JURNAL KIMIA UNAND

ISSN No. 2303-3401

Volume 6 Nomor 1
Maret, 2017

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

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

Alamat Sekretariat

Jurusan Kimia FMIPA Unand
Kampus Unand Limau Manis, Padang – 25163
PO. Box 143, Telp./Fax. : (0751) 71 681
Website Jurnal Kimia Unand: www.jurnalsain-unand.com
Corresponding E-mail: salim_emil17@yahoo.com
syukri@fmipa.unand.ac.id

DAFTAR ISI

	JUDUL ARTIKEL	Halaman
1.	**REKAYASA STRUKTUR DONOR PADA ZAT WARNA ORGANIK TIPE D – π – A DENGAN KERANGKA TIOFEN PADA *DYE-SENSITIZED SOLAR CELL* (DSSC) MENGGUNAKAN METODE AB-INITIO** **Imelda, Riri Rizka Roza, Emdeniz**	1-7
2.	**DEGRADASI SERTA APLIKASI TERHADAP LIMBAH ZAT WARNA *METHYLENE BLUE* SECARA FOTOLISIS MENGGUNAKAN TiO_2/ZEOLIT CLIPNOTILOLIT-Ca SEBAGAI KATALIS** **Zilfa, Larya Amaliah**	8-13
3.	**PENGARUH KADAR $CaSO_4$ DALAM GIPSUM (ALAM DAN SINTETIS) TERHADAP *SETTING TIME* DAN KUAT TEKAN SEMEN** **Yulizar Yusuf, Safni, Ade Friska Diana**	14-21
4.	**ISOLASI, KARAKTERISASI SENYAWA METABOLIT SEKUNDER DARI FRAKSI ETIL ASETAT DAUN TUMBUHAN PACAR CINA (*Aglaia odorata*)** **Mai Efdi, Adlis Santoni, Atik Sofia Wati**	22-25
5.	**MEMPELAJARI CARA PENENTUAN AKTIVITAS ANTIOKSIDAN FLAVONOID DAN KAEMPFEROL TERSUBSTITUSI GUGUS PENARIK ELEKTRON DAN GUGUS PENDONOR ELEKTRON BERDASARKAN METODE SEMIEMPIRIS *AUSTIN MODEL 1* (AM1)** **Imelda, Azuxetullatif, Emdeniz**	26-30
6.	**SINTESIS DAN KARAKTERISASI KARBON AKTIF LIMBAH CANGKANG KELAPA SAWIT YANG TELAH DIDELIPIDASI** **Olly Norita Tetra, Admin Alif, Hadi Defri**	31-35
7.	**PENGARUH SUHU DAN CAHAYA PADA PROSES PELAPISAN KAYU MERANTI MERAH *(Shorea Parvifolia)* DENGAN ZAT WARNA KULIT BUAH MANGGIS *(Garcinia Mangostana L.)* TERHADAP SIFAT ANTIJAMUR**	36-40

Eldya Mossfika, Hermansyah Aziz, Admin Alif

8 **SINTESIS DAN KARAKTERISASI KARBON AKTIF LIMBAH CANGKANG KELAPA SAWIT DARI PENGARUH PERLAKUAN SOKLETASI SEBAGAI BAHAN ELEKTRODA SUPERKAPSITOR** 41-45
Hermansyah Aziz, Olly Norita Tetra, Rydi Elpika

9 **MODIFIKASI SILIKA MESOPORI DENGAN ANILIN SEBAGAI *SUPPORT* KATALIS TEMBAGA(II); SINTESIS DAN KARAKTERISASINYA** 46-56
Admi, Putri Yani, Syukri

REKAYASA STRUKTUR DONOR PADA ZAT WARNA ORGANIK TIPE D – π – A DENGAN KERANGKA TIOFEN PADA *DYE-SENSITIZED SOLAR CELL* (DSSC) MENGGUNAKAN METODE AB-INITIO

Imelda*, Riri Rizka Roza, Emdeniz

Laboratorium Kimia Komputasi Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

**E-mail: imeldai@ymail.com*
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Nowadays, dye-sensitized solar cell (DSSC) is an interesting object to be developed because it uses energy from the sun. Dyes is the important indicator for DSSC performance's improvement. Therefore, donor chain is varied towards organic color substance type D-π-a in this research to look for the most potential organic color substance to improve DSSC's performance. This research is carried out by using *ab-initio* method with basis set minimum (STO-3G). From nine donor's variations, dye 9 is one of color substance that have the most potential with narrow band gap (6,920336 eV). This research prove that dye 9 is more potential to be used in DSSC because it's ability to absorb light in the longer long wave area. Moreover, this research is carried out the test to look for the influence of electron withdrawing and electron donor. $-NO_2$ is the strongest electron withdrawing and CH_3 as the strongest electron donor.

Keywords*:* donor-pi-acceptor, ab-initio, band gap

I. Pendahuluan

Energi fosil merupakan energi yang lebih banyak digunakan saat ini. Kebutuhan masyarakat akan bahan bakar fosil meningkat setiap tahunnya. Namun, diperkirakan umur cadangan bahan bakar fosil diseluruh dunia saat ini hanya sekitar 40 tahun untuk minyak, 60 tahun untuk gas alam dan 200 tahun untuk batu bara. Oleh karena itu, bermunculan himbauan pengembangan teknologi energi terbarukan.
Di negara maju seperti Uni Eropa, menargetkan persentase energi terbarukan harus tercatat sebanyak 27% dari konsumsi energi terakhir Uni Eropa pada 2030. Lalu, United States telah menginvestasikan lebih dari $90 milyar dalam pengembangan energi bersih melalui Recovery Act. Sedangkan di negara berkembang seperti Indonesia, energi terbarukan baru dimanfaatkan sekitar 6,8% pada 2017. Permasalahannya terletak pada anggapan bahwa energi terbarukan masih mahal dan hanya cocok digunakan oleh negara-negara maju, padahal tidak. Diantara semua teknologi energi terbarukan, ada salah satunya yang bisa dikembangkan dengan biaya yang lebih murah dan sumbernya bisa didapatkan dengan mudah, yaitu teknologi fotovoltaik yang memanfaatkan cahaya matahari untuk dikonversi menjadi energi listrik[1,2,3].

