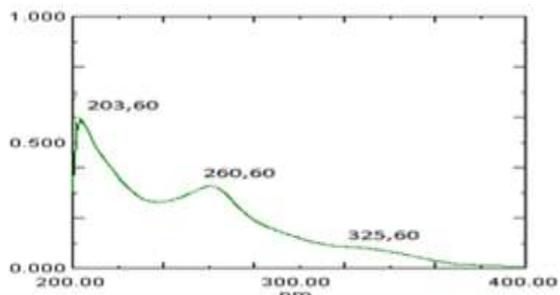
3.3 Analisis senyawa hasil isolasi

Senyawa hasil isolasi diperoleh berupa amorf berwarna putih kekuningan (3 mg) pada subfraksi D₂. Dari uji KLT didapatkan noda tunggal berfluoresensi biru pada lampu UV panjang gelombang 365 nm dan tidak ada noda pada UV 254 nm dengan Rf 0,42. Uji dengan pereaksi basa (natrium hidroksida dan amonia) pada plat KLT menunjukkan bahwa terdapat peningkatan fluoresensi setelah penambahan pereaksi tersebut yang manandakan adanya pembukaan cincin lakton pada struktur senyawa hasil isolasi.

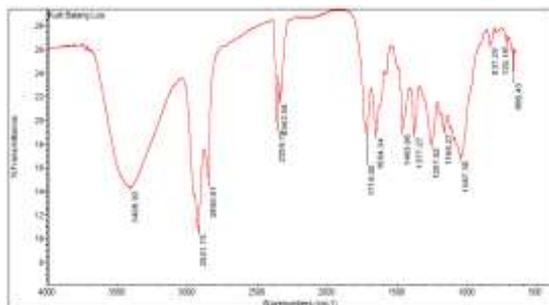
Berdasarkan spektrum UV senyawa hasil isolasi (Gambar 1) diperoleh serapan maksimum pada panjang gelombang 203,60 nm ; 260,60 nm dan 325,60 nm. Hal tersebut mendukung untuk mengindikasikan bahwa senyawa termasuk senyawa kumarin karena terdapat transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ yang diperkirakan merupakan transisi katan rangkap pada cincin benzen dan transisi $n \rightarrow \pi^*$ yang diperkirakan transisi gugus karbonil pada cincin piran.

Data spektrum inframerah (Gambar 2) menunjukkan bahwa senyawa hasil isolasi memiliki gugus fungsi -OH pada bilangan gelombang 3408,93 cm^{-1} hal ini didukung oleh adanya regangan C-O alkoksi pada daerah bilangan gelombang 1257,52 cm^{-1} dan 1166,27 cm^{-1} . Vibrasi O-H ini mengarah keluar bidang yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 668,43 cm^{-1} .

Regangan C-O-C eter ditunjukkan pada bilangan gelombang 1047,39 cm^{-1} . Pada bilangan gelombang 2921,75 cm^{-1} diketahui adanya vibrasi C-H *stretching* yang didukung dengan vibrasi CH_3 pada bilangan gelombang 1377,27 cm^{-1} . pada bilangan gelombang 2850,91 cm^{-1} diketahui adanya vibrasi CH_2 yang didukung dengan adanya spektrum pada bilangan gelombang 1463,96 cm^{-1} . Vibrasi C=O karbonil ditunjukkan pada bilangan gelombang 1719,00 cm^{-1} . Dan vibrasi ikatan rangkap berkonjugasi ditunjukkan pada bilangan gelombang 1654,34 cm^{-1} yang didukung dengan adanya vibrasi cincin benzen pada bilangan gelombang 837,29 cm^{-1} yang merupakan ciri khas dari senyawa kumarin.



Gambar 1. Spektrum UV senyawa hasil isolasi



Gambar 2. Spektrum IR senyawa hasil isolasi

3.4 Pengujian aktifitas antioksidan

Uji antioksidan dilakukan terhadap ekstrak n-heksan, etil asetat, serta senyawa hasil

isolasi dan digunakan asam askorbat sebagai standar. Hasil uji antioksidan tersebut dapat dilihat pada Tabel 1. Suatu senyawa atau ekstrak dapat bersifat antioksidan dilihat dari nilai IC_{50} . Semakin rendah nilai IC_{50} suatu senyawa maka semakin aktif senyawa tersebut sebagai antioksidan dan sebaliknya, semakin besar nilai IC_{50} suatu senyawa maka semakin berkurang sifat antioksidan suatu senyawa bahkan dapat dikatakan tidak aktif sebagai antioksidan.

Tabel 1. Hasil uji antioksidan masing-masing ekstrak, senyawa hasil isolasi dan asam askorbat

No	Sampel Uji	IC_{50} (mg/L)
1	Ekstrak n-heksan	509
2	Ekstrak etil asetat	29,651
4	Senyawa hasil isolasi	516,5
5	Asam askorbat	6,42

Menurut Jun *et.al* 2003, suatu senyawa bersifat sebagai antioksidan jika nilai IC_{50} kurang dari 500 mg/L [10]. Berdasarkan tabel diatas dapat dilihat bahwa ekstrak etil asetat memiliki nilai IC_{50} dibawah 500 mg/L, maka dapat disimpulkan bahwa ekstrak etil asetat bersifat sebagai antioksidan, hal ini diperkirakan banyaknya senyawa fenolik yang terdapat pada ekstrak etil asetat dibandingkan ekstrak n-heksan, sehingga lebih banyak mendonorkan atom H dari gugus hidroksil untuk meredam radikal bebas DPPH. Nilai IC_{50} ekstrak etil asetat hampir mendekati nilai IC_{50} asam askorbat sebagai standar. Sedangkan ekstrak n-heksana dan senyawa hasil isolasi memiliki nilai IC_{50} yang jauh lebih besar yaitu > 500mg/L, jadi ekstrak etil asetat lebih aktif sebagai antioksidan dibandingkan ekstrak n-heksan dan senyawa hasil isolasi.

IV. Kesimpulan

Senyawa hasil isolasi diperoleh dari ekstrak etil asetat kulit batang Loa (*Ficus racemosa* L)

berupa amorf berwarna putih kekuningan yang terdekomposisi pada suhu 185°C. Senyawa hasil isolasi berupa kumarin yang dibuktikan dengan uji kualitatif melalui KLT dan menggunakan pereaksi basa. Hasilnya menunjukkan spot tunggal dengan fluoresensi biru dibawah sinar UV pada panjang gelombang 365 nm dan juga didukung oleh data spektroskopi UV dan IR. Uji antioksidan menunjukkan bahwa ekstrak etil asetat sangat aktif sebagai antioksidan dengan nilai IC₅₀ 29,651mg/L, dan untuk senyawa hasil isolasi tidak aktif sebagai antioksidan dengan nilai IC₅₀ 516,5 mg/L.

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih untuk analis labor Kimia Organik Bahan Alam, Jurusan Kimia Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Universitas Andalas.

Referensi

- 1 Ikhsan, F, **2012**, Isolasi dan Identifikasi Senyawa Metabolit Sekunder dari Daun Kayu Sina (*Phyllocladus hypophyllus* Hook. F), *Skripsi, Fakultas MIPA, Universitas Andalas, Padang*.
- 2 Wijaya, S, dan Monica, S. W., **2004**, Uji efek antiinflamasi ekstrak herba suruhan (*Peperomia pellucida* L. KUNTH) pada tikus jantan, *Berk. Penel. Hayati*, 9, 115-118.
- 3 Alegantina, S, dan Isnawati, A, **2010**, Identifikasi dan penetapan kadar senyawa kumarin dalam ekstrak metanol *Artemisia annua* L. secara kromatografi lapis tipis-densitometri. *Buletin Penelitian Kesehatan*, 38, No. 1, 17-28.
- 4 Kesuma, Widjaya, **2008**, *Tanaman Sirsak dan Khasiatnya Terhadap Kesehatan*, Jilid I, Bumi Aksara: Jakarta, Hal 13 - 17.
- 5 Ganatra, H. Sunil, Durge, P. Shweta, Patil, S. U, **2012**. Preliminary Photochemicals Investigation and TLC analysis of *Ficus racemosa* Leaves. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 4(5) : 2380-2384.
- 6 Shisksharti, A, Rani, **2011**, *Ficus racemosa*: photochemistry, Traditional Uses and pharmacological Properties : A Review, *International Journal of Recent Advances in Pharmaceutical Research*. 4 : 6 - 15.
- 7 Anita dan Stuti, **2011**. *Ficus Racemosa*: Phytochemistry, Traditional Uses and Pharmacological Properties: A Review. *International Journal of Recent Advances in Pharmaceutical Research*, 4, 6-15.
- 8 Khalaf, N. A, **2008**, Antioxidant Activity of Some Common Plants, *Faculty of Pharmacy and Medical Sains, Jordan*, 32, 51-55.
- 9 Kumar, H. V. K, Navyashree, S. N, Rakshitha, H. R, Chauhan, J. B. **2012**, Studies on the free radical scavenging activity of *Syagrus romanzoffiana*, *International journal of pharmaceutical and biomedical research*, 3 (2), 81 - 84.
- 10 Febriani, K. **2012**, Uji Aktifitas Aktioksidan dan Fraksi Daun *Cocculus orbiculatus* (L) DC. dengan Metode DPPH dan Identifikasi Golongan Senyawa Kimia dari Fraksi yang Aktif, *Skripsi, Jakarta, Universitas Indonesia*

PENENTUAN ZAT PEMANIS BUATAN PADA SAMPEL MINUMAN OLAHAN DI LINGKUNGAN SEKOLAH DASAR SE-KECAMATAN PAUH, KOTA PADANG SECARA KROMATOGRAFI CAIR KINERJA TINGGI (KCKT)

Yulia Rani Putri, Zulfarman, dan Zamzibar Zuki

Laboratorium Analisis Terapan, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: yulianiputri15@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Determination of Artificial Sweeteners Substances at Beverages Samples in Elementary School Environmental in throughout Pauh, Padang city with High Performance Liquid Chromatography (HPLC) has been done. This study aimed to determine the levels of artificial sweeteners in beverages processed in the school environment whether contents is still legal compliance. Condition of the research were reverse phase of HPLC method used C_{18} column (150 mm x 4.6 mm), mobile phase aquabidest : acetonitrile (95: 5), flow rate 1 mL/minute with the UV detector λ 220 nm. The determination coefficient of sodium saccharin was 0,996 whereas sodium cyclamate was 0.964. The analysis showed all the samples containing sodium saccharin but not detected sodium cyclamate. Sodium saccharin content of the A, B, C, D, E, F, G, and H samples 32.8995 mg, mg 30.0642, 59.2972 mg, mg 35.8975, 21.8812 mg, 46.0881 mg, mg 60.2040, and 75.6120 mg, respectively. Sodium saccharin content are still within the limits allowed, except in sample H had crossed the permissible limit maximum content of sodium saccharin in beverages according to SNI 01-0222-1995 is 0 to 2.5 mg / kg.

Key word : saccharine, processed beverages, HPLC

I. Pendahuluan

Pangan dapat diterima oleh suatu individu dipengaruhi oleh sifat estetika seperti rasa, bau, warna dan tekstur. Rasa manis dihasilkan oleh berbagai senyawa organik, termasuk alkohol, glikol, gula, dan turunan gula.¹

Penjual minuman jajanan lebih menyukai menggunakan pemanis sintetis karena selain harganya relatif murah, tingkat kemanisan pemanis sintetis jauh lebih tinggi daripada pemanis alami. Hal tersebut mengakibatkan terus meningkatnya penggunaan bahan pemanis sintetis terutama sakarin dan siklamat. Pemanis buatan dapat menimbulkan bahaya bagi kesehatan manusia. Pemakaian yang berlebihan dapat menyebabkan kanker kandung kemih, migrain, kanker otak, dan sebagainya.⁸

Penambahan bahan aditif sering menjadi topik pembahasan karena banyak menimbulkan efek buruk terhadap

kesehatan Banyak produsen hanya memikirkan keuntungan saja tanpa memperdulikan dampak kesehatan konsumennya. Penambahan bahan tambahan pangan yang tidak sesuai standar pemakaian dapat menimbulkan masalah seperti pemakaian bahan pemanis sintetis.²

Penulis termotivasi untuk meneliti tingkat kandungan pemanis buatan pada beberapa minuman olahan yang beredar di sekolah-sekolah dasar Kecamatan Pauh, Padang. Pengerjaan awal dilakukan bersifat kualitatif untuk mendeteksi jenis pemanis yang digunakan pada sampel minuman olahan baik pemanis alami maupun sintetis. Sampel yang positif mengandung pemanis buatan dilanjutkan untuk analisa kuantitatif menggunakan Kromatografi Cair Kinerja Tinggi.

Tujuan penelitian ini adalah mengetahui tingkat kandungan pemanis buatan pada minuman olahan di lingkungan sekolah

dasar tsb apakah kandungannya masih memenuhi persyaratan yang berlaku

II. Metodologi Penelitian

2.1 Bahan kimia, peralatan, dan instrumentasi

Alat yang digunakan pada penelitian ini ialah seperangkat alat Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (Shimadzu) dengan kolom C18 (150 mm x 4,6 mm) dan detektor UV-VIS, pengaduk ultrasonik (Branson 1510), saringan filter (0,45 μm) dan sampel (0,2 μm), neraca analitis (Mettler), hotplate serta peralatan gelas yang biasa digunakan di laboratorium.

Bahan yang digunakan pada penelitian ini ialah natrium sakarin, natrium siklambat, asetronitril HPLC grade, akuabides, HCl, eter, H_2SO_4 , resorsinol, NaOH, arang aktif, akuades, BaCl_2 , NaNO_2 , larutan benedict dan sampel minuman olahan.

2.2 Prosedur Penelitian

2.2.1 Persiapan Sampel

Sampel yang diambil berupa minuman jajanan yang diolah sendiri oleh pedagang dari seluruh sekolah dasar di Kecamatan Pauh, Padang yaitu sebanyak 21 SD baik negeri maupun swasta. Saat pengambilan sampel perlu dicatat data dari sifat sampel, warna sampel, volume kemasan sampel, harga sampel, dan cara pengemasan sampel.

2.2.2 Perlakuan Sampel

Sampel yang telah diambil berupa minuman olahan dilakukan analisa kualitatif terlebih dahulu untuk mengetahui jenis pemanis yang digunakan oleh pedagang. Analisa kualitatif dilakukan di laboratorium. Analisa kualitatif dilakukan pada semua sampel. Sampel yang terbukti mengandung bahan pemanis sintesis sakarin atau siklambat dilanjutkan penentuan kadar pemanis sintesisnya menggunakan KCKT.

2.2.3 Penentuan Uji Gula

2 mL larutan sampel masukkan ke dalam tabung reaksi. Tambahkan 5 tetes larutan benedict. Panaskan campuran zat tersebut dalam air mendidih selama 5 menit. Jika terjadi perubahan warna secara bertahap mulai dari hijau, kuning dan akhirnya menjadi merah bata berarti positif mengandung gula.