Efek fotovoltaik merupakan dasar dari proses konversi sinar matahari (foton) menjadi energi listrik. Perkembangan yang menarik dari teknologi sel surya saat ini salah satunya adalah sel surya yang dikembangkan oleh Grätzel pada tahun 1991. Sel ini terdiri dari sebuah lapisan partikel nano (biasanya TiO_2) yang direndam dalam sebuah fotosensitizer (pemeka cahaya). Sel ini sering juga disebut dengan sel Grätzel atau *dye sensitized solar cells* (DSSC). Tingginya efisiensi konversi energi surya menjadi energi listrik dari DSSC merupakan salah satu daya tarik berkembangnya riset mengenai DSSC di berbagai negara akhir-akhir ini. Selain itu, proses produksinya juga sederhana dan biaya produksinya murah[4,5].

Pemeka cahaya atau fotosensitizer menjadi penentu dalam pengembangan sel surya organik ini. Zat warna (*dye*) merupakan zat yang digunakan sebagai sensitizer pada DSSC. Sebelumnya, ilmuwan telah mengembangkan zat warna yang mengandung logam dengan efisiensi tinggi (mencapai 11%), namun kelemahannya

adalah toksisitas dari logam tersebut. Untuk itu, ilmuwan terus melakukan inovasi sehingga ditemukannya zat warna organik yang lebih murah dan lebih ramah lingkungan. Prinsip operasinya mirip dengan proses fotosintesis alami pada tumbuhan. Lapisan mono zat warna sensitizer menyerap cahaya yang datang (seperti klorofil) sehingga menimbulkan muatan positif dan negatif dalam sel. DSSC secara langsung mengubah sinar matahari menjadi arus listrik. Berbeda dengan sistem konvensional, dimana semikonduktor memiliki dua peran yaitu menyerap cahaya dan membawa sebagian muatan, dua fungsi itu terpisah pada DSSC[6,7,8].

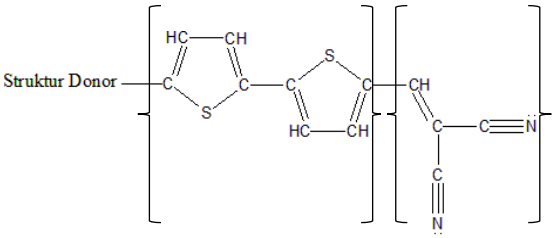
Saat ini, zat warna organik memiliki efisiensi dibawah zat warna yang mengandung logam. Untuk itu, dilakukan upaya peningkatan kinerjanya dengan cara mengubah tipe molekulnya menjadi Donor – π konyugasi – Akseptor (D-π-A). Sistem D-π-A menjadi desain dasar dalam zat warna organik tersensitasi bebas logam, karena karakter transfer muatan intramolekular fotoinduksi yang efektif dan memiliki banyak pilihan untuk mengatur karakter fotovoltaik yang dirumuskan dengan D (donor), jembatan-π, dan unit A (akseptor). Transfer muatan intramolekular dari donor ke akseptor pada fotoeksitasi akan menginjeksi fotoelektron kedalam pita konduksi dari semikonduktor melalui grup akseptor elektron. Dengan mengganti donor, akseptor, dan/atau ikatan-π konyugasi, HOMO dan LUMO bisa direkayasa menggunakan metode komputasi, absortivitas dan energi eksitasi elektronik zat warna bisa diatur. Diantara variasi *sensitizer* D-π-A yang terdapat di literatur, zat warna berbasis karbazol, kumarin, fluorin, trifenilamin, fenotiazin, dan indolin menjadi gugus yang paling menjanjikan dengan efisiensi konversi yang cukup baik. Hal ini dikarenakan, struktur elektroniknya yang menjadikannya sebagai pendonor elektron yang baik[9,10,,11].

II. Metodologi Penelitian

2.1. Peralatan dan Struktur yang diamati

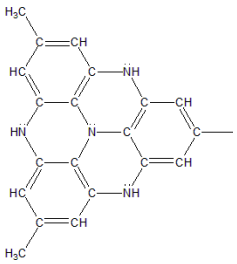
Seperangkat komputer dengan prosesor intel® CORE™ i5-5200U CPU @ 2.20GHz (4CPUs), ~2.2GHz 4GB RAM dan program paket *Hyperchem* 8.0 *Release for windows*[12] dengan metode ab-initio.

Struktur yang diamati zat warna organik tipe D-π-A dengan variasi donor sebanyak 9 buah. Untuk membantu menurunkan nilai *band gap*, ditambahkan gugus penarik pada rantai akseptor dan gugus pendorong pada rantai π konyugasi.

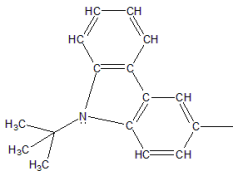


[2,2′]Bitiofenil (π – konyugasi) 2-Metilen-malononitril (akseptor)

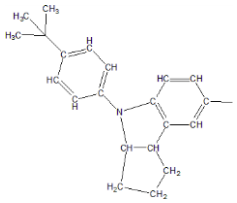
Gambar 1. Struktur dasar molekul zat warna organik tipe D-π-A



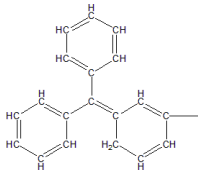
Zat warna organik 1
(2,6,10-Trimetil-4H,8H,12H-4,8,12,12c-tetraaza-dibenzo[cd,mn]piran)



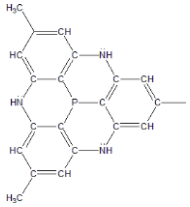
Zat warna organik 2
(9-*tert*-Butil-3-metil-9H-karbazol)



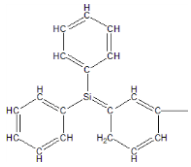
Zat warna organik 3[13]
(4-(4-*tert*-Butil-fenil)-1,2,3,3a,4,8b-heksahidro-siklopenta[β]indol)



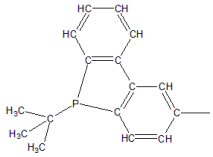
Zat warna organik 4
(Trifenil metil)



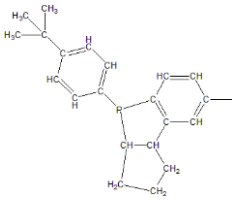
Zat warna organik 5
(2,6,10-Trimetil-4H,8H,12H-4,8,12-triaza-12c-pospa-dibenzo[cd,mn]piran)



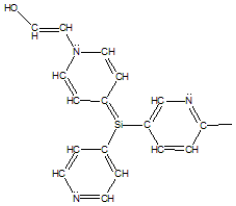
Zat warna organik 6
(Trifenil silanil)



Zat warna organik 7
(5-*tert*-Butil-2-metil-5H-dibenzofospol)



Zat warna organik 8
(8-(4-*tert*-Butil-fenil)-1,2,3,3a,8,8a-heksahidro-8-fospa-siklopenta[α]inden)



Zat warna organik 9
(2-{4-[(6-Metil-piridin-3-*yl*)-piridin-4-*yl*-silanil]-4H-piridin-1-*yl*}-etenol)

Gambar 2. Variasi rantai donor pada zat warna organik tipe D-π-A

2.2. Prosedur Penelitian

2.2.1. Mengoptimasi zat warna organik tipe D-π-A dengan variasi rantai donor

Molekul zat warna organik digambarkan menggunakan aplikasi *hyperchem* 8.0 dan dilakukan optimasi dengan metode ab-initio dan *basis set minimal (STO-3G)*. Selanjutnya dipilih algoritma *polak ribiere (conjugate gradient)*, *RMS gradient* diatur menjadi 0,1 dan *maximum cycles* disesuaikan dengan kebutuhan. Setelah itu, molekul zat warna organik dioptimasi dan ditunggu sampai muncul tulisan YES di kiri bawah jendela *hyperchem*. Langkah terakhir, molekul zat warna organik di *single point*-kan dengan ab-Initio dan didapatkan luaran berupa nilai energi HOMO dan LUMO; *counter* HOMO dan LUMO dan energi total molekul zat warna organik tersebut. Nilai *band gap* dapat dihitung dengan rumus:

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

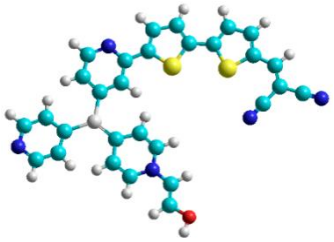
2.2.2. Mengoptimasi zat warna organik 9 dengan variasi gugus penarik dan gugus pendorong

Molekul zat warna organik dengan *band gap* paling kecil, diambil untuk ditambahkan variasi gugus penarik pada rantai π, yaitu NO_2; F dan gugus pendorong pada rantai donor yaitu NH_2; CH_3. Salah satu gugus penarik ditambahkan pada ujung rantai π konyugasi. Sedangkan untuk gugus pendorong ditambahkan pada pangkal molekul donor. Selanjutnya dilakukan optimasi dengan metode ab-initio dan *basis set minimal (STO-3G)*. Selanjutnya dipilih algoritma *polak ribiere (conjugate gradient)*, *RMS gradient* diatur menjadi 0,1 dan *maximum cycles* disesuaikan dengan kebutuhan. Setelah itu, molekul zat warna organik dioptimasi dan ditunggu sampai muncul tulisan YES di kiri bawah jendela hyperchem. Langkah terakhir, molekul zat warna organik di *single point*-kan dengan ab-Initio dan didapatkan luaran berupa nilai energi HOMO dan LUMO; *counter* HOMO dan LUMO dan energi total molekul zat warna organik tersebut.

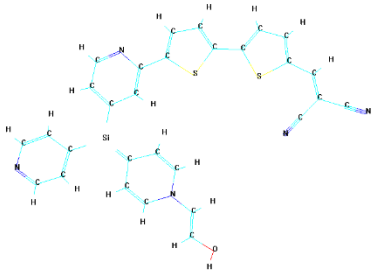
III. Hasil dan Pembahasan

3.1. *Optimasi Geometri Molekul Zat Warna Organik Tipe D-π-A*

a. Struktur 3 dimensi molekul zat warna organik 9



b. Struktur 2 dimensi molekul zat warna organik 9

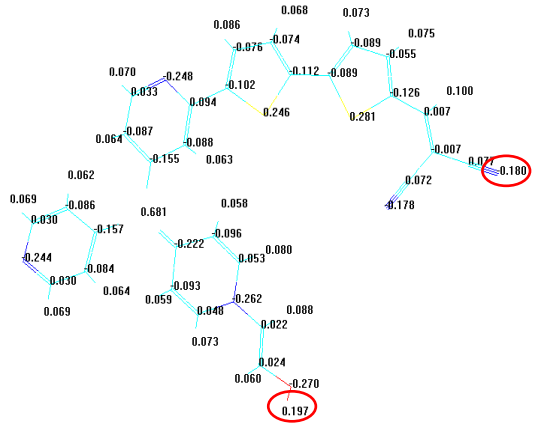


Gambar 3. Molekul zat warna organik 9 setelah dioptimasi

Energi total = -1575087.4892639 (kcal/mol)
E_{HOMO} = -3,411748 eV
E_{LUMO} = 3,508588 eV
Band gap = 6,920336 eV

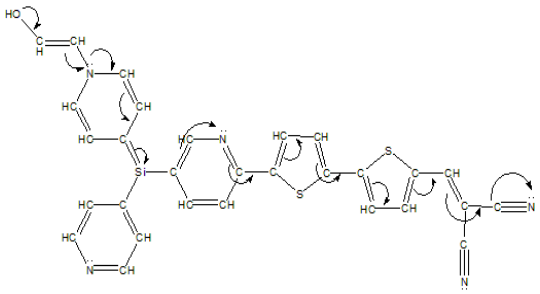
Energi total menunjukkan energi yang dimiliki oleh semua atom dalam molekul zat warna organik 9 ini untuk membentuk ikatan. Energi HOMO adalah tingkat energi orbital tertinggi yang diisi oleh elektron. Sedangkan energi LUMO adalah tingkat energi terendah yang tidak diisi oleh elektron. Terdapat berbagai tingkat energi pada tiap-tiap orbital, tapi disini diambil HOMO 0 dan LUMO 0 sebagai yang mewakili.