2.2.4 Penentuan Sakarin secara Kualitatif

Sampel sebanyak 100 mL diasamkan dengan 2 mL HCl 10 %, masukkan ke dalam corong pisah lalu ekstrak 1 kali dengan 25 mL eter. Setelah larutan terpisah, diambil fasa eter lalu diuapkan eter di dalam tabung reaksi di udara terbuka. Tambahkan 10 tetes H_2SO_4 dan 40 mg resorsinol. Panaskan perlahan-lahan dengan api kecil sampai berubah menjadi warna hijau kotor. Dinginkan, tambahkan 10 mL akuades dan larutan NaOH 10 % berlebihan. Jika terbentuk warna berfluoresensi hijau berarti sampel positif mengandung sakarin.

2.2.5 Penentuan Siklambat secara Kualitatif

Sebanyak 100 mL sampel masukkan ke dalam gelas piala 250 mL. Tambahkan sedikit arang aktif untuk menghilangkan warna sampel. Saring dengan kertas whatman berukuran 15 cm x 15 cm, kemudian tambahkan 10 mL larutan HCl 10 % ke dalam filtrat. Tambahkan 10 mL larutan BaCl_2 10 %, dibiarkan 30 menit. Saring dengan kertas saring. Tambahkan dengan 10 mL NaNO_2 10 %. Panaskan selama 20-30 menit di atas hotplate atau penangas air, dilakukan di ruangan asam. Jika terbentuk endapan putih berarti sampel mengandung siklambat.

2.3 Pembuatan Reagen

2.3.1 Pembuatan Larutan Standar Natrium Sakarin

Timbang 100 mg natrium sakarin kemudian diencerkan dalam labu ukur 100 mL dengan menggunakan akuabides sampai tanda batas. Kemudian dibuat deretan larutan standar natrium sakarin 20 mg/L; 40 mg/L; 60 mg/L; 80 mg/L; dan 100 mg/L dengan memipet sebanyak 0,2 mL; 0,4 mL; 0,6 mL; 0,8 mL; dan 1 mL larutan induk natrium sakarin 1000 ppm ke dalam labu ukur 10 mL dan diencerkan dengan akuabides sampai tanda batas.

2.3.2 Pembuatan Larutan Standar Natrium Siklambat

Timbang 1000 mg natrium siklambat kemudian diencerkan dalam labu ukur 100 mL dengan menggunakan akuabides sampai tanda batas. Kemudian dibuat deretan larutan standar natrium siklambat 1000 mg/L; 2000 mg/L; 3000 mg/L; 4000

mg/L; dan 5000 mg/L dengan memipet sebanyak 1 mL; 2 mL; 3 mL; 4 mL; dan 5 mL larutan induk natrium siklmat 10.000 ppm ke dalam labu ukur 10 mL dan diencerkan dengan akuabides sampai tanda batas.

2.4 Pembuatan Kurva Kalibrasi

2.4.1 Pembuatan Kurva Kalibrasi Natrium Sakarin

Larutan standar natrium sakarin dengan konsentrasi 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L, dan 100 mg/L diinjeksikan sebanyak 20 µL ke dalam kolom KCKT menggunakan kondisi optimum analisis yang telah dilakukan sebelumnya. Kurva kalibrasi dibuat antara luas puncak yang dihasilkan terhadap konsentrasi.

2.4.2 Pembuatan Kurva Kalibrasi Natrium Siklmat

Larutan standar natrium siklmat dengan konsentrasi 1000 mg/L, 2000 mg/L, 3000 mg/L, 4000 mg/L, dan 5000 mg/L diinjeksikan sebanyak 20 µL ke dalam kolom KCKT menggunakan kondisi optimum yang telah dilakukan sebelumnya. Kurva kalibrasi dibuat antara luas puncak yang dihasilkan terhadap konsentrasi.

2.5 Penentuan Kadar Natrium Sakarin dan Natrium Siklmat dalam Sampel Minuman Olahan

Sebanyak 25 mL sampel minuman olahan dituangkan ke dalam botol kaca kemudian gelembung gas dihilangkan menggunakan pengaduk ultrasonik. 2 mL sampel dimasukkan kedalam labu ukur 10 mL dan diencerkan dengan akuabides sampai tanda batas dan dihomogenkan. Kemudian sampel disaring menggunakan membran filter 0,2 µm. Sebanyak 20 µL sampel diinjeksikan ke dalam kolom KCKT menggunakan kondisi optimum analisis yang telah ditentukan.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil Survey Lapangan

Dari hasil survey lapangan pada 21 SD di Kecamatan Pauhada yang menjual minuman jadi dan minuman olahan sendiri, dimana didapatkan minuman olahan sendiri sebanyak 8 sampel

sedangkan minuman jadi sebanyak 34 sampel. Jenis minuman olahan tersebut diberi nama oleh penjualnya dengan sebutan es teh, es kelapa muda, es cincau, es mocca, es jeruk dan es sirup.

Tabel 1. Hasil analisa kualitatif sampel minuman olahan

No	Nama Sampel	Gula	Natrium Sakarin	Natrium Siklmat
1	Sampel A (Es Mocca)	(-) Tidak terdeteksi	(+) Berfluoresensi hijau	(-) Tidak terdeteksi
2	Sampel B (Es Mocca)	(-) Tidak terdeteksi	(+) Berfluoresensi hijau	(-) Tidak terdeteksi
3	Sampel C (Es Jeruk)	(-) Tidak terdeteksi	(+) Berfluoresensi hijau	(-) Tidak terdeteksi
4	Sampel D (Es Mocca)	(-) Tidak terdeteksi	(+) Berfluoresensi hijau	(-) Tidak terdeteksi
5	Sampel E (Es Kelapa Muda)	(-) Tidak terdeteksi	(+) Berfluoresensi hijau	(-) Tidak terdeteksi
6	Sampel F (Es Teh)	(-) Tidak terdeteksi	(+) Berfluoresensi hijau	(-) Tidak terdeteksi
7	Sampel G (Es Sirup)	(-) Tidak terdeteksi	(+) Berfluoresensi hijau	(-) Tidak terdeteksi
8	Sampel H (Es cincau)	(-) Tidak terdeteksi	(+) Berfluoresensi hijau	(-) Tidak terdeteksi

3.2 Preparasi Sampel

Pada penelitian ini semua sampel yang akan dianalisis dilakukan preparasi terlebih dahulu. Preparasi sampel dilakukan untuk memperoleh larutan yang homogen dan bebas dari pengotor yang dapat menimbulkan penyumbatan pada kolom dan gangguan pada saat dilakukan pengujian dan pengukuran. Preparasi sampel yang harus dilakukan adalah dengan cara mengencerkan sampel dengan akuabides dan melakukan penyaringan dengan membran filter. Proses penyaringan dengan menggunakan membran filter 0,2 µm agar sampel dalam keadaan jernih.

3.3 Kurva Kalibrasi Standar Natrium Sakarin dan Natrium Siklmat

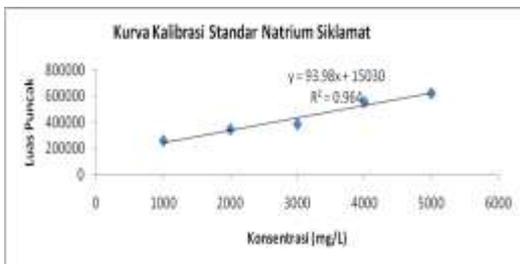
Dari hasil pengukuran sederetan larutan standar natrium sakarin dengan HPLC didapatkan kurva kalibrasi standar seperti yang terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva kalibrasi standar natrium sakarin dengan KCKT

Dari hasil pengukuran sederetan larutan standar natrium sakarin, didapatkan persamaan regresi dari natrium sakarin $y = 81338x + 1188704$ dengan nilai koefisien determinasi (R^2) 0,996. Nilai koefisien determinasi yang diperoleh menunjukkan hasil yang baik karena mendekati 1. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa terdapat hubungan yang linier antara konsentrasi natrium sakarin dan luas puncak yang terukur dimana semua titik hasil pengukuran terdapat pada satu garis lurus seperti terlihat pada gambar.

Dari hasil pengukuran sederetan larutan standar natrium siklamat dengan HPLC didapatkan kurva kalibrasi standar seperti yang terlihat pada Gambar 2.



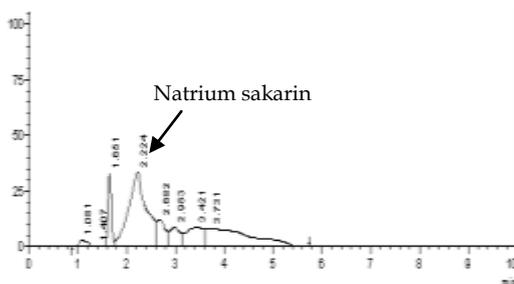
Gambar 2. Kurva kalibrasi standar natrium siklamat dengan KCKT

Dari hasil pengukuran sederetan larutan standar natrium siklamat, didapatkan persamaan regresi dari natrium siklamat $y = 93,98x + 15030$ dengan nilai koefisien determinasi (R^2) 0,964.

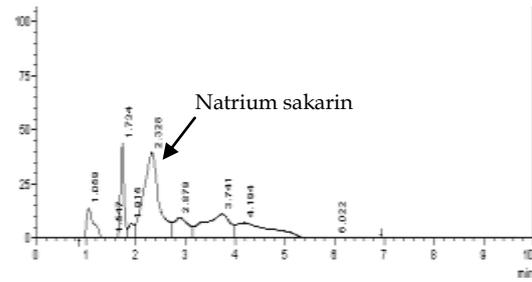
3.4 Penentuan Kadar Natrium Sakarin dalam Sampel Minuman Jajanan

Penentuan kadar natrium sakarin pada delapan buah sampel minuman olahan menggunakan kondisi yang telah ditentukan. Kromatogram penentuan natrium sakarin dalam sampel seperti yang terlihat pada Gambar 3.

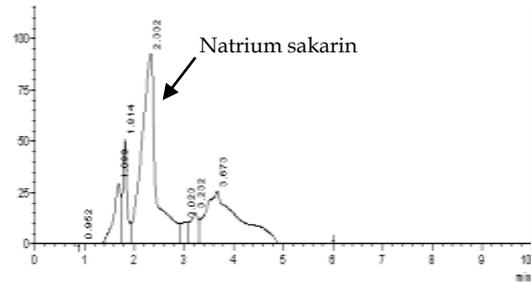
Kromatogram HPLC Sampel A



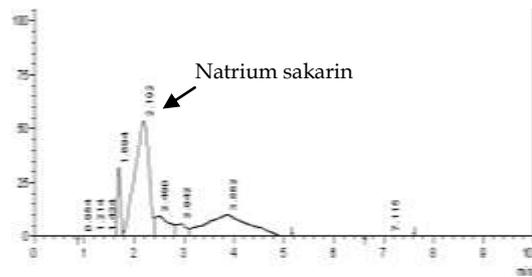
Kromatogram HPLC Sampel B



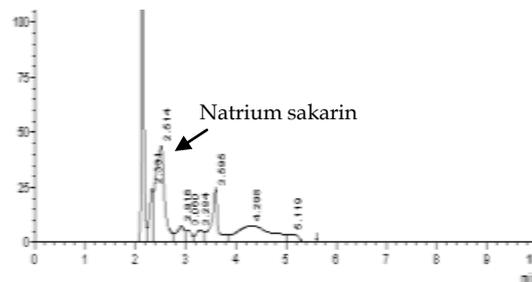
Kromatogram HPLC Sampel C



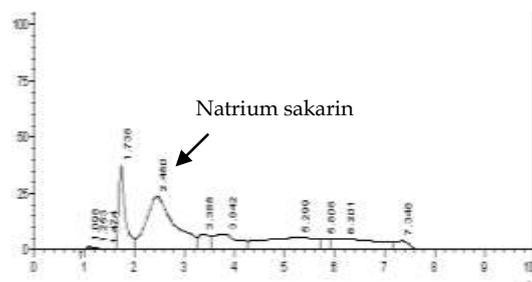
Kromatogram HPLC Sampel D



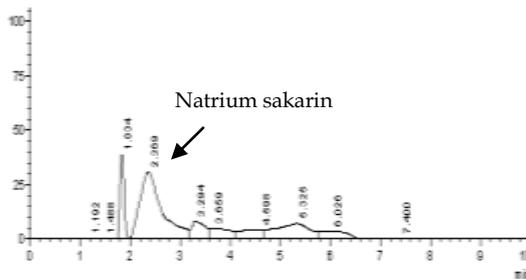
Kromatogram HPLC Sampel E



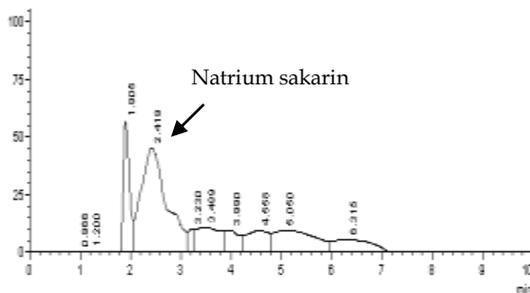
Kromatogram HPLC Sampel F



Kromatogram HPLC Sampel G



Kromatogram HPLC Sampel H



Gambar 3. Kromatogram penentuan natrium sakarin dalam sampel minum olahan ; fasa gerak akuabides : asetonitril (95:5) ; kolom C₁₈ (150 mm x 4,6 mm) ; sistem deteksi UV 220 nm ; laju alir 1 mL/menit ; volume injeksi 20 μ L

Dari hasil pengukuran dapat diketahui bahwa semua sampel hanya mengandung natrium sakarin sebagai pemanis buatan sedangkan natrium siklamat tidak terdeteksi pada sampel. Kandungan tertinggi natrium sakarin terdapat pada sampel H yaitu 75,6120 mg dan terendah terdapat pada sampel E yaitu 21,8812 mg. Hasil pengukuran kandungan natrium sakarin dalam sampel dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil pengukuran kandungan natrium sakarin pada sampel minuman olahan

Nama Sampel	Kadar Natrium Sakarin (mg/L)	Volume Sampel (mL)	Kandungan Natrium Sakarin dalam Sampel (mg)	Asi untuk Anak SD
Sampel A (Es Mocca)	65,7990	500	32,8995	125
Sampel B (Es Mocca)	60,1285	500	30,0642	125
Sampel C (Es Jambu)	107,8130	500	53,9065	125
Sampel D (Es Mocca)	71,7990	500	35,8995	125
Sampel E (Es Kelapa Muda)	43,7625	500	21,8812	125
Sampel F (Es Teh)	76,8135	800	46,0881	125
Sampel G (Es Susu)	120,4080	500	60,2040	125
Sampel H (Es Cincau)	151,2240	500	75,6120	125

*Dengan asumsi berat badan rata-rata anak SD = 25 kg

Kandungan natrium sakarin yang ditemukan pada sampel umumnya tidak melewati batas maksimum penggunaan yang diperbolehkan, kecuali pada sampel H sudah melewati batas yang diperbolehkan dimana batas maksimum penggunaan natrium sakarin dalam minuman menurut SNI 01-0222-1995 yaitu 0-2,5 mg/kg.