Berdasarkan hasil optimasi, didapatkan muatan atom sebagai berikut:



Gambar 4. Muatan atom zat warna organik 9

Atom O di pangkal donor memiliki muatan yang paling negatif sehingga mampu mendorong elektron untuk beresonansi sepanjang ikatan konyugasi. Sedangkan muatan negatif pada atom N di ujung akseptor menunjukkan disitulah berakhir resonansi elektron dari molekul ini. Angka dari muatan berfungsi untuk melihat arah resonansi elektron π dalam molekul zat warna organik 9 ini. Berdasarkan muatan atom, diperkirakan mekanisme resonansi elektron π sebagai berikut:



Gambar 5. Resonansi elektron molekul zat warna organik 9

Elektron mengalir dari molekul donor ke molekul akseptor melalui rantai π konyugasi. Dimulai dari atom O sebagai penyumbang pasangan elektron bebas, kemudian resonansi elektron π berlanjut sampai ke atom N pada ujung akseptor. Semakin panjang ikatan rangkap berkonyugasi, semakin banyak terjadi resonansi elektron π sehingga panjang gelombang bergeser ke arah *redshift*. Hal inilah yang mempengaruhi kemampuan zat warna sebagai *sensitizer*.

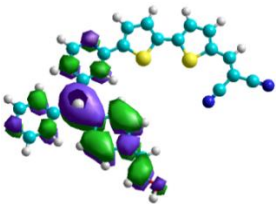
3.2. *Sifat Elektronik Zat Warna Organik Tipe D-π-A*

Tabel 1. Hasil perhitungan zat warna organik tipe D-π-A

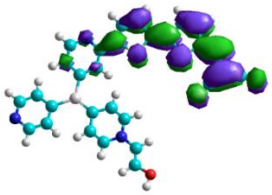
Zat warna	E_{HOMO} (kJ mol^{-1})	E_{LUMO} (kj mol^{-1})	*Band gap* (kj mol^{-1})	λ (nm)
1	-4,384167	3,550032	7,934199	156
2	-5,263105	3,624357	8,887462	139
3	-5,114586	3,621072	8,736306	142
4	-5,407694	3,585383	8,993077	137
5	-5,473081	3,609898	9,082979	136
6	-4,192195	3,577731	7,769926	159
7	-5,466043	3,647131	9,113174	136
8	-5,358641	3,565402	8,924043	139
9	**-3,411748**	**3,508588**	**6,920336**	**179**

Berdasarkan data pada tabel 1, zat warna dengan nilai *band gap* yang paling rendah adalah zat warna 9 yaitu 6,920336 eV. Hal ini menunjukkan bahwa zat warna 9 lebih potensial digunakan pada DSSC karena dia lebih mampu untuk menyerap sinar pada daerah panjang gelombang yang lebih panjang. Nilai *band gap* yang lebih rendah dari zat warna yang lain ini dikarenakan zat warna 9 memiliki resonansi yang lebih panjang dibandingkan delapan zat warna lainnya. Selain itu, terlihat juga kalau zat warna 9 memiliki panjang gelombang yang lebih panjang dari 8 zat warna lainnya. Hal ini sesuai dengan persamaan energi berbanding terbalik dengan panjang gelombang. Berikut ini adalah hasil optimasi zat warna 9 yang merupakan zat warna paling potensial sebagai sensitizer pada DSSC.

3.3. *Counter HOMO dan LUMO Zat Warna Organik*



Counter HOMO zat warna organik 9



Counter LUMO zat warna organik 9

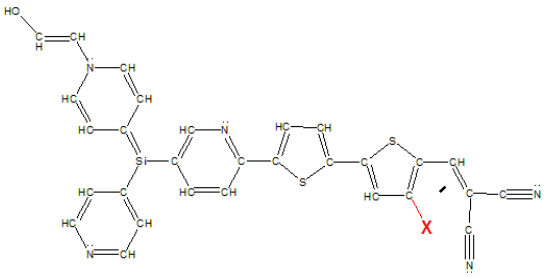
Gambar 6. *Counter* HOMO dan LUMO zat warna organik tipe D-π-A

Counter HOMO dan LUMO menunjukkan *density* elektron pada pita HOMO dan LUMO. Perbedaan warna pada *counter* menunjukkan salah satunya adalah awan elektron pada orbital molekul *bonding* dan yang lainnya pada orbital molekul anti*bonding*.

Berdasarkan gambar 6, *counter* HOMO berada pada rantai donor dan *counter* LUMO berada pada rantai akseptor, hal ini sesuai dengan teori bahwa pita HOMO merupakan pita pendonor elektron dan pita LUMO merupakan akseptor elektron.

3.4. *Pengaruh Gugus Pendorong pada Rantai Donor dan Gugus Penarik Elektron pada Rantai π*

3.4.1. *Gugus penarik elektron*



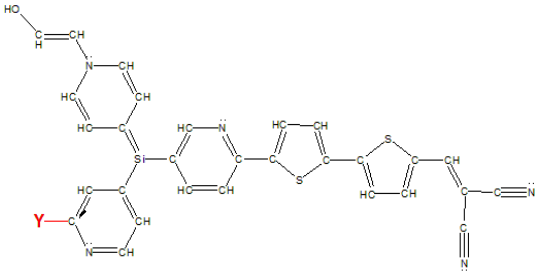
Dimana: X_1 = F
X_2 = NO_2

Gambar 7. Struktur zat warna organik 9 dengan penambahan gugus penarik elektron pada rantai π

Tabel 2. Pengaruh gugus penarik pada zat warna organik 9

Zat Warna	Gugus Penarik	E LUMO (eV)	E HOMO (eV)	E Gap (eV)
9		3,508588	-3,411748	6,920336
	F	3,443378	-3,443397	6,886775
	NO_2	2,662241	-3,504162	6,166403

3.4.2. Gugus pendorong elektron



Dimana: $X_1 = CH_3$
$X_2 = NH_2$

Gambar 8. Struktur zat warna organik 9 dengan penambahan gugus pendorong elektron pada rantai π

Tabel 3. Pengaruh gugus pendorong pada zat warna organik 9

Zat Warna	Gugus Pendorong	E LUMO (eV)	E HOMO (eV)	E Gap (eV)
9		3,508588	-3,411748	6,920336
	CH_3	3,515638	-3,385158	6,900796
	NH_2	3,521905	-3,477076	6,998981

Berdasarkan tabel 3, gugus CH_3 lebih kuat untuk mendorong elektron karena lebih bersifat elektropositif dari atom N, sehingga lebih mampu untuk mendorong elektron dari molekul donor 9. Akibatnya, resonansi elektron π dari molekul donor ke akseptor jadi lebih mudah sehingga *band gap* zat warna 9 jadi berkurang.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, zat warna tipe D-π-A dengan variasi rantai donor yang potensial sebagai *sensitizer* pada DSSC adalah zat warna 9. Penambahan gugus penarik elektron, NO_2 dan gugus pendorong elektron, CH_3 dapat menurunkan E*gap* dari zat warna 9. Untuk counter HOMO dan LUMO nya juga memperlihatkan kalau daerah HOMO (daerah kaya elektron) terdapat di daerah donor dan daerah LUMO (daerah kurang elektron) terdapat di daerah akseptor.