IV. Kesimpulan

Dari 21 lokasi SD di Pauh ditemukan 8 sampel minuman olahan sendiri dan 34 sampel minuman jadi. Dari 8 sampel terbukti semua positif mengandung natrium sakarin namun tidak terdeteksi mengandung natrium siklamat. Hasil analisis dengan HPLC dari 8 sampel minuman olahan yang diuji diperoleh kandungan natrium sakarin dari sampel A, B, C, D, E, F, G, dan H berturut-turut adalah 32,8995 mg, 30,0642 mg, 59,2972 mg, 35,8975 mg, 21,8812 mg, 46,0881 mg, 60,2040 mg, dan 75,6120 mg. Berdasarkan data tersebut sampel minuman olahan yang memiliki kandungan natrium sakarin tertinggi adalah sampel H (Es Cincau) sedangkan sampel E (Es Kelapa Muda) memiliki kandungan natrium sakarin terendah. Pada umumnya kandungan natrium sakarin masih dalam batas yang diperbolehkan, kecuali pada sampel H sudah melewati batas yang diperbolehkan dimana kandungan maksimum natrium sakarin dalam minuman menurut SNI 01-0222-1995 adalah 0 - 2,5 mg/kg.

V. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada analis laboratorium yang telah membantu penyelesaian penelitian ini.

Referensi

1. Cahyadi, W., 2006, Analisis dan Aspek Kesehatan Bahan Tambahan Pangan, Bumi Aksara : Jakarta.
2. F.G, Winarno, 1990, Bahan Tambahan Makanan, IPB : Bogor.
3. Hayun, 2004, Penetapan Kadar Sakarin, Asam Benzoat, Asam Sorbat, Kofeina, Dan Aspartam Di Dalam Beberapa Minuman Ringan Bersoda Secara Kromatografi Cair Kinerja Tinggi, Departemen Farmasi. FMIPA UI.

4. Heller, S. West, **2000**, Analytical Chemistry an Introduction. Saunder College Publishing : USA.
5. Hikmah Wati, H., **2004**, Kadar Pemanis Buatan Pada Minuman Yang Dijual Di Sekolah Dasar Di Kecamatan Wonoayu Kabupaten Sidoarjo, JIPTUMMPP : Jakarta.
6. Ibrahim, S., **2006**, Penentuan Kadar beberapa Pemanis Sintetis dalam Makanan Jajanan dengan Metode Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (KCKT), 8(1), Farmasi, ITB.
7. Iswendi, **2009**, Penentuan Kadar Siklamat Pada Jajanan Anak Sekolah Dasar Kota Padang Dalam Bentuk Minuman Yang Diproduksi Secara Home Indutry Dengan Metoda Spektrofotometri, Kimia FMIPA UNP Padang.
8. Sudarmadji, S., **1982**, Bahan-bahan Pemanis, Agritech:Yogyakarta.

SINTESIS SENYAWA AURIVILLIUS LAPIS EMPAT $PbBi_{4-x}Nd_xTi_4O_{15}$ DENGAN METODE LELEHAN GARAM

Habil Lutfi, Syukri Arief, Zulhadjri

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: zulhadjri@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Aurivillius phase is a metal oxide compound with general formulae $[Bi_2O_2]^{2+}[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$. Four layers Aurivillius phase, $PbBi_{4-x}Nd_xTi_4O_{15}$ with $x = 0.5$ and $x = 1$ had been synthesized by using molten salt method where salt mixture was Na_2SO_4/K_2SO_4 (1:1) as the flux. The samples were heated at $750^\circ C$ for 10 hours, $850^\circ C$ for 5 hours, and $950^\circ C$ for 5 hours. Polycrystallines were characterized by X-Ray Diffractometer (XRD). All XRD data were refined by RIETICA program with Le Bail method. The results show that all samples have performed four layers Aurivillius phase however another phase was also observed for both samples predicted as $Bi_{7.7}Ti_{0.3}O_{12.16}$. The volume cell of four layers Aurivillius compound increases with increasing the value of x .

Keywords: Aurivillius, molten salt method, RIETICA, Le Bail

I. Pendahuluan

Sejak ditemukan feroelektrisitas dalam material Aurivillius, banyak peneliti mensintesis jenis senyawa Aurivillius lainnya agar dapat diaplikasikan dalam industri. Senyawa Aurivillius yang berhasil disintesis pertama kali oleh Bengt Aurivillius adalah $Bi_4Ti_3O_{12}$ pada tahun 1949.¹ Beberapa laporan menyebutkan senyawa Aurivillius dengan istilah *bismuth based layered compounds* (BBLC) dan *bismuth layered structure ferroelectrics* (BLSF).² Akan tetapi, istilah tersebut baru bisa digunakan jika memenuhi formula Aurivillius.

Nama Aurivillius diberikan sebagai penghargaan kepada orang yang pertama kali menemukannya yaitu Bengt Aurivillius pada tahun 1949. Senyawa Aurivillius adalah oksida logam dengan struktur berlapis yang terdiri dari lapisan bismut $[Bi_2O_2]^{2+}$ dan lapisan menyerupai perovskit $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$. Logam A pada lapisan yang menyerupai perovskit merupakan logam yang berukuran besar,

dapat bermuatan +1, +2, +3, di antaranya adalah logam alkali, alkali tanah, unsur tanah jarang atau campurannya yang mempunyai koordinasi dodekahedral. Logam B merupakan unsur transisi yang berukuran lebih kecil dari logam A dengan koordinasi oktahedral¹ dan n adalah bilangan bulat yang menunjukkan jumlah oktahedral pada lapisan perovskit ($1 \leq n \leq 8$).³

Oksida Aurivillius sangat menarik untuk dipelajari secara luas karena banyak potensi yang dimilikinya seperti sifat magnetik, listrik, dan optik. Fasa Aurivillius diketahui bersifat feroelektrik setelah dipelajari oleh Subbarao² dan Smolenski.⁴ Setelah adanya penemuan ini, penelitian tentang struktur dan sifat feroelektrik pada oksida Aurivillius sangat banyak dilakukan oleh peneliti yang lainnya. Oksida ini dapat digunakan sebagai bahan katalis dalam industri petrokimia, bahan penyimpan memori seperti FRAM (*Ferroelectrics Random Acces Memory*), material magnetik, dan kapasitor.⁵

Senyawa berfase Aurivillius yang paling populer yaitu bismut titanat ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ atau BIT).¹ BIT memiliki suhu *Curie* sekitar 675°C sehingga mampu mempertahankan fasanya meskipun suhu di sekitarnya tinggi. Selain itu, timbal bismut titanat ($\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ atau PBT) juga mempunyai temperatur *Curie* yang cukup tinggi yaitu sekitar 550°C .⁶

Pada penelitian sebelumnya oleh Zulhadjri dkk senyawa Aurivillius $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ ⁷ dan ⁸ dan $\text{Pb}_{2-x}\text{Bi}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{18}$ ⁹ telah disintesis dengan menggunakan metode lelehan garam. Ikatan Ti-O dalam lapisan yang menyerupai perovskit mengalami perubahan panjang ikatan dan senyawanya memperlihatkan distorsi struktur. Sedangkan jumlah kation Mn^{3+} yang dapat membentuk fasa tunggal Aurivillius sangat kecil sekali yaitu di bawah 0,6 mol.

Penelitian ini menyajikan senyawa Aurivillius berlapis empat dengan memodifikasi senyawa $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Modifikasi yang dilakukan yaitu *doping*-an kation Nd^{3+} pada posisi ion Bi^{3+} dengan metode lelehan garam. Penggunaan Nd sebagai *pen-doping* disebabkan oleh kemampuannya dalam meningkatkan polarisasi feroelektrik karena dapat menurunkan kekosongan oksigen yang terakumulasi pada batas domain seperti yang telah dilaporkan oleh Noguchi dkk.¹⁰ *Pen-doping*-an ini diharapkan juga mampu menghasilkan senyawa Aurivillius yang baru dan dapat memiliki sifat yang berbeda dengan yang lain. Selain itu, penelitian tentang *pen-doping*-an Nd ini belum pernah dilaporkan sehingga hasil penelitian ini diharapkan mampu memberikan data terbaru mengenai senyawa Aurivillius lapis empat.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bismut (III) oksida (Bi_2O_3) 99,99 % (Aldrich), timbal (II) oksida (PbO) 99,99 % (Aldrich), titanium (IV) oksida (TiO_2) 99,99 % (Aldrich), neodimium (III) oksida (Nd_2O_3) 99,99 % (Aldrich), kalium sulfat (K_2SO_4) 99,99 % (Merck),

natrium sulfat (Na_2SO_4) 99,99 % (Merck), akuades.

Sedangkan peralatan yang digunakan adalah mortal, pestel, krus alumina, dan peralatan gelas. Pengukuran sampel menggunakan instrumen X-Ray Diffractometer (Shimadzu XRD 7000 dengan sumber Cu K α) dan seperangkat *software* RIETICA¹¹ dengan menggunakan metode *Le Bail*.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Sintesis senyawa Aurivillius dengan metode lelehan garam

Sampel $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ disintesis dengan menimbang prekursor menggunakan perbandingan mol ($x = 0,5$ dan $x = 1$) yang sesuai dengan stoikiometrinya. Campuran prekursor digerus dengan mortal hingga homogen. Kemudian campuran garam $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_4$ (1:1) ditambahkan ke dalam campuran prekursor dan digerus lagi hingga merata. Sesudah itu, semua campuran ditempatkan dalam krus alumina dan dipanaskan pada suhu 750°C selama 10 jam, 850°C selama 5 jam dan 950°C selama 5 jam di dalam tungku pemanas. Campuran digerus setiap kali kenaikan suhu.

Campuran setelah pemanasan terakhir dicuci beberapa kali dengan akuades panas untuk membuang campuran garam sulfat yang digunakan. Serbuk yang diperoleh dipanaskan dalam oven pada suhu 110°C selama 24 jam. Produk dikarakterisasi dengan XRD dan di-*refine* dengan *software* RIETICA menggunakan metode *Le Bail*.

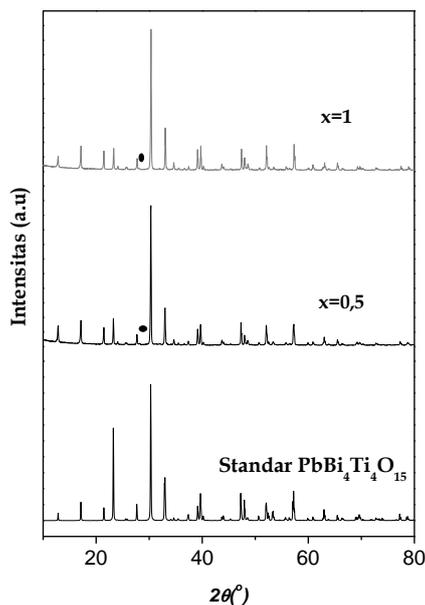
2.2.2 Karakterisasi X-Ray Diffraction

Sampel senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ digerus dengan penggerus porselen hingga terbentuk serbuk halus. Selanjutnya serbuk dipadatkan pada cetakan aluminium yang merupakan standar untuk analisis XRD berukuran 20×10 mm dengan tebal 1 mm. Difraktometer sinar-X yang digunakan adalah Goniometer Difraksi Phillips dengan monokromator grafit dan dikontrol dengan perangkat lunak

Diffraction Technology Vis XRD. Kondisi pengoperasian adalah pada 40 kV dan 20 mA dengan menggunakan radiasi Cu-K α ($\alpha = 1,54 \text{ \AA}$). Goniometer berkecepatan $0,6^\circ 2\theta/\text{menit}$ dengan interval $0,01^\circ$.

III. Hasil dan Pembahasan

Gambar 1 merupakan pola difraksi sinar-X senyawa Aurivillius yang telah disintesis dengan metode lelehan garam. Analisis dilakukan pada rentang $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Fasa yang terbentuk pada sampel $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ diketahui setelah membandingkan pola XRD sampel dengan pola XRD standar $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.⁷ Semua sampel sudah menunjukkan puncak-puncak spesifik dari senyawa Aurivillius lapis empat yang diketahui dengan munculnya puncak pada $2\theta = 12,92^\circ, 13,0^\circ, 17,32^\circ, 21,68^\circ, 23,2^\circ, 27,76^\circ, 30,98^\circ, 32,96^\circ, 39,7^\circ, 47,8^\circ, 52,36^\circ$ dan $57,22^\circ$.⁷ Akan tetapi, untuk kedua sampel masih terlihat adanya fasa lain selain fasa Aurivillius lapis empat pada $2\theta = 28,13^\circ$. Fasa ini diprediksi adalah $\text{Bi}_{7,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_{12,16}$.¹²



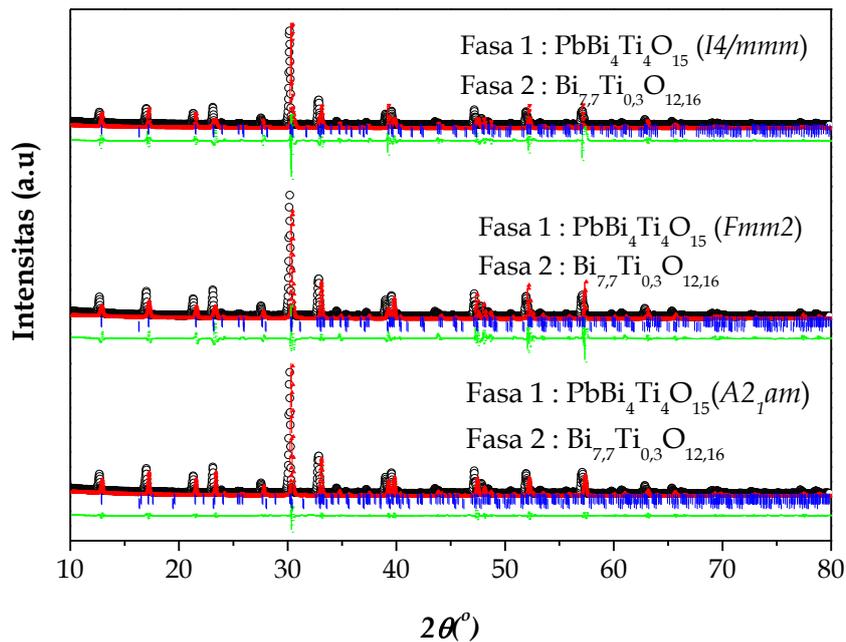
Gambar 1. Pola difraksi sinar-X atau XRD dari $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ untuk $x = 0,5$ dan $x = 1$. • = $\text{Bi}_{7,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_{12,16}$ ¹²

Struktur Aurivillius dilaporkan memiliki beberapa grup ruang yaitu ortorombik dengan $A2_{1am}$ ⁶ dan $Fmm2$ ¹³, dan tetragonal dengan $I4/mmm$.¹⁴ Untuk memastikan

struktur yang cocok dengan sampel yang disintesis, maka dilakukan *refinement* dengan semua kemungkinan grup ruangnya yang telah dilaporkan. Proses *refinement* dilakukan dengan program RIETICA menggunakan data XRD. Teknik *refinement* yang dilakukan adalah metode *Le Bail*.

Gambar 2 menampilkan hasil *refinement* dari Aurivillius lapis empat untuk ortorombik dengan grup ruang $A2_{1am}$ dan $Fmm2$, serta tetragonal dengan grup ruang $I4/mmm$ untuk $x = 0,5$. *Refinement* dilakukan dengan teknik dua fasa. Garis hitam menyatakan data yang terukur dengan XRD dan garis merah yang menyatakan *profile* setelah di-*refine*. Garis biru merupakan garis yang menunjukkan posisi Bragg dan garis hijau mengkonfirmasi perbedaan antara data yang terukur dengan data yang sudah di-*refine*. Hasil yang baik dapat dipastikan dengan melihat kesesuaian profil yang sangat baik antara model yang digunakan dengan data dari sampel.

Parameter sel satuan yang dimasukkan untuk grup ruang $A2_{1am}$ yaitu $a = 5,424 \text{ \AA}$, $b = 5,4300 \text{ \AA}$, dan $c = 41,381 \text{ \AA}$.⁶ Kemudian, *refinement* dengan grup ruang $I4/mmm$ menggunakan nilai $a = 3,87469 \text{ \AA}$, $b = 3,87469 \text{ \AA}$, dan $c = 41,415 \text{ \AA}$.¹⁴ Sedangkan untuk grup ruang $Fmm2$ menggunakan nilai $a = 5,4318 \text{ \AA}$, $b = 41,149 \text{ \AA}$, dan $c = 5,4691 \text{ \AA}$.¹³ Sedangkan nilai input untuk fasa $\text{Bi}_{7,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_{12,16}$ adalah $a = 7,7069 \text{ \AA}$, $b = 7,7069 \text{ \AA}$, dan $c = 5,6735 \text{ \AA}$.¹²



Gambar 2. Hasil *refinement* menggunakan fasa $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sebagai fasa 1 dan fasa $\text{Bi}_{7.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{12.16}$ ¹¹ sebagai fasa 2 dengan tiga grup ruang yaitu (a) $A2_1am$, (b) $I4/mmm$, dan (c) $Fmm2$ sebagai fasa 2 untuk $x = 0,5$.

Semua puncak pada Gambar 2a, 2b, dan 2c semua puncaknya selalu diikuti oleh garis biru di bawahnya. Hal ini menandakan bahwa senyawa yang terbentuk selain fasa Aurivillius lapis empat juga terdaat fasa lain yaitu $\text{Bi}_{7.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{12.16}$.¹²

Cara memilih grup ruang yang tepat dapat ditentukan dengan membandingkan nilai

Tabel 1. Hasil *refinement* dua fasa antara $x = 0,5$ dengan $\text{Bi}_{7.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{12.16}$ untuk grup ruang yang dimiliki seperti ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$ dan $Fmm2$, dan tetragonal dengan grup ruang $I4/mmm$. (*) = data dari Zulhadjri, dkk⁷

Parameter sel	$\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$			
	$x = 0$	$x = 0,5$	$x = 0,5$	$x = 0,5$
Grup ruang	$A2_1am$	$A2_1am$	$I4/mmm$	$Fmm2$
a(Å)	5,4524(2)	5,4607(3)	3,86348(4)	5,4284(1)
b(Å)	5,4300(2)	5,4391(2)	3,86348(4)	41,1361(6)
c(Å)	41,381(1)	41,523(1)	41,3466(4)	5,4625(1)
V(Å ³)	1225,2(6)	1233,32(8)	617,16(1)	1219,80(3)
I b-a I	0,0224	0,0216	0	35,7077
Z	4	4	4	4
R _p (%)	9,18	7,50	21,90	18,47
R _{wp} (%)	12,44	9,79	33,36	27,36
χ^2	5,99	5,797	67,24	45,23

Ukuran suatu unit sel dapat dilihat dari nilai volume unit selnya. Ketika senyawa

error profil fasa (R_p) dan *error* profil berat fasa (R_{wp}) pada hasil *refinement* yang ditampilkan oleh Tabel 1. Untuk $x = 0,5$, nilai R_p dan R_{wp} terkecil dihasilkan oleh *refinement* dengan grup ruang $A2_1am$ yaitu $R_p = 7,50\%$ dan $R_{wp} = 9,79\%$. Hasil ini menjelaskan bahwa grup ruang yang cocok untuk senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ adalah ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$.

Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ di-*doping*-kan Nd^{3+} terhadap posisi Bi^{3+} , maka

volume unit selnya pun mengecil. Peristiwa ini disebabkan oleh jari-jari ion Nd^{3+} ($1,27 \text{ \AA}$)¹⁵ lebih besar dibandingkan dengan jari-jari ion Bi^{3+} ($1,17 \text{ \AA}$)¹⁵ sehingga volume unit selnya juga mengalami kenaikan. Hal

ini dilihat dari hasil *refinement* yang dirangkum pada Tabel 2 yang menunjukkan bahwa peningkatan jumlah mol Nd^{3+} juga memperbesar volume unit selnya.

Tabel 2. Hasil *refinement* dua fasa antara $x = 0,5$ dan $x = 1$ untuk grup ruang $A2_1am$

Parameter sel	$\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		
	$x = 0(*)$	$x = 0,5$	$x = 1$
Grup ruang	$A2_1am$	$A2_1am$	$A2_1am$
a(Å)	5,4524(2)	5,4607(3)	5,4703(3)
b(Å)	5,4300(2)	5,4391(2)	5,4444(4)
c(Å)	41,381(1)	41,523(1)	41,624(5)
V(Å ³)	1225,2(6)	1233,32(8)	1239,66(8)
I b-a I	0,0224	0,0216	0,0263
Z	4	4	4
R _p (%)	9,18	7,50	9,38
R _{wp} (%)	12,44	9,79	12,84
χ^2	5,99	5,797	9,676

(*) = data dari Zulhadjri dkk.⁷

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang dilakukan, pola difraksi sinar-X senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ memiliki grup ruang $A2_1am$ dengan R_p dan R_{wp} yang lebih kecil dibandingkan dengan R_p dan R_{wp} pada grup ruang $I4/mmm$ dan $Fmm2$. Selain itu, senyawa Aurivillius lapis empat masih memunculkan fasa lain pada posisi 2θ yang sama yaitu $28,13^\circ$ untuk $x = 0,5$ dan $x = 1$ berupa $\text{Bi}_{7,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_{12,16}$.

V. Ucapan terima kasih

Terima kasih diucapkan kepada Dirjen Dikti Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan Republik Indonesia atas dana Penelitian Fundamental no. 003/UN.16/PL/D-FD/2014 selaku penyandang dana selama penelitian hingga jurnal ini diterbitkan.

Referensi

1. Aurivillius, B., **1949**, Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices, II Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, *Ark. Kemi*, 1, 499-512.
2. Subbarao, A. C., **1962**, A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds, *J. Phys. and Chem. Solids*, 23, 665-676.
3. Mazurek, M., Lisinska-Czekaj, A., Surowiec, Z., Jartych, E., and Czekaj, D., **2010**, Structure and Hyperfine Interaction in Aurivillius $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$ Conventionally Sintered Compound,

Proceedings of the All-Polish Seminar on Mossbauer Spectroscopy, Warszawa.

4. Smolenski, G. A., Isoov, V. A., and Agranous, A. I., **1961**, Layered Octahedral Ferroelectrics, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*, 3(3), 899-901.
5. Bobic, J. D., Petrovic, M. M. V., and Stojanovic, B. D., **2013**, Aurivillius $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Based Compounds : Structures, Synthesis and Properties, *Processing and Application of Ceramics*, 7(3), 97-110.
6. Kennedy, B. J., Zhou, Q., Ismunandar, Kubota, Y., and Kato, K., **2008**, Cation Disorder and Phase Transitions in Four-Layer Ferroelectric Aurivillius Phases $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A = Ca, Sr, Ba, Pb), *J. Solid State Chem.*, 181, 1377-1286.
7. Zulhadjri, Prijamboedi, B., Nugroho, A. A., and Ismundar, **2009**, Synthesis and Structure Analysis of Aurivillius Phases $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$, *J. Chinese Chem. Society*, 56, 1108-1111.
8. Zulhadjri, Prijamboedi, B., Nugroho, A. A., Mufti, N., Fajar, A., Palstra, T. T. M., and Ismunandar, **2011**, Aurivillius Phases of $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Doped with Mn^{3+} Synthesized by Molten Salt Technique : Structure, Dielectric, and Magnetic Properties, *J. Solid State Chem.*, 184, 1318-1323.

9. Zulhadjri, Prijamboedi, B., Nugroho, A. A., and Ismundar, **2011**, Five Layers Aurivillius Phases $Pb_{2-x}Bi_{4+x}Ti_{5-x}Mn_xO_{18}$: Synthesis, Structure, Relaxor Ferroelectric and Magnetic Properties, *J. Sciences*, 43A(2), 139-150.
10. Noguchi, Y. J., Miwa, I., Goshima, Y., and Miyayama, M., **2000**, Defect Control for Large Remanent Polarisation in Bismuth Titanate Ferroelectrics Doping Effect of Higher-Valent Cations, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, L1259-I1262.
11. Hunter, B. A. and Howard, C. J., **2000**, A Computer Program for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, *Lucas Heights Research Laboratories, NSW, Australia*, 1-27.
12. Dücke, J., Troemel, M., Hohlwein, D., and Kizler, P., **1996**, Yttrium and Titanium Bismuthates with Structures Related to Beta-(Bi_2O_3), *Acta Crystallographica C*, 52, 1329-1331.
13. Hervoche, C. H., Snedden, A., Riggs, R., Kicoyne, S. H., Manuel, P., and Lightfoot, P., **2002**, Structural Behavior of The Four-layer Aurivillius-phase Ferroelectrics $SrBi_4Ti_4O_{15}$ and $Bi_5Ti_3FeO_{15}$, *J. Solid State Chem.*, 164, 280-291.
14. Kubel, F. and Schmid, H., **1992**, X-Ray Room Temperature Structure From Single Crystal Data, Powder Diffraction Measurements and Optical Studies of The Aurivillius Phase $Bi_5(Ti_3Fe)O_{15}$, 129, 101-112.
15. Shannon, R. D, **1976**, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, A32, 751-767.

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KATALIS Cu(II) YANG DIAMOBILISASI PADA SILIKA MODIFIKASI

Admi, Estu Widi dan Syukri

Labratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail : estu.widi@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

This research has been successfully carried out the synthesis of the Copper (II) Catalyst Amobilized on a modified Silica and applied to the transesterification reaction of vegetable oil. Silica activated at a temperature of 200°C and then modified with aniline and BF₃ in toluene solvent at room temperature. Cu (II) immobilized on silica modified by means of refluxing at 70°C for 2 hours. amobilat produced were characterized by FT-IR, NL-PSA, SEM-EDX, AAS, and GC-MS. Analysis of FT-IR spectra showed the success of the silica modification and immobilization process is characterized by the appearance of a new absorption band and the shift of absorption band. From the analysis of NL-PSA, obtained Amobilat smaller particle size when compared to the pure silica and silica modification. The results of SEM-EDX, showed that after immobilization provide a homogeneous surface morphology and particle size of the catalyst immobilization smaller than the pure silica and silica modification. From the AAS analysis, it is known that loading and leaching of metal values obtained were 5.37% and 7.82%.

Keywords: Grafting, transesterification reactions, Silica Modified, Metal Loading, and Metal Leaching

1. Pendahuluan

Katalis sangat penting dalam industri karena dapat menurunkan energi aktivasi reaksi dan meningkatkan laju reaksi. Dalam bidang industri lebih dari 75% proses produksi bahan kimia disintesis dengan bantuan katalis⁶. Senyawa katalis sebagai salah satu unsur terpenting dalam proses sintesis, baik organik maupun anorganik akan sangat menarik untuk diteliti dan dimodifikasi. Oleh karena itu, sintesis katalis baik organik maupun anorganik perlu dikembangkan dan dimodifikasi sehingga kegunaannya dapat

ditingkatkan dan efek samping terhadap lingkungan dapat dikurangi seminimal mungkin.³

Katalis dapat dibedakan ke dalam dua golongan utama yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Silika mesopori merupakan katalis heterogen yang memiliki pori-pori luas/besar dan dapat digunakan sebagai katalis untuk reaksi organik. Akan tetapi, katalis silika mesopori murni tidak memiliki keasaman yang cukup untuk digunakan secara langsung sebagai katalis. Silika mesopori mengandung material silika murni yang hanya memiliki kandungan

sisi asam *Lewis* lemah dan tidak memiliki sisi asam *Bronsted*, sehingga sulit untuk dimanfaatkan secara langsung sebagai katalis dan adsorben⁸. Penggunaan katalis heterogen merupakan suatu alternatif karena katalis heterogen mudah dipisahkan dari campuran reaksi dengan filtrasi serta dapat digunakan kembali (*direct recovery*). Salah satu jenis katalis heterogen yang banyak digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah katalis berpendukung (*support*)⁷.

Logam transisi menjadi sangat menarik terkait sifat kimianya yang dapat diaplikasikan sebagai katalis. Sifat-sifat kimia logam pusat seperti muatan, tingkat oksidasi, konfigurasi elektron dan geometri memberikan pengaruh pada reaktivitas senyawa tersebut.⁴ Pada proses amobilisasi logam transisi akan disupport menggunakan silika gel.

Silika gel merupakan suatu material yang digunakan sebagai support katalis yang memiliki luas permukaan yang besar. Silika sering kali dimodifikasi dengan gugus organik tertentu untuk meningkatkan kemampuan adsorpsinya. Salah satu modifier yang dapat digunakan adalah BF_3 (sebagai asam lewis). Hal ini dikarenakan silika memiliki beberapa sifat unik yang tidak dimiliki oleh senyawa anorganik lainnya, seperti inert, sifat adsorpsi dan pertukaran ion yang baik, mudah dimodifikasi dengan senyawa kimia tertentu untuk meningkatkan kinerjanya, kestabilan mekanik dan termal tinggi, serta dapat digunakan untuk prekonsentrasi atau pemisahan analit karena proses pengikatan analit pada permukaan silika yang bersifat reversible.⁶

Pada penelitian sebelumnya, telah diamobilisasi Cu(II) dengan ligan pelarut asetonitril pada material *support* silika mesopori yang dimodifikasi dengan AlCl_3 sehingga didapatkan katalis heterogen untuk mensintesis biodiesel.² Pada penelitian ini akan disintesis katalis Tembaga (II) pada material support silika modifikasi yang kemudian diaplikasikan untuk produksi biodiesel dari minyak nabati.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan adalah Tembaga (II) klorida anhidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), asetonitril (CH_3CN), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), metanol (CH_3OH), Boron tri Florida (BF_3), Silika gel (SiO_2), Anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), Gloves, dan minyak nabati.

Peralatan yang digunakan diantaranya adalah beberapa peralatan gelas, *magnetic stirrer*, neraca analitis, kondensor, oven, corong Buchner, desikator, dan corong pisah. Instrumen yang digunakan adalah FT-IR (FTIR Perkin Elmer 1600 series), AAS (Younglin 8020 AAS), UV-Vis, GC-MS (Shimadzu GC-MS QP 2010), SEM-EDX (EDX-720, Shimadzu), XRD (JDX-3530, JEOL).