V. Ucapan Terima Kasih

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada analis laboratoriun kimia komputasi jurusan kimia FMIPA universitas andalas yang telah banyak membantu dalam penelitian ini.

Referensi

1. Gonga, J.; Sumathya, K.; Qiaob, Q.; Zhoub, Z.: Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 68, 234–246.
2. Rachman, F., F., RI baru pakai energi terbarukan 6,8% ini saran pengusaha, 2017, *https://m.detik.com/finance/energi/d-3447433/ri-baru-pakai-energi-terbarukan-68-ini-saran-pengusaha*, 15 Maret 2017.
3. Lidya, P.; Syafsir, A.:*Peranan elektrolit pada performa sel surya pewarna tersensitisasi (SSPT)*, FMIPA ITS, Kampus ITS Keputih-Sukolilo, Surabaya.
4. Srinivas, K.; Sivakumar, G.; Ramesh, K. C.; Anath, R. M.; Bhanuprakash, K.; Jayathirta, R. V.; Chen, C. W.; Hsu, Y. C.; Jian, T. L.: Novel 1,3,4-oxadiazole derivatives as efficient sensitizers for dye-sensitized solar cells: A combined experimental and computational study, *Synthetic Metals* 2011, 161, 1671-1681.
5. Surawatanawong, P.; Aleksander, K. W.; Supavadee, K.: Density functional study of mono-branched and di-branched di-anchoring triphenylamine cyanoacrylic dyes for dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2013, 253, 62-71.
6. Safia, A. K.; Salman, H.; Arham, S. A.; Mohd, A., Ameer, A.: Electrical and optical properties of graphene-TiO_2 nanocomposite and its applications in dye sensitized solar cells (DSSC), *Journal of Alloys and Compounds* 2016, 691, 659-665.

7. Cavallo, C.; Di Pascasio F.; Latini, A.; Bonomo, M.; Dini, D.: Nanostructured semiconductor materials for dye-sensitized solar cells, *Journal of Nanomaterials* 2017.
8. Chen, S.L.; Yang, L. N.; Li, Z. S.: How to design more efficient organic dyes for dye-sensitized solar cells? Adding more sp^2-hybridized nitrogen in the triphenylamine donor, *Journal of Power Source* 2013, 223, 86-93.
9. Srinivas, K.; Sivakumar, G.; Ramesh, K. C.; Anath, R. M.; Bhanuprakash, K.; Jayathirta, R. V.; Chen, C. W.; Hsu, Y. C.; Jian, T. L.: Novel 1,3,4-oxadiazole derivatives as efficient sensitizers for dye-sensitized solar cells: A combined experimental and computational study, *Synthetic Metals* 2011, 161, 1671-1681.
10. Surawatanawong, P.; Aleksander, K. W.; Supavadee, K.: Density functional study of mono-branched and di-branched di-anchoring triphenylamine cyanoacrylic dyes for dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2013, 253, 62-71.
11. Babu, D. D.; Gachumale, S. R.; Anandan, S.; Adhikari, A. V.:New D-π-A type indole based chromogens for DSSC: Design, synthesis and performance studies, *Dyes and Pigments* 2014, 112, 183-191.
12. Allinger, N.: *HyperChem release 5.0 for windows reference manual*. Hypercube, Inc. Canada, 1996.
13. Sheng-Liu, D.; Wei-Lu, D.; Kai-Li, Z.; Zhi-Yuan, G.; Dong-Mei, W.; Xiao-Ling, Z.: The master factors influencing the efficiency of D-A-π-A configurated organic sensitizers in dye-sensitized solar cell via theoritically characterization: design and verification, *Dyes and Pigments* 2014, 105, 192-201.

DEGRADASI SERTA APLIKASI TERHADAP LIMBAH ZAT WARNA *METHYLENE BLUE* SECARA FOTOLISIS MENGGUNAKAN TiO_2/ZEOLIT CLIPNOTILOLIT-Ca SEBAGAI KATALIS

Zilfa, Larya Amaliah*

Laboratorium Analisis Terapan, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

**E-mail: laryaamaliah.17@gmail.com*
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Zeolite Clinoptilolite-Ca was succesfully supported TiO_2 in synthesis TiO_2/zeolite Clinoptilolite-Ca as photocatalyst in degradation of *Methylene Blue* 20 mg/L and a application waste of *Methylene Blue* under UV light irradiation 254 nm. TiO_2/zeolite Clinoptilolite-Ca were characterized by *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) and *X-Ray Diffraction* (XRD). The result of FTIR showed the structure fungsional of TiO_2/zeolit Clinoptilolite-Ca not change before and after degradation. The XRD patterns showed TiO_2/zeolite photocatalyst were succesfully formed, it proved with the highest peaks at 2 θ = 24.950^0 , which were corresponded to anatase peaks and 26.594^0 to SiO_2 peaks. The persentage degradation showed 20 g TiO_2/zeolite Clinoptilolite-Ca degradated *Methylene Blue* 20 mg/L under UV light irradiation 254 nm with 60 minute reached 97,61 % and a waste application waste of *Methylene Blue* reached 77,48 %.

Keywords: TiO_2/zeolite Clinoptilolite-Ca, Photocatalyst, *Methylene Blue*, A application waste of *Methylene Blue*

I. Pendahuluan

Industri tekstil di Indonesia telah berkembang sangat pesat. Air, zat warna tekstil dan bahan lainnya banyak dipakai dalam proses industri tekstil yang sebahagiannya menjadi bahan sisa pengolahan yang dibuang sebagai limbah. Proses produksi tekstil banyak menghasilkan limbah cair yang berwarna. Apabila limbah cair tersebut di buang ke badan air dan air yang tercemari tersebut dikonsumsi masyarakat maka dapat menimbulkan dampak negatif bagi kesehatan mereka. Limbah zat warna itu biasanya berasal dari proses pencelupan kain dari industri tekstil [1].

Keberadaan zeolit alam cukup melimpah di Indonesia namun pemanfaatannya masih belum banyak dilakukan. Mineral zeolit didefinisikan sebagai suatu alumino silikat yang mempunyai struktur berongga dan biasanya rongga itu diisi oleh air dan kation yang dapat dipertukarkan, serta memiliki ukuran pori tertentu [2].