2.2. Prosedur Penelitian

2.2.1 Sintesis Silika Modifikasi

Silika murni dimodifikasi dengan cara ditambahkan BF_3 (sebagai asam lewis) dan $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ sebagai (basa bronsted). Silika terlebih dahulu dipanaskan pada suhu 200°C untuk mengaktifkan permukaan. Silika yang telah diaktifkan ditambahkan 1,1 mL Anilin dalam 25 mL toluen kemudian distirer selama 24 jam dengan kecepatan 300 rpm sehingga terbentuk suspensi silika-anilin. Kemudian ditambahkan 0,58 mL BF_3 dan distirer dengan kecepatan 300 rpm selama 24 jam kemudian disaring dan dicuci dengan toluen sehingga

terbentuk silika modifikasi. Keberhasilan proses modifikasi silika mesopori ini dapat dilihat dari hasil FTIR dan SEM-EDX

2.2.2 Amobilisasi Cu (II) pada Silika Modifikasi

Sebanyak 5 g $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dioven pada suhu 170°C sampai semua hidratnya hilang. 0,269 g CuCl_2 ditambah 10 mL asetonitril dan 2,42 g silika modifikasi suspensi ini direfluks sambil distirer dengan kecepatan 300 rpm selama 2 jam pada suhu 70°C . Suspensi yang terbentuk kemudian disaring dan dicuci dengan asetonitril dan dikeringkan didalam desikator pada suhu kamar sehingga dihasilkan katalis heterogen Cu yang diaplikasikan dalam reaksi transesterifikasi. Keberhasilan proses amobilisasi dapat dilihat dari hasil FTIR dan SEM-EDX. Larutan sisa hasil grafting kemudian diuji metalodinya dengan menggunakan AAS.

2.2.3 Uji Leaching

0,333 g katalis heterogen yang dihasilkan dilarutkan dalam 10 mL asetonitril dan direfluks selama 2 jam sambil distirer pada suhu 60°C dengan kecepatan 300 rpm. Selanjutnya suspensi yang terbentuk disaring dan filtrat yang diperoleh ditentukan kadar Cu menggunakan AAS.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil Analisis dengan Fourier Transform Infra-Red (FT-IR)

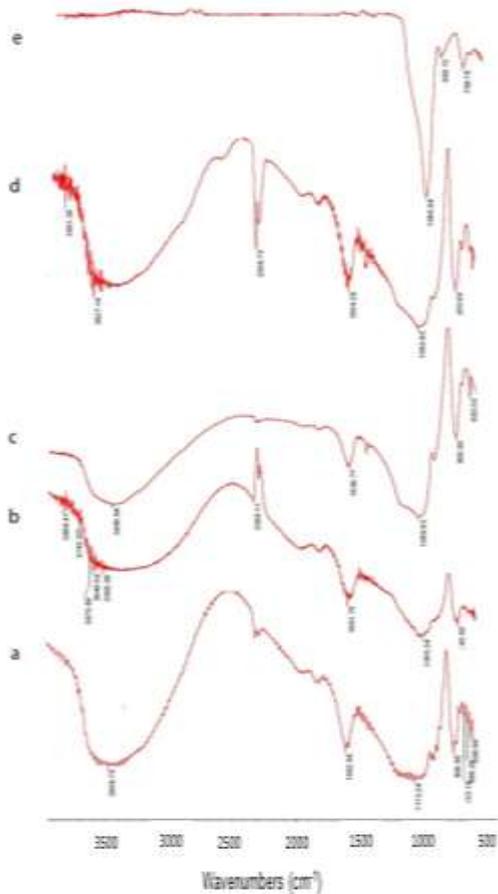
Analisis menggunakan FT-IR bertujuan untuk mengidentifikasi material, menentukan komposisi dari campuran, dan membantu memberikan informasi dalam memperkirakan struktur molekul. Pada penelitian ini, analisis FT-IR dilakukan untuk silika induk, silika aktivasi, silika anilin, silika modifikasi, dan amobilat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.

Berdasarkan Gambar spektra FT-IR, pita serapan utama yang menunjukkan gugus fungsi pada silika (Gambar 1.a) adalah pada angka gelombang 3508 cm^{-1} . Pita ini merupakan pita serapan spesifik dari silika untuk $-\text{O}-\text{H}$ *stretching* dari gugus silanol permukaan. Pola pita serapan gugus $>\text{Si}-\text{O}-\text{Si}<$ bending silika induk muncul pada angka gelombang antara 722 cm^{-1} . Selain itu, pita serapan yang cukup tajam juga muncul pada angka 806 cm^{-1} yang mengindikasikan keberadaan $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ simetric *stretching*. Pita serapan pada daerah bilangan gelombang 1634 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi dari $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. Pita serapan selanjutnya yaitu pada angka gelombang $1113,24\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya *asymmetric stretching* dari gugus siloksan, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Pita serapan pada daerah 806 cm^{-1} semakin berkurang yang membuktikan bahwa permukaan silika telah berinteraksi secara kuat dengan modifiernya sehingga intensitas vibrasinya juga semakin berkurang.

Spektrum FT-IR dari silika aktivasi (Gambar 1.b) memperlihatkan keberhasilan teraktivasinya silika ditandai dengan berkurangnya intensitas pita serapan dari gugus $\text{Si}-\text{OH}$ pada bilangan gelombang 3565 cm^{-1} . Pada bilangan gelombang 1651 cm^{-1} merupakan pita serapan dari gugus OH *bending* dari molekul air yang terserap mengalami pengurangan intensitas. Hal ini mkenandakan bahwa molekul air telah lepas dari permukaan silika karena adanya pemanasan.

Spektrum FT-IR pada silika anilin (Gambar 1.c) memperlihatkan keberhasilan proses modifikasi silika dapat ditandai dengan muncul serta terjadinya pergeseran pita serapan. Keberhasilan proses pembentukan silika modifikasi ditandai dengan munculnya pita serapan pada 1500 cm^{-1} yang menunjukkan adanya $\text{C}-\text{N}$

stretching aromatis dari molekul anilin. Pita serapan C-N *stretching* aromatis dari molekul anilin ini dapat diasumsikan bahwa anilin berpartisipasi sebagai *Basa Bronsted* untuk mengaktifkan gugus silanol permukaan pada silika modifikasi. Hal ini diperkuat dengan munculnya pita serapan pada angka gelombang 799 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi -NH₂ *wagging* dari molekul induk.



Gambar 1. Spektra FT-IR dari (a) Silika induk, (b) Silika aktivasi, (c) Silika anilin, (d) Silika modifikasi, (e) Amobilat

Keberhasilan lain pada proses silika modifikasi (Gambar 1.d) ditandai dengan munculnya pita serapan pada angka gelombang 800 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan antara Si-O dengan logam, Si-O-BF dari BF₃.

Sehingga dapat disimpulkan bahwa BF₃ telah terikat pada [Si-O]⁻ secara elektrostatik.

Keberhasilan proses amobilisasi kompleks pada support silika modifikasi (Gambar 1.e) ditandai dengan berkurangnya intensitas pita serapan pada angka gelombang 799 cm^{-1} yang berasal dari Si-OH *bending*. Berkurangnya intensitas dari Si-OH mengindikasikan bahwa telah terjadi interaksi permukaan gugus silanol dengan tembaga (II). Selain itu, keberhasilan proses amobilisasi ditandai dengan munculnya pita serapan baru, dan terjadinya pergeseran ke daerah angka gelombang yang lebih besar disebabkan oleh koordinasi asetonitril sebagai ligan pada atom pusat Cu.

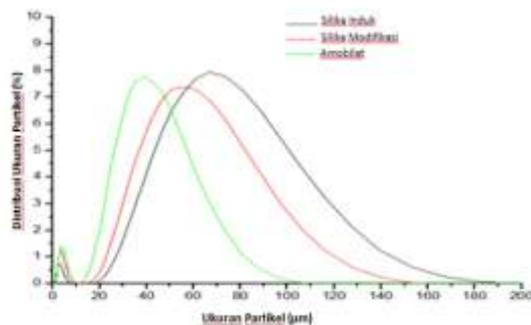
Pada amobilat, gugus Si-O-Si *asymmetric stretching* mengalami pergeseran pita serapan ke angka gelombang yang lebih kecil, sehingga dapat diindikasikan bahwa asetonitril tidak membentuk kompleks dengan atom pusat Cu yang diperkuat dengan tidak munculnya pita serapan gugus C≡N yang berasal dari asetonitril pada angka gelombang 2300-2200 cm^{-1} . Sehingga diasumsikan bahwa Cu teramobilisasi dipermukaan silika sebagai ion Cu²⁺.

3.2 Hasil Analisis dengan Nano Laser Particle Size Analyzer (NL-PSA)

Analisis dengan NL-PSA bertujuan untuk mengetahui ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel. Dari gambar 2, dapat diamati distribusi ukuran partikel dan ukuran partikel dari silika induk, silika modifikasi dan amobilat. Dimana pada silika induk ukuran partikel yang melebar berada pada range 0,5-190 μm . Dimana ukuran partikel dominannya adalah pada 70 μm .

Ukuran partikel pada silika modifikasi dominan pada angka 50 μm . ini terjadi

karena adanya pengaruh penambahan *modifier* yaitu BF_3 , sehingga terjadi gaya tolakan antara Boron tri Florida dipermukaan silika dan dapat memecah ukuran partikel sehingga ukuran partikel menjadi lebih kecil. Selain ukuran partikel dominannya yang mengecil, Distribusi ukuran partikel pada silika modifikasi juga mengecil pada range 0,6-150 μm .



Gambar 2. Distribusi dan ukuran partikel dari silika induk, silika modifikasi dan Amobilat

Melalui proses modifikasi silika dan proses amobilisasi distribusi ukuran partikel akan bergeser ke ukuran yang lebih kecil. Distribusi ukuran partikel pada amobilat lebih kecil dibandingkan dengan silika modifikasi. Distribusi ukuran partikel pada amobilat yaitu pada range 0,7-110 μm . Ukuran partikel yang dominan pada amobilat adalah 35 μm . Ukuran partikel yang lebih kecil ini disebabkan oleh adanya interaksi gaya tolakan yang terjadi antara ion $\text{Cu}(\text{II})$ pada permukaan *support* silika modifikasi sehingga dapat memecah partikel. Keberhasilan proses amobilisasi yang dilakukan ditandai dengan munculnya ukuran partikel yang lebih kecil jika dibandingkan dengan silika modifikasi dan silika induk yaitu 0,7 μm . Proses amobilisasi mengakibatkan memperkecil ukuran partikel. Ukuran partikel rata-rata makin kecil, distribusi ukuran partikel pada amobilat makin tajam yaitu sebesar 7,5%.

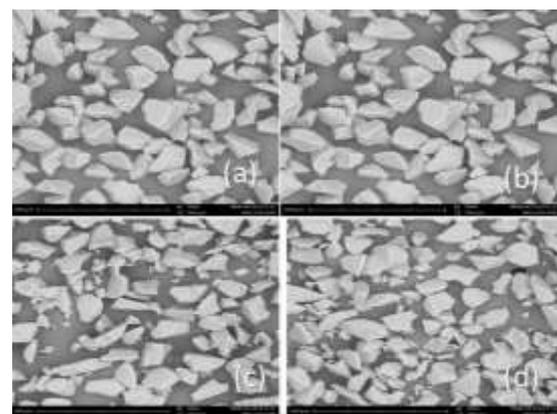
Dengan dihasilkannya amobilat dengan ukuran partikel yang lebih kecil akan sangat menguntungkan jika digunakan sebagai katalis karena semakin kecil ukuran partikel maka akan memperbesar luas permukaan sehingga mempengaruhi kecepatan reaksi.

3.3 Hasil Analisis dengan Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

3.3.1 Hasil analisis SEM

Karakterisasi dengan menggunakan SEM bertujuan untuk menganalisa struktur atau morfologi permukaan dan distribusi ukuran partikel. Hasil karakterisasi SEM dari Silika induk (a) Silika anilin (b) Silika modifikasi (c) dan Amobilat (d) dapat dilihat pada gambar 3.

Dari Gambar 3, dapat diamati morfologi permukaan dari silika induk, silika anilin, silika modifikasi, dan amobilat. Pada silika induk tidak mempunyai bentuk yang spesifik tetapi partikel terdistribusi secara homogen. Ukuran partikel pada silika induk dominan berada pada range 37,14 - 111,42 μm .



Gambar 3. Morfologi permukaan (a) silika induk (b) silika anilin (c) silika modifikasi (d) Amobilat (pembesaran 260 μm)

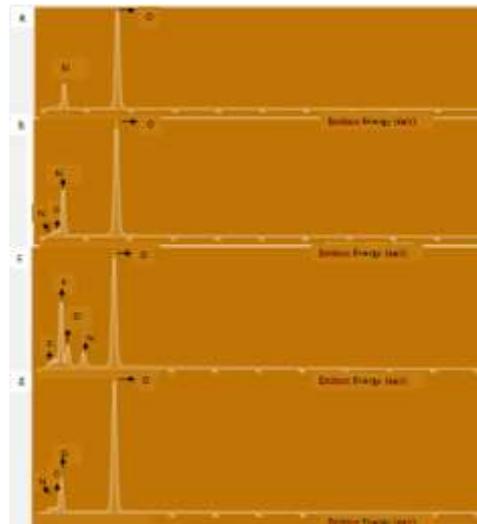
Setelah dilakukan modifikasi dengan anilin dan Boron tri Florida memberikan morfologi yang berbeda dimana partikel yang terbentuk lebih halus dan ukuran partikel lebih kecil dibandingkan dengan silika induk, ukuran partikel silika anilin dominan berada pada range 23,63 - 102,42 μ m, sedangkan pada silika modifikasi dominan berada pada range 16,25 - 89,37 μ m.

Pada proses amobilisasi pada permukaan silika modifikasi memberikan morfologi permukaan yang homogen dibandingkan silika induk. Ukuran partikel pada amobilat relatif lebih kecil yang disebabkan oleh interaksi antara silika induk dengan ion Cu(II) yaitu kation anion sehingga terjadi tolak menolak dan memecah partikel-partikel tersebut. Ukuran partikel pada amobilat dominan berada pada range 8,12 - 81,25 μ m.

3.3.2 Hasil analisis EDX

Karakterisasi dengan menggunakan EDX digunakan untuk mengetahui komponen kimia yang menyusun material. Hasil EDX dapat dilihat pada gambar 4.

Pada gambar (a) merupakan silika induk dimana komponen material yang ada yaitu atom Si dan O dengan presentase masing-masing adalah 60,2 % dan 39,8 %. Pada gambar (b) merupakan silika anilin dimana komponen material yang ada yaitu unsur-unsur O, Si, N dan C dengan persentase masing-masing adalah 65,3%, 22,2%, 5,4%, dan 1,5%. Pada gambar (c) merupakan silika modifikasi dimana komponen material yang ada yaitu O, Si, F, N, dan C dengan persentase masing-masing adalah 41,8%, 15,6%, 23,7%, 1,9%, dan 1,2%.



Gambar 4. Pola spektrum (a) silika induk (b) silika anilin (c) silika modifikasi (d) Amobilat

Sementara itu, pada gambar (d) merupakan katalis ion Tembaga (II) yang digrafting pada silika modifikasi (Amobilat) dimana komponen material yang ada yaitu O, Si, N, C dan Cu. Persentase massa Cu yang terikat pada permukaan katalis sebanyak 0,6%. Berdasarkan analisis EDX maka dapat disimpulkan bahwa proses amobilisasi katalis logam transisi Cu(II) pada permukaan support silika modifikasi telah berhasil dilakukan karena adanya persentase massa logam tersebut dalam katalis.

Hasil analisis EDX memperlihatkan persentase massa atom Si dan O diperkirakan berasal dari silika (SiO_2), persentase massa atom C dan N diperkirakan berasal dari anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) dan asetonitril (CH_3CN), persentase massa atom F berasal dari asam lewis yaitu Boron tri Florida (BF_3) sehingga dapat diindikasikan bahwa modifikasi silika telah berhasil.

3.4 Hasil Analisis Dengan Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

Karakterisasi dengan menggunakan AAS bertujuan untuk menentukan *metal loading* dan *metal leaching* dari

katalis. Tabel 1 Merupakan nilai *metal loading* dan *leaching* dari katalis Cu.

Tabel 1. Nilai *metal loading* dan *leaching* katalis Cu

% Metal Loading	% Leaching
5,37%	7,82%

Penentuan *metal loading* ditentukan berdasarkan kadar logam Cu(II) yang berinteraksi dengan support silika modifikasi. % *metal loading* yang didapatkan adalah 5,37 %. Semakin besar % *metal loading* yang dihasilkan maka semakin banyak logam Cu yang berinteraksi dengan material pendukung sehingga baik digunakan sebagai katalis.

Berdasarkan tabel 1 diketahui bahwa setelah uji stabilitas dengan pelarut asetonitril, % logam Cu yang lepas kepelarut sebanyak 7,82%. Hal ini menunjukkan bahwa kompleks logam Cu yang diamobilisasi pada silika modifikasi baik digunakan sebagai katalis yang didukung dengan nilai *leaching* yang kecil dari 10 %

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada analis laboratorium Kimia Material, laboratorium Farmasi Universitas Andalas, laboratorium Universitas Negeri Padang, dan laboratorium Kesehatan Padang.

Referensi

1. Putri, G. E., **2012**, Sintesis dan Karakterisasi Katalis Kobal dan Tembaga yang di Amobilisasi pada Silika Mesopori dan Uji Aktivitas Katalitik dalam Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit, *Thesis Pasca Sarjana Universitas Andalas*.
2. Syukri, **2006**, Sintesis, Karakterisasi dan Uji Aktivitas

Katalitik Hibrid SiO₂-Ni-Co, Skripsi Fakultas MIPA Universitas Andalas.

3. Syukri, S., Ahmed, K., Hijazi, Ayyamperumal, S., Akef, L., Hmaideen, A., Fritz, E, **2006**, Heterogenization of Solvent-Ligated Copper(II) Complexes on Poly(4-vinylpyridine) for the catalytic Cyclopropanation of Olefin, *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 360, hal. 197.
4. Syukri, Admi, Imelda., dan Hidayat, H., **2009**, Fungsionalisasi Permukaan Silika Sebagai Material Pendukung bagi Katalis Senyawaan Komplek Logam Transisi; Sintesis, Karakterisasi dan Uji Aktifitas Katalitiknya, Artikel Ilmiah Penelitian Hibah Bersaing.
5. Krismatuti, F., dkk. **2007**, Adsorpsi Ion Logam Cadmium dengan Silika Modifikasi, Pusat Penelitian Kimia-Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia.
6. Syukri S., Fischer, C., Hmaideen, A. A., Li, Y., Zheng, Y and Kuhn, F.E, **2008**, Modified MCM-41- supported acetonitrile ligated copper(II) and its catalytic activity in cyclopropanation of olefins, *Microporous and Mesopori Materials*, 113, 171-177.
7. Agustine, R. **1996**, Heterogenous Catalysis for the Synthetic Chemist, Marcel Dekker Inc. New York.
8. Fauzan, R., Syukri dan Emdenis., **2012**, Optimasi Aktifitas Katalitik Co(II)-Asetonitril yang diamobilisasi pada Silika Modifikasi dalam Reaksi Transesterifikasi, *Jurnal Kimia Unand*, 1, 1.

DEGRADASI PARASETAMOL SECARA SONOLISIS, FOTOLISIS, DAN OZONOLISIS DENGAN MENGGUNAKAN KATALIS ZnO/ZEOLIT

Winda Zulvi, Zilfa, dan Safni

^{abc}Laboratorium Kimia Analisis Terapan Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: safni@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Degradation of paracetamol has been carried out by sonolysis, photolysis, and ozonolysis using ZnO supported zeolite. The degradation process were followed by UV-Vis spectrophotometer and HPLC. Degradation of 6 mg/L paracetamol by sonolysis with addition of ZnO/Zeolite 15 mg reached its optimum at 40°C, 19 % degraded after 180 minutes process. In the same conditions, degradation of paracetamol by photolysis was 71 % after 180 minutes illumi radiation. While, degradation by ozonolysis it was reached 87 % for 30 minutes. Analysis of paracetamol solution with HPLC showed a decrease in paracetamol peaks on the chromatogram.

Keywords: Paracetamol, sonolysis, photolysis, ozonolysis, ZnO/Zeolite

I. Pendahuluan

Berbagai macam limbah obat-obatan telah ditemukan di perairan, termasuk analgesik, antibiotik, antiepileptis. Beberapa penelitian telah menunjukkan bahwa banyak limbah obat-obatan yang tidak diproses selama proses pengolahan air limbah dan sebagai akibatnya limbah tersebut terdeteksi terkandung dalam air sungai, danau, dan air tanah.¹ Berdasarkan dampak tersebut, maka diperlukan perlakuan terhadap air limbah sebelum dibuang.

Parasetamol merupakan derivat para aminofenol yang memberikan efek analgetik - antipiretik. Parasetamol merupakan salah satu senyawa yang terkandung dalam limbah. Jika dalam kadar yang banyak akan memberikan efek buruk untuk lingkungan perairan terutama organisme akuatik. Untuk itu dilakukan degradasi terhadap polutan menjadi senyawa yang lebih sederhana. Kajian mengenai degradasi parasetamol telah

diteliti oleh beberapa peneliti antara lain : penelitian oleh Nina, dkk., degradasi parasetamol 8 mg/L menggunakan metode fotolisis dengan penambahan katalis ZnO menunjukkan persentase degradasi sebesar 12,24 % setelah 240 menit fotolisis.² N. V Kaneva, dkk., tentang degradasi parasetamol 15 mg/L dan kloramfenikol 8mg/L secara fotokatalitik menggunakan ZnO sebagai katalis telah memperoleh persentase degradasi berturut-turut sebesar 3 % dan 36,08 % selama 4 jam degradasi.³

Pada penelitian ini, dilakukan degradasi secara sonolisis, fotolisis dan ozonolisis terhadap parasetamol, dimana metode degradasi sonolisis menggunakan gelombang ultrasonik dalam mendegradasi, fotolisis dengan menggunakan bantuan sinar UV, sedangkan ozonolisis dengan cara mengalirkan ozon ke larutan yang akan didegradasi. Pada penelitian ini digunakan metode sonolisis, fotolisis, ozonolisis, dan penambahan katalis ZnO/Zeolit.

II. Metodologi Penelitian

2.1 *Bahan kimia, peralatan, dan instrumentasi*
Bahan-bahan yang digunakan adalah parasetamol (Brataco), akuades, Zeolit, ZnO, AgNO₃ (Merck), NaCl (Merck), NaOH (Merck).

Peralatan yang digunakan adalah ultrasonik (Kerry Pulsatron Sonics, Inggris frekuensi 50 kHz), lampu UV (Germicidal CE G 13 Base BFC11004, $\lambda=365$ nm), reaktor ozon (sterilizaer ozone maker Hanaco), spektrofotometer UV-Vis (S.1000 Secomam Sarcelles, Perancis), HPLC (Shimadzu), hot plate stirrer, magnetic stirrer, neraca analitik, sentrifus, oven, furnace, penyaring vakum.

2.2 *Prosedur Penelitian*

2.2.1

reparasi Katalis ZnO/Zeolit

Zeolit diayak menggunakan pengayak berukuran 250 mesh. Zeolit halus dicuci dengan akuades, disaring, dan dikeringkan dalam oven. Selanjutnya, sebanyak 68 g zeolit dituangkan dengan NaCl sambil diaduk selama 5 jam, dicuci dengan menggunakan akuades. Setelah dicuci, filtrat diuji dengan AgNO₃. Pencucian dilakukan sampai tidak diperoleh kembali endapan putih. Na/Zeolit yang didapat dimasukkan ke dalam akuades dan diaduk selama 5 jam, dicampur dengan 8,5 g ZnO sedikit demi sedikit. Hasil pencampuran dipisahkan dengan penyaring vakum, dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C, digerus sampai halus kemudian diayak dengan menggunakan pengayak 100 mesh. Hasil ayakan dikalsinasi pada temperatur 400°C selama 24 jam.⁴

2.2.2 *Pembuatan dan Pengukuran Spektrum Serapan dari Beberapa Variasi Konsentrasi Larutan Parasetamol*

Sebanyak 0,1000 g parasetamol dilarutkan dalam 100 mL NaOH 0,1 N untuk mendapatkan larutan induk parasetamol 1000 mg/L. Larutan induk parasetamol 1000 mg/L diencerkan menjadi 100 mg/L. Larutan parasetamol 100 mg/L diencerkan menjadi 2, 4, 6, 8, 10 dan 12 mg/L. Spektrum serapan masing-masing larutan dibuat dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 230-320 nm.

2.2.3. *Degradasi Parasetamol*

2.2.3.1 *Penentuan suhu optimum sonolisis*

Larutan parasetamol 6 mg/L sebanyak 20 mL dimasukkan ke dalam 6 buah tabung sonolisis. Larutan didegradasi dengan variasi suhu 20, 25, 30, 35, 40 dan 45°C selama 60 menit. Larutan yang telah didegradasi diukur serapannya dengan spektrofotometer UV-Vis.

2.2.3.2 *Pengaruh waktu degradasi tanpa penambahan katalis*

Larutan parasetamol 6 mg/L sebanyak 20 mL didegradasi pada suhu 40°C dengan variasi waktu 30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit secara sonolisis. Larutan yang telah didegradasi diukur serapannya dengan spektrofotometer UV-Vis. Dilakukan degradasi secara fotolisis dan ozonolisis.

2.2.3.3 *Pengaruh waktu degradasi dengan penambahan katalis*

Larutan parasetamol 6 mg/L sebanyak 20 mL dimasukkan ke dalam 6 buah tabung sonolisis. Masing-masing tabung sonolisis yang berisi larutan ditambah dengan ZnO/Zeolit sebanyak 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 mg. Larutan didegradasi pada suhu 40°C selama 120 menit. Larutan yang telah didegradasi disentrifus. Filtrat diukur serapannya dengan spektrofotometer UV-Vis, didapat jumlah optimum penambahan katalis ZnO/Zeolit. Selanjutnya, 20 mL larutan parasetamol 6 mg/L dimasukkan ke dalam 6 buah tabung sonolisis dan masing-masing larutan ditambah 15 mg ZnO/Zeolit. Larutan didegradasi pada suhu 40°C dengan variasi waktu 30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit. Larutan yang telah didegradasi disentrifus. Filtrat diukur serapannya dengan spektrofotometer UV-Vis. Dilakukan hal yang sama secara fotolisis dan ozonolisis.

2.2.4. *Efektivitas Katalis ZnO/Zeolit, ZnO, dan Zeolit dalam Degradasi Parasetamol*

Larutan parasetamol 6 mg/L sebanyak 20 mL dimasukkan ke dalam 2 buah tabung (tabung A dan tabung B), kemudian tabung A yang berisi larutan ditambah dengan 15 mg zeolit dan tabung B ditambah dengan 15 mg ZnO. Larutan didegradasi secara sonolisis pada suhu 40°C selama 180 menit

dengan interval waktu 30 menit. Larutan yang telah didegradasi diukur serapannya dengan spektrofotometer UV-Vis. Perlakuan yang sama dilakukan untuk metode fotolisis (selama 180 menit dengan interval waktu 30 menit) dan metode ozonolisis (selama 30 menit dengan interval waktu 5 menit).

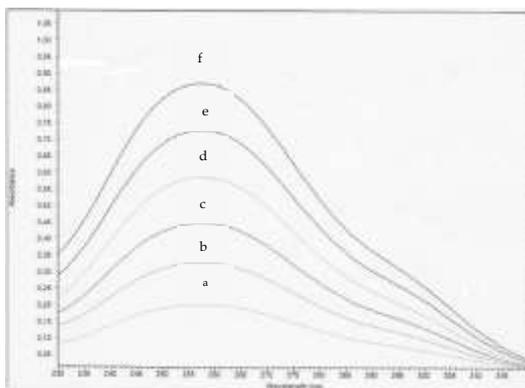
2.2.5. Analisis Larutan Parasetamol dengan HPLC

Larutan parasetamol 6 mg/L sebelum dan sesudah degradasi pada kondisi optimum secara sonolisis (suhu 40°C, waktu 180 menit), fotolisis (waktu 180 menit), dan ozonolisis (waktu 30 menit) dianalisis menggunakan HPLC dengan kondisi HPLC : kolom C18 (250 x 4,6 mm), dengan fasa gerak metanol dan asam asetat pH 3,4 (40 : 60), laju alir 1,0 mL/menit, detektor UV, Volume injeksi 20 µL.⁵

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Spektrum Serapan Parasetamol

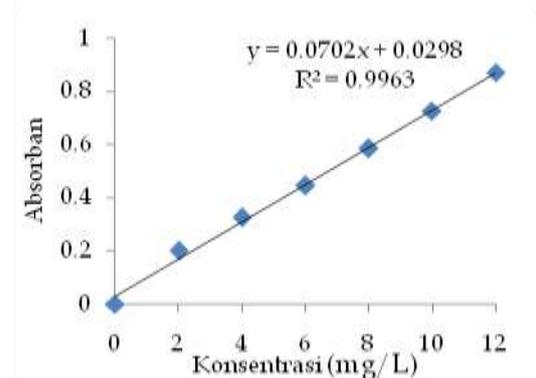
Spektrum serapan parasetamol pada konsentrasi 2, 4, 6, 8, 10 dan 12 mg/L dibuat dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang yang digunakan adalah 230 – 320 nm.



Gambar 1. Spektrum serapan parasetamol pada variasi konsentrasi, a) 2 mg/L, b) 4 mg/L, c) 6 mg/L, d) 8 mg/L, e) 10 mg/L, f) 12 mg/L

Gambar 1 memperlihatkan bahwa senyawa parasetamol memberikan spektrum serapan maksimum pada panjang gelombang 257 nm dan juga memperlihatkan bahwa semakin tinggi

konsentrasi maka nilai absorbansi akan semakin besar.