Berdasarkan potensi yang dimiliki zeolit, maka cukup banyak aplikasi yang sebenarnya dapat digunakan, antara lain kemampuannya sebagai katalis, senyawa pengemban ataupun adsorben. Zeolit alam harus dimodifikasi terlebih dahulu untuk dapat memiliki aktivitas yang baik. Telah banyak diteliti berbagai cara modifikasi zeolit alam. Modifikasi zeolit alam yang telah dilakukan yaitu dengan kalsinasi atau pengemban logam [3]; modifikasi dengan larutan asam dan surfaktan [4]; dan modifikasi dengan TiO_2 melalui metoda sol gel [5].

Jika katalis semikonduktor dikenai sinar dengan energi yang lebih besar, maka elektron (e-) pada pita valensi bereksitasi menuju pita konduksi dan akan meninggalkan hole (h+) pada pita valensi. Hole (h+) akan berinteraksi dengan H2O dan OH- yang berada pada permukaan katalis membentuk OH radikal (•OH) yang bersifat sebagai oksidator kuat. Elektron (e-) akan bereaksi dengan O_2 yang berada pada katalis membentuk radikal superoksida ($•O_2$-) yang bersifat sebagai reduktor. Oksidator dan reduktor tersebut menyerang zat warna metilen biru sehingga menghasilkan CO_2 dan H_2O serta beberapa

asam dengan konsentrasi yang rendah (Batista et al., 2010) [6].

II. Metodologi Penelitian

2.1 *Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi*

Bahan yang digunakan adalah zat warna *Methylene Blue* yang merupakan zat pewarna tekstil, Titanium Dioksida (TiO_2), zeolit *clipnotilolit-Ca,* akuades, akuabides (*Pirogen*), HCl (*Merck)*, NaCl (*Merck*), $AgNO_3$ (*Merck).*

Peralatan yang digunakan adalah Spektrofotometer UV-Vis (*Thermo Scientific*), kotak irridiasi yang dilengkapi lampu UV 10 watt dengan λ = 254 nm (*Germichal CEG 13 Base 8FCI11004*), sentrifus dengan kecepatan 1300 rpm (*Thermo Scientific*), hot plate stirrer (*Thermo Scientific*), kertas pH meter, oven, XRD, FTIR, dan peralatan gelas seperti, *beaker glass, test tube,* gelas ukur, pipet tetes, corong, batang pengaduk, labu ukur..

2.2 *Prosedur penelitian*

2.2.1 *Sintesis TiO_2/Zeolit clipnotilolit-Ca*

Zeolit yang telah jenuh sebanyak 17,4208 dilarutkan menggunakan aquabides lalu distirrer selama 5 jam, kemudian ditambahkan TiO_2 dengan perbandingan (1:25 = g TiO_2: g zeolit) secara bertahap. Setelah 5 jam campuran disaring lalu dioven selama 1 jam pada suhu 100^oC, setelah dioven kemudian TiO_2/zeolit difurnace selama 10 jam pada suhu 350^oC, setelah difurnace TiO_2/zeolit diayak menjadi berukuran lolos saringan 125 *mesh.*

2.2.2 *Karakterisasi*

Sampel hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan FTIR yang bertujuan melihat gugus fungsi yang terdapat pada TiO_2/zeolit serta pada sampel *Methylene Blue* yang telah terdegradasi untuk mengetahui struktur dan ukuran kristal partikel sampel TiO_2/zeolit diukur dengan XRD.

2.2.3 *Penentuan Panjang Gelombang Serapan Optimum Methylene Blue*

Konsentrasi larutan *Methylene Blue* dibuat dengan variasi konsentrasi 4, 8, 12, 16 dan 20 mg/L lalu diukur masing - masing larutan menggunakan Spektofotometer Uv-Vis.

2.2.4 *Penentuan Pengaruh Waktu Degradasi Tanpa Penambahan Katalis*

Larutan *Methylene Blue* 20 mg/L sebanyak 20 mL dimasukkan kedalam 5 buah cawan petri kemudian larutan pada masing-masing cawan petri difotolisis dengan variasi waktu 5, 15, 30, 45, 60 dan 75 menit dibawah lampu Uv, kemudian hasil degradasi diukur absorban dengan Spektrofotometer Uv-Vis pada panjang gelombang 650 nm.

2.2.5 *Penentuan Pengaruh Penambahan Katalis TiO_2/Zeolit clipnotilolit-Ca*

Larutan *Methylene Blue* 20 mg/L sebanyak 20 mL dimasukkan kedalam 5 buah cawan petri lalu masing-masing tabung ditambahkan katalis TiO_2/zeolit sebanyak 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; dan 0,2g lalu masing-masing cawan petri difotolisis dibawah lampu Uv, kemudian larutan disentrifus 15 menit, lalu filtratnya diukur nilai absorbannya dengan Spektrofotometer Uv-Vis pada panjang gelombang 650 nm.

2.2.6 *Penentuan Pengaruh Waktu dengan Adanya Cahaya Setelah Penambahan Katalis TiO_2/Zeolit Clipnotilolit-Ca*

Larutan *Methylene Blue* 20 mg/L sebanyak 20 mL dimasukkan kedalam 5 buah cawan petri lalu masing-masing cawan petri ditambahkan katalis TiO_2/zeolit dengan massa optimum 0,2g lalu difotolisis dengan variasi waktu 5, 15, 30, 45, 60 menit dibawah lampu UV. Kemudian disentrifus selama 15 menit. Lalu filtrat diukur absorban dengan Spektrofotometer Uv-Vis pada panjang gelombang 650 nm.

2.2.7 *Aplikasi TiO_2/Zeolit Pada Limbah Methylene Blue kondisi Optimum*

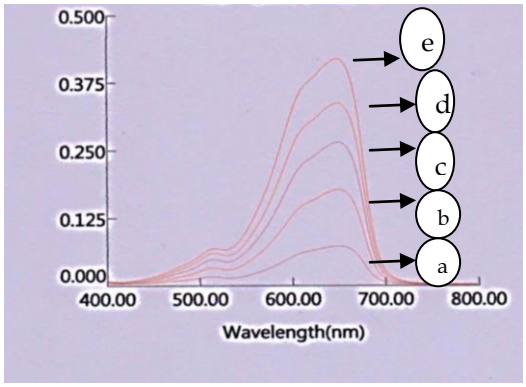
Larutan *Methylene Blue* 50 mg/L sebanyak 200 mL dipanaskan hingga 100 ^oC. Lalu dicelupkan kain katun putih yang telah dicuci dengan ukuran 20x20 cm. Kemudian didiamkan terendam selama 1 jam. Setelah 1 jam kain dikeluarkan dari larutan dan

dibilas dengan bersih. Sisa air rendaman diambil 20 mL lalu didegradasi dengan 0,2 g TiO_2/zeolit dibawah lampu Uv 254 nm selama 1 jam. Hasil didegradasi dianalisa menggunakan spektrofotometer Uv-Vis.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 *Penentuan Panjang Gelombang Serapan Optimum Methylene Blue*

Pengukuran spektrum serapan *Methylene Blue* dilakukan dengan berbagai variasi konsentrasi dengan tujuan untuk melihat hubungan antara absorban dengan konsentrasi. Hubungan linear antara absorban dan konsentrasi *Methylene Blue* dapat dilihat pada lampiran 1 kurva kalibrasi standar. Dimana persamaan regresi yang didapatkan untuk senyawa *Methylene Blue* yaitu y = 0,0904x – 0,0064 dan R^2 = 0,9777. Berdasarkan nilai R^2 yang diperoleh maka dapat diperoleh hubungan yang linear antara absorban dan konsentrasi. Konsentrasi yang digunakan untuk perlakuan yaitu pada 20 mg/L karena diperkirakan masih ada satu persen yang masih bisa terbaca di absorban.

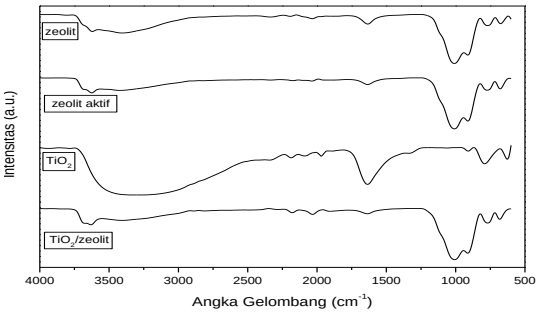


Gambar 1. Spektrum serapan *Methylene Blue* pada variasi konsentrasi (a) 4 mg/L, (b) 8 mg/L, (c) 12 mg/L, (d) 16 mg/L, (e) 20 mg/L.

3.2 *Karakterisasi*

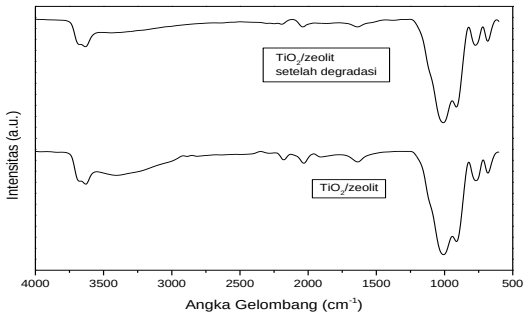
3.2.1 *FTIR (Fourier Transform Infra Red)*

Pada proses ini senyawa yang dianalisa menggunakan FTIR yaitu zeolit murni, zeolit teraktivasi, TiO_2, dan TiO_2/zeolit Clipnotilolit-Ca dengan range angka gelombang 500-4000 cm^{-1}.



Gambar 2. Kurva Spektrum FTIR zeolit, zeolit teraktivasi, TiO_2, dan TiO_2/zeolit

Dapat dilihat bahwa puncak serapan yang spesifik muncul pada angka gelombang 675,71-1008,24 cm^{-1} yang merupakan serapan regangan asimetris dan asimetris eksternal O-T-O (T=Al atau Si) selanjutnya juga muncul beberapa puncak pada angka gelombang 1634 cm^{-1} adalah serapan dari (O-H tekuk) dari molekul H_2O teradsorbsi. 3406,43 cm^{-1} adalah serapan ikatan O-H. Carrado *et al…* (2001) melaporkan bahwa H_2O yang terserap memberikan pita serapan pada daerah 3435 dan 1628 cm^{-1}, 2335,73 cm^{-1} adalah serapan C-H (gugus senyawa karbon pengganggu), dan 3630,02 cm^{-1} adalah serapan C-C stretching.



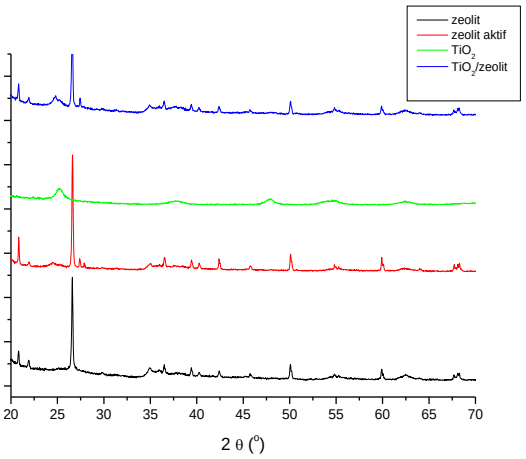
Gambar 3. Spektrum FTIR TiO_2/zeolit dan TiO_2/zeolit setelah degradasi

Dapat diamati bahwa pada gugus fungsi TiO_2/zeolit tidak terjadi perubahan puncak serapan yang signifikan setelah degradasi, pada gambar dapat dilihat bahwa hanya terjadi pengurangan puncak serapan pada daerah serapan OH yang mana hal ini disebabkan oleh proses degradasi yang membutuhkan gugus OH• dalam mendegradasi *Methylene Blue*.

3.2.2 XRD (X-Ray Diffraction)

Dari gambar dapat diamati bahwa sintesis pembentukan TiO_2/zeolit telah berhasil dilakukan yang dibuktikan dengan terbentuknya beberapa puncak pada 2 θ yaitu 24.950^0 (101), 38.017^0 (004), 47.176^0 (200) yang menandakan puncak sesuai dengan puncak anatase berdasarkan ICDD 01-075-2551 dan terbentuk juga beberapa puncak pada 2 θ yaitu 20.827^0 (100), 26.594^0 (101), 50.047^0 (112), 59.854^0 (211) yang menandakan puncak sesuai dengan puncak SiO_2 berdasarkan ICDD 01-083-0539.