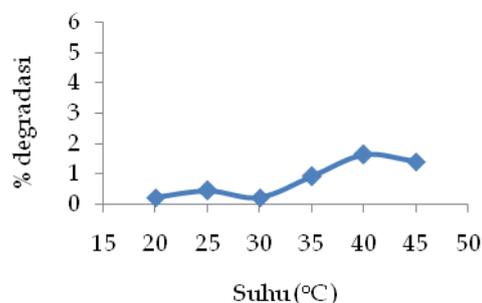
Gambar 2. Kurva kalibrasi standar parasetamol

Dari Gambar 2 diperoleh persamaan regresi, $y = 0,0672x + 0,0561$ dan $R^2 = 0,9987$. Berdasarkan nilai R^2 yang diperoleh terdapat hubungan yang linear antara konsentrasi dengan absorbansi. Perlakuan selanjutnya digunakan larutan parasetamol 6 mg/L sebagai larutan yang akan didegradasi secara sonolisis, fotolisis dan ozonolisis.

3.2 Degradasi Parasetamol secara Sonolisis

3.2.1. Penentuan suhu optimum sonolisis

Penentuan suhu optimum sonolisis terhadap degradasi larutan parasetamol 6mg/L sebanyak 20 mL dilakukan pada suhu 20, 25, 30, 35, 40 dan 45 °C selama 60 menit degradasi. Pada Gambar 3 terlihat bahwa suhu optimum degradasi parasetamol adalah pada suhu 40 °C dengan persentase degradasi sebesar 1,65 % yang merupakan suhu optimum untuk membentuk efek kavitasasi yang paling baik.

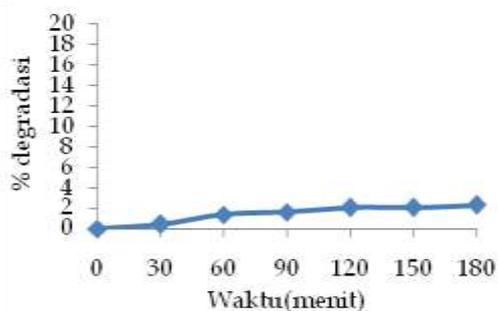


Gambar 3. Grafik pengaruh suhu sonolisis terhadap persentase degradasi parasetamol 6mg/L

Pada suhu yang lebih tinggi terjadi penurunan persentase degradasi parasetamol. Hal ini terjadi karena pada suhu yang lebih tinggi penggabungan radikal OH menjadi H_2O_2 akan semakin cepat. Senyawa H_2O_2 mengurangi radikal hidroksil yang mendegradasi parasetamol dengan reaksi pembentukan peroksida.^{6,7}

3.2.2. Pengaruh waktu sonolisis tanpa katalis

Pengaruh waktu sonolisis terhadap degradasi larutan parasetamol 6 mg/L sebanyak 20 mL dilakukan selama 180 menit dengan interval waktu 30 menit pada suhu 40°C.



Gambar 4. Grafik pengaruh waktu sonolisis terhadap persentase degradasi parasetamol 6mg/L pada suhu 40 °C tanpa penambahan katalis

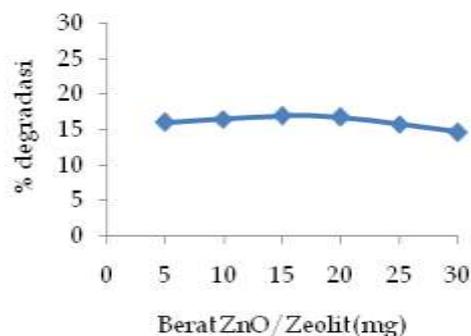
Gambar 4 memperlihatkan bahwa persentase degradasi parasetamol meningkat dengan bertambahnya waktu degradasi karena semakin banyak radikal OH yang terbentuk untuk mendegradasi parasetamol. Akan tetapi, kenaikan persentase degradasi parasetamol pada waktu 120 menit tidak begitu signifikan. Persentase degradasi parasetamol didapat sebesar 2,32 % setelah didegradasi selama 180 menit.

3.2.3. Pengaruh waktu sonolisis dengan penambahan katalis

Pengaruh jumlah katalis ZnO/Zeolit

Untuk mempercepat proses sonolisis dan meningkatkan persentase degradasi parasetamol ditambahkan katalis. Sebelum mengamati pengaruh waktu dengan penambahan ZnO/Zeolit terhadap persentase degradasi parasetamol, dilakukan terlebih dahulu penentuan pengaruh jumlah ZnO/Zeolit terhadap hasil degradasi parasetamol yang bertujuan untuk menentukan jumlah optimum

ZnO/Zeolit yang akan digunakan pada penelitian selanjutnya.



Gambar 5. Grafik pengaruh jumlah katalis ZnO/Zeolit terhadap persentase degradasi parasetamol 6 mg/L secara sonolisis pada suhu 40 °C

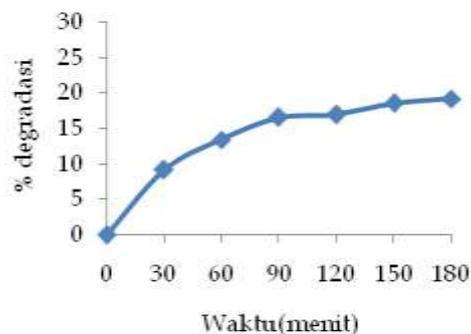
Gambar 5 memperlihatkan bahwa pada penambahan ZnO/Zeolit 15 mg menghasilkan persentase degradasi yang tertinggi yaitu 17,02 %. Hasil ini merupakan kondisi optimum penambahan jumlah ZnO/Zeolit, karena pada saat penambahan jumlah ZnO/Zeolit selanjutnya yaitu 20, 25 dan 30 mg menghasilkan persentase degradasi yang menurun yaitu 16,78 %; 15,85 % dan 14,68 %, berturut-turut. Penurunan persentase degradasi terjadi dikarenakan jumlah yang diberikan lebih besar sehingga terjadi kejenuhan larutan yang membuat larutan keruh yang berdampak pada peningkatan absorban. Untuk proses selanjutnya, digunakan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit.

Pengaruh waktu sonolisis dengan penambahan katalis ZnO/Zeolit

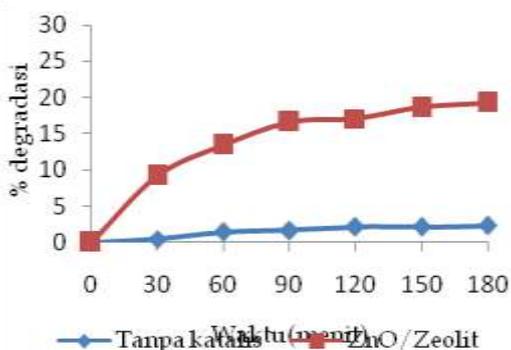
Pengaruh waktu sonolisis terhadap degradasi larutan parasetamol 6 mg/L sebanyak 20 mL dilakukan selama 180 menit dengan interval waktu 30 menit pada suhu 40 °C dan dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit.

Gambar 6 memperlihatkan bahwa semakin bertambahnya waktu sonolisis, parasetamol yang terdegradasi semakin banyak. Dengan adanya katalis akan mempercepat reaksi pembentukan radikal OH dan mempercepat waktu degradasi dari parasetamol 6 mg/L. Persentase

degradasi tertinggi diperoleh sebesar 19,28 % setelah didegradasi selama 180 menit.



Gambar 6. Grafik pengaruh waktu sonolisis dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit terhadap persentase degradasi parasetamol 6 mg/L pada suhu 40 °C



Gambar 7. Grafik pengaruh waktu sonolisis terhadap persentase degradasi parasetamol 6 mg/L tanpa dan dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit

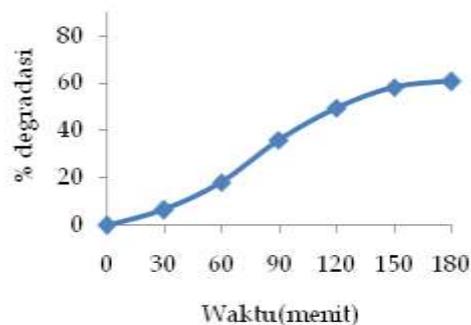
Perbandingan hasil persentase degradasi parasetamol tanpa dan dengan penambahan katalis dapat dilihat pada Gambar 7. Pada waktu 180 menit, persentase degradasi parasetamol 6 mg/L tanpa penambahan katalis diperoleh sebesar 2,32 % sedangkan dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit mencapai 19,28 %.

3.3. Degradasi Parasetamol Secara Fotolisis

3.3.1. Pengaruh waktu fotolisis tanpa katalis

Pada proses fotolisis, degradasi parasetamol 6 mg/L sebanyak 20 mL dilakukan selama 180 menit dengan interval waktu 30 menit. Dari gambar 8,

memperlihatkan bahwa persentase degradasi larutan parasetamol akan semakin besar dengan bertambahnya waktu degradasi. Persentase degradasi parasetamol tanpa penambahan katalis diperoleh sebesar 60,89 % selama waktu iradiasi 180 menit.

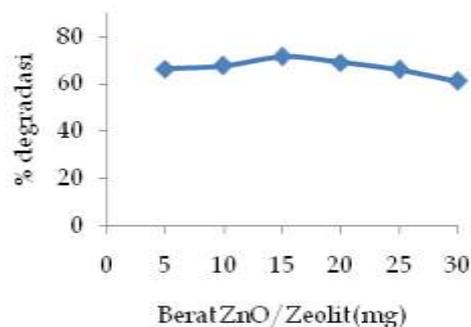


Gambar 8. Grafik pengaruh waktu fotolisis terhadap persentase degradasi parasetamol 6mg/L tanpa penambahan katalis

3.3.2. Pengaruh waktu fotolisis dengan penambahan katalis

Pengaruh jumlah katalis ZnO/Zeolit

Pengaruh penambahan jumlah ZnO/Zeolit terhadap degradasi larutan parasetamol 6 mg/L sebanyak 20 mL dilakukan dengan memvariasikan jumlah ZnO/Zeolit yang digunakan yaitu 5, 10, 15, 20, 25 dan 30 mg selama waktu iradiasi 180 menit.



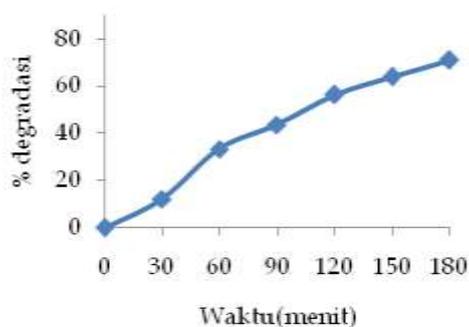
Gambar 9. Grafik pengaruh penambahan jumlah ZnO/Zeolit terhadap persentase degradasi parasetamol 6 mg/L secara fotolisis

Gambar 9 memperlihatkan bahwa pada penambahan 15 mg ZnO/Zeolit menghasilkan persentase degradasi yang tertinggi yaitu 71,71 %. Hasil ini

merupakan kondisi optimum penambahan jumlah ZnO/Zeolit, karena pada saat penambahan jumlah ZnO/Zeolit selanjutnya yaitu 20, 25 dan 30 mg menghasilkan persentase degradasi yang menurun yaitu 69,23 %; 66,25 % dan 61,29 %, berturut-turut. Untuk proses selanjutnya, digunakan 15 mg ZnO/Zeolit.

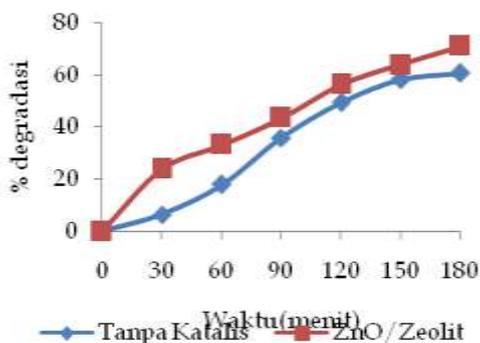
Pengaruh waktu fotolisis dengan penambahan katalis ZnO/Zeolit

Pengujian pengaruh waktu fotolisis dengan adanya katalis terhadap degradasi parasetamol 6 mg/L sebanyak 20 mL dilakukan selama 180 menit dengan interval waktu 30 menit dan dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit.



Gambar 10. Grafik pengaruh waktu fotolisis dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit terhadap persentase degradasi parasetamol 6mg/L

Pada Gambar 10, dapat dilihat bahwa dengan adanya katalis dan seiring bertambahnya waktu iradiasi, parasetamol yang terdegradasi semakin banyak. Hal ini disebabkan karena adanya keberadaan katalis yang akan mempercepat pembentukan radikal OH.



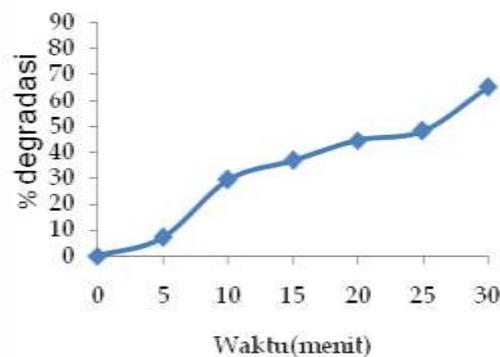
Gambar 11. Grafik pengaruh waktu fotolisis terhadap persentase degradasi parasetamol 6 mg/L tanpa dan dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit

Pada Gambar 11, dapat dilihat perbandingan persentase degradasi parasetamol tanpa dan dengan penambahan ZnO/Zeolit. Persentase degradasi parasetamol dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit selama 180 menit iradiasi mencapai 71,15 % sedangkan pada waktu yang sama persentase degradasi parasetamol tanpa penambahan ZnO/Zeolit sebesar 60,89%.

3.4. Degradasi Parasetamol Secara Ozonolisis

3.4.1. Pengaruh waktu ozonolisis tanpa katalis

Pengaruh waktu ozonolisis terhadap degradasi parasetamol 6 mg/L sebanyak 20mL dilakukan selama 30 menit dengan interval waktu 5 menit.



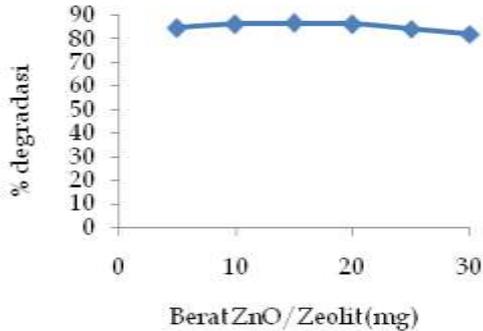
Gambar 12. Grafik pengaruh waktu ozonolisis terhadap degradasi parasetamol tanpa penambahan katalis

Gambar 12 memperlihatkan bahwa semakin lama waktu degradasi maka akan meningkatkan persentase degradasi parasetamol. Semakin lama waktu degradasi maka O₃ yang dialirkan ke larutan parasetamol akan semakin banyak sehingga semakin banyak ikatan π pada senyawa parasetamol yang putus. Persentase degradasi parasetamol secara ozonolisis tanpa penambahan katalis sebesar 65,34 % setelah didegradasi selama 30 menit.