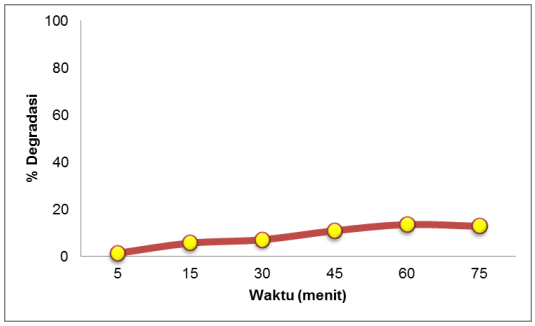
Setelah itu juga dilakukan karakterisasi XRD terhadap TiO_2/zeolit yang telah digunakan dalam mendegradasi yang bertujuan mengamati apakah terjadinya perubahan bentuk kristal dari TiO_2/zeolit setelah penggunaan dan sebelum penggunaan.



Gambar 4. Pola XRD (a) zeolit, (b) zeolit aktif, (c) TiO_2 dan (d) TiO_2/zeolite

3.3 Penentuan Pengaruh Waktu Degradasi Tanpa Penambahan Katalis

Pada Gambar 5 memperlihat kecenderungan meningkatnya presentasi degradasi zat warna *Methylene Blue* seiring bertambahnya lama penyinaran, hal ini disebabkan karena dengan semakin lamanya waktu penyinaran yang dilakukan menyebabkan semakin banyaknya pembentukan radikal hidroksi (•OH) yang akan menyerang gugus fungsi pada *Methylene Blue* selama proses degradasai oleh sinar UV. Dari hasil yang diperoleh didapatkan perubahan persentase degradasi yang signifikan dengan interval waktu yang sama yaitu pada waktu 60 menit dengan persentase degradasi 13,57%.

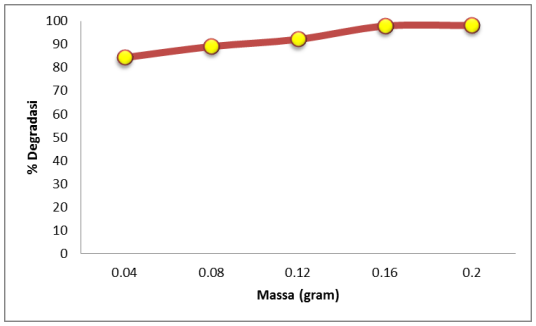


Gambar 5. Kurva Pengaruh waktu terhadap persentase degradasi *Methylene Blue* 20mg/L

3.4 Penentuan Pengaruh Penambahan Katalis TiO_2/Zeolit clipnotilolit-Ca

Pada Gambar 6 dapat diamati bahwa dengan semakin meningkatnya jumlah katalis yang ditambahkan maka akan semakin meningkat pula persentase degradasi *Methylene Blue*.

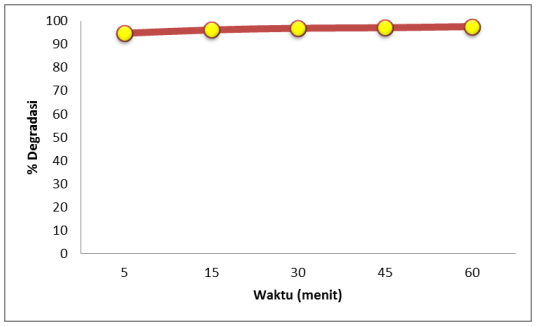
Diantariani (2014) telah melakukan penelitian mengenai fotodegradasi *Methylene Blue* dengan sinar ultraviolet dan katalis ZnO dengan hasil persentase dari larutan *Methylene Blue* semakin naik seiring dengan kenaikan jumlah ZnO hingga jumlah optimumnya yaitu 0,2 g. Pada penelitian ini menggunakan TiO_2/zeolit sebagai katalis yang mana mengalami kenaikan jumlah katalis TiO_2/zeolit hingga jumlah optimumnya yaitu 0,2 g. Hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya radiasi sinar UV dan dan semakin bertambahnya jumlah katalis, proses terbentuknya radikal hidroksida dan ion superoksida semakin cepat dan jumlah yang terbentuk semakin meningkat [7, 8]. Persentase degradasi terbesar yaitu 98,09 % dengan penambahan 0,2 g katalis TiO_2/zeolit dengan penyinaran dibawah sinar lampu UV panjang gelombang 254 nm selama 60 menit. Semakin besar jumlah TiO_2/zeolit yang digunakan, persentase degradasi sudah konstan. Hal ini disebabkan kejenuhan dari larutan yang mengakibatkan besar absorban dan degradasi.



Gambar 6. Pengaruh persentase degradasi *Methylene Blue* terhadap penambahan katalis TiO_2/zeolit

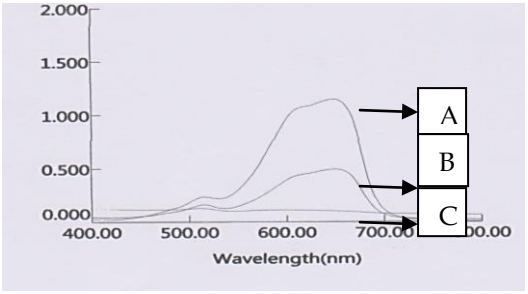
3.5 *Penentuan Pengaruh Waktu dengan Adanya Cahaya Setelah Penambahan Katalis TiO_2/Zeolit Clipnotilolit-Ca*

Pada perlakuan *Methylene Blue* dengan penambahan katalis TiO_2/zeolit yang disinari UV didapatkan persentase *Methylene Blue* sebesar 97,61%. Hal ini menunjukkan bahwa dengan pengembanan maka kemampuan degradasi dari katalis TiO_2/zeolit dapat meningkat karena terjadi proses fotokatalitik dan proses adsorpsi pada permukaan katalis TiO_2/zeolit.



Gambar 7. Penentuan lama penyinaran terhadap % degradasi *Methylene Blue* 20 mg/L dengan penambahan katalis TiO_2/zeolit dengan Sinar UV.

3.6 *Aplikasi TiO_2/Zeolit Pada Limbah Methylene Blue kondisi Optimum*



Gambar 8. Spektrum Serapan Aplikasi Limbah *Methylene Blue* (a) *Methylene Blue* 50 mg/L (b) Limbah *Methylene Blue* (c) Limbah Setelah degradasi

Pada proses ini Aplikasi limbah *Methylene Blue* dihasilkan dari proses perendaman kain