3.4.2. Pengaruh waktu ozonolisis dengan penambahan katalis

Pengaruh jumlah katalis ZnO/Zeolit

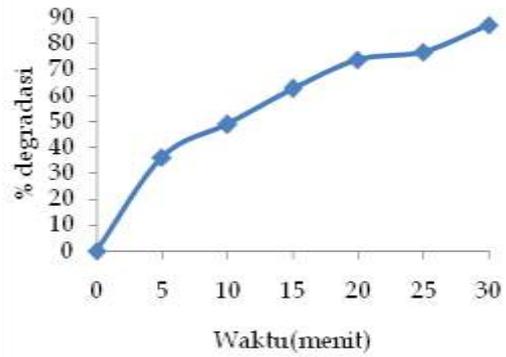
Pengaruh penambahan jumlah ZnO/Zeolit terhadap degradasi parasetamol 6 mg/L sebanyak 20 mL didegradasi selama 30 menit.



Gambar 13. Grafik pengaruh penambahan jumlah ZnO/Zeolit terhadap persentase degradasi parasetamol 6 mg/L secara ozonolisis

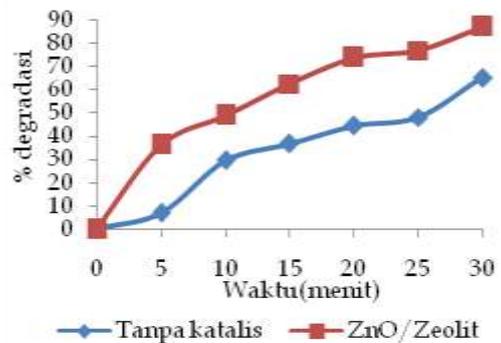
Gambar 13 memperlihatkan bahwa pada penambahan 15 mg ZnO/Zeolit menghasilkan persentase degradasi yang tertinggi yaitu 86,70 % setelah didegradasi selama 30 menit. Dibandingkan dengan hasil yang didapat pada data secara sonolisis dan fotolisis sebelumnya, hasil ini juga merupakan kondisi optimum penambahan jumlah ZnO/Zeolit, karena pada saat penambahan jumlah ZnO/Zeolit selanjutnya yaitu 20, 25 dan 30 mg menghasilkan persentase degradasi yang menurun yaitu 86,46 %; 84,32 % dan 82,18 %. Hal ini disebabkan adanya kejenuhan pada larutan parasetamol akibat penambahan ZnO/Zeolit yang berlebih. Untuk proses selanjutnya, digunakan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit.

Pengaruh waktu ozonolisis dengan penambahan katalis ZnO/Zeolit



Gambar 14. Grafik pengaruh waktu ozonolisis dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit terhadap persentase degradasi parasetamol 6 mg/L

Pengujian pengaruh waktu ozonolisis terhadap degradasi parasetamol 6 mg/L sebanyak 20 mL dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit dilakukan selama 30 menit dengan interval waktu 5 menit. Gambar 14 memperlihatkan bahwa semakin lama proses ozonolisis dan dengan adanya penambahan katalis ZnO/Zeolit akan meningkatkan persentase degradasi parasetamol. Persentase degradasi parasetamol yang diperoleh setelah didegradasi secara ozonolisis selama 30 menit mencapai 87,32 %.

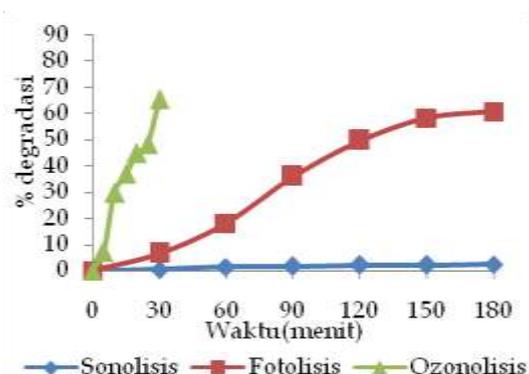


Gambar 15. Grafik pengaruh waktu ozonolisis terhadap persentase degradasi parasetamol 6 mg/L tanpa dan dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit

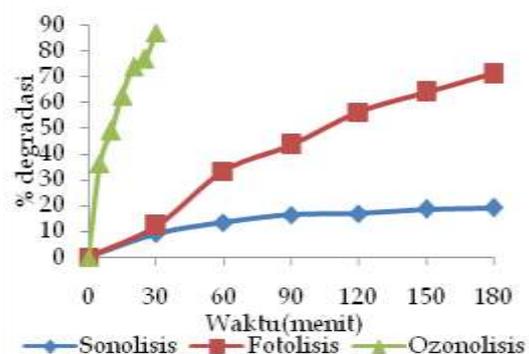
Berdasarkan Gambar 15 membuktikan bahwa persentase degradasi tanpa penambahan ZnO/Zeolit lebih rendah dibandingkan persentase degradasi dengan penambahan ZnO/Zeolit. Jika dibandingkan hasil degradasi secara fotolisis dengan ozonolisis dapat dilihat

bahwa metode ozonolisis lebih baik dalam mendegradasi parasetamol.

3.5. *Perbandingan Metode Sonolisis, Fotolisis, dan Ozonolisis terhadap Degradasi Parasetamol*
 Gambar 16 merupakan perbandingan metode sonolisis, fotolisis, dan ozonolisis terhadap degradasi parasetamol tanpa penambahan katalis. Dari gambar dapat dilihat metode ozonolisis lebih baik dalam mendegradasi parasetamol dibanding dengan metode sonolisis dan fotolisis. Hal ini disebabkan karena ozon yang diberikan kepada senyawa parasetamol dapat mendegradasi senyawa secara langsung maupun tidak langsung. Hasil degradasi parasetamol secara sonolisis memberikan persentase degradasi yang kurang baik dibanding dua metode lainnya, karena hanya dengan menggunakan getaran saja dalam mendegradasi, senyawa parasetamol tersebut akan sulit untuk diputus.



Gambar 16. Grafik perbandingan metode sonolisis, fotolisis, dan ozonolisis terhadap degradasi parasetamol tanpa penambahan katalis



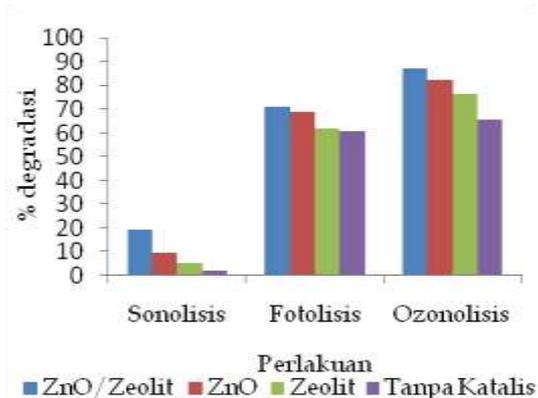
Gambar 17. Grafik perbandingan metode sonolisis, fotolisis, dan ozonolisis terhadap degradasi

parasetamol dengan penambahan 15mg ZnO/Zeolit

Gambar 17 menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan ZnO/Zeolit persentase degradasi semakin bertambah baik itu secara ozonolisis, fotolisis, maupun sonolisis. Dengan adanya katalis ZnO/Zeolit ini akan mempercepat reaksi dan mempersingkat waktu degradasi parasetamol.

3.6. *Efektivitas Katalis ZnO/Zeolit, ZnO, dan Zeolit terhadap Degradasi Parasetamol*

Hasil pengujian degradasi parasetamol 6mg/L tanpa dan dengan penambahan katalis ZnO/Zeolit, ZnO, dan Zeolit secara sonolisis, fotolisis, dan ozonolisis dapat diamati pada Gambar 18. Secara sonolisis perlakuan tanpa penambahan katalis dan dengan penambahan katalis dilakukan pada kondisi optimum (suhu 40 °C, 15 mg katalis) didapat persentase degradasi untuk ZnO/Zeolit sebesar 19,28 %, ZnO sebesar 9,42 %, Zeolit sebesar 5,38 %, sedangkan tanpa katalis sebesar 2,32 % setelah didegradasi selama 180 menit. Persentase degradasi secara fotolisis tanpa penambahan katalis dan dengan penambahan 15 mg katalis diperoleh persentase degradasi untuk ZnO/Zeolit sebesar 71,15 %, ZnO sebesar 69,05 %, Zeolit sebesar 61,88 %, sedangkan tanpa katalis sebesar 60,89 % selama waktu iradiasi 180 menit. Persentase degradasi secara ozonolisis tanpa penambahan katalis dan dengan penambahan 15 mg katalis diperoleh persentase degradasi untuk ZnO/Zeolit sebesar 87,32 %, ZnO sebesar 82,32 %, Zeolit sebesar 76,26 %, sedangkan tanpa katalis sebesar 65,34 % setelah didegradasi selama 30 menit.

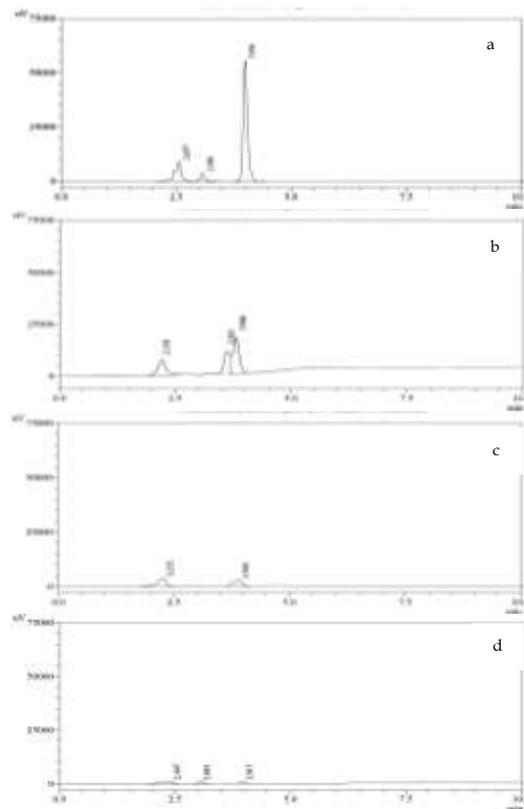


Gambar 18. Grafik persentase degradasi parasetamol 6 mg/L tanpa dan dengan penambahan 15 mg katalis ZnO/Zeolit, ZnO, Zeolit secara sonolisis, fotolisis, dan ozonolisis

Berdasarkan Gambar 18 dapat dilihat bahwa pada penggunaan ZnO dan ZnO/Zeolit, perbedaan persentase degradasi yang diperoleh tidak terlalu signifikan baik itu secara fotolisis maupun ozonolisis. Akan tetapi, penggunaan ZnO/Zeolit memiliki keuntungan dalam mendegradasi parasetamol yaitu biaya penggunaan katalis ZnO/Zeolit menjadi lebih murah jika dibandingkan dengan katalis ZnO. Hal ini dikarenakan zeolit mudah ditemukan di alam dan harga zeolit lebih murah daripada ZnO.

3.7. Analisis Larutan Parasetamol dengan HPLC

Setelah dilakukan pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-Vis, hasil degradasi parasetamol 6 mg/L secara sonolisis (suhu 40°C, waktu 180 menit), fotolisis (waktu 180 menit), dan ozonolisis (waktu 30 menit) di analisis menggunakan HPLC.



Gambar 19. Kromatogram HPLC larutan parasetamol 6 mg/L. a) sebelum degradasi, b) setelah degradasi secara sonolisis, c) setelah degradasi secara fotolisis, d) setelah degradasi secara ozonolisis

Pengukuran dengan HPLC menggunakan detektor UV pada panjang gelombang (λ_{maks}) 257 nm, kolom C₁₈ (250 × 4,6 mm) dengan fase gerak metanol dan asam asetat pH 3,4 (40 : 60), volume injeksi yang digunakan adalah 20 μ L dan laju alir 1,0 mL/menit. Pada kromatogram terlihat puncak tinggi pada waktu retensi berkisar 3,9 menit, berdasarkan kromatogram yang diperoleh oleh Rajesh M. Kamble, puncak pada waktu retensi 3,9 menit merupakan puncak dari parasetamol.⁵

Pada kromatogram, untuk sonolisis, fotolisis, dan ozonolisis terdapat satu puncak baru pada waktu retensi berturut-turut adalah 3,563; 3,5; dan 3,095 menit, yang diperkirakan merupakan puncak dari senyawa intermediet parasetamol. Terjadinya penurunan puncak parasetamol yang signifikan pada metode ozonolisis membuktikan bahwa metode ozonolisis

lebih baik dalam mendegradasi parasetamol dibanding metode fotolisis dan sonolisis.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian dapat diambil kesimpulan bahwa metode ozonolisis merupakan metode yang lebih baik dalam mendegradasi parasetamol dibanding metode fotolisis dan sonolisis (ozonolisis > fotolisis > sonolisis). Persentase degradasi parasetamol 6 mg/L sebanyak 20 mL secara ozonolisis mencapai 87,32 % selama 30 menit degradasi dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit, sedangkan pada metode fotolisis dan sonolisis persentase degradasi parasetamol selama 180 menit degradasi dengan penambahan 15 mg ZnO/Zeolit berturut-turut adalah 71,15 % dan 19,28 %. Analisis larutan parasetamol dengan HPLC juga menunjukkan bahwa metode ozonolisis lebih baik dalam mendegradasi parasetamol, dimana terjadinya penurunan intensitas puncak parasetamol yang sangat signifikan setelah didegradasi secara ozonolisis.

V. Ucapan Terima Kasih

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada analis Laboratorium Kimia Analitik Terapan Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas.

Referensi

1. Miege, C., Choubert, J. M., Ribeiro, L., Eusebe, M., Coquery, M., **2009**, Fate of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment Plants - Conception of a Database and First Results, *Environmental Pollution*, 157:1721-1726.
2. Kaneva, N., Bojinova, A., Papazova, K., Dimitrov, D., **2013**, Kinetic Study on the Photocatalytic Degradation of Paracetamol and Chloramphenicol in the Presence ZnO Sol-gel Films Annealed at Different Temperatures. *Human resources Development*.
3. Kaneva N.V., Krasteva L.K., Bojinova A.S., Papazova K.I., Dimitrov D.Tz., **2013**, Photocatalytic Oxidation of Paracetamol and Chloramphenicol by ZnO Nanowire. *Bulgarian Chemical Communications*, 45(special issue B): 110-114.
4. Zilfa, Yusuf, Y., Safni, Rahmi, W., **2011**, Pemanfaatan TiO₂/Zeolit Alam Sebagai Pendegradasi Permetrin Secara Ozonolisis. *Prosiding Semirata FMIPA UNILA* : 477-482.
5. Kamble, R. M., Singh S. G., **2012**, Stability-Indicating RP-HPLC Method for Analysis of Paracetamol and Tramadol in a Pharmaceutical Dosage Form. *E-Journal of Chemistry*, 9(3):1347-1356.
6. Safni, Sari, F., Maizatrisna, Zulfarman, **2009**, Degradasi Zat Warna Methanil Yellow Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂ anatase. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 11(1):47-51.
7. Safni, Zuki, Z., Haryati, C., Maizatrisna, Sakai, T., **2008** Degradasi Senyawa Alizarin-S Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂-Anatase. *Jurnal Pilar Sains*, 7(1):31-36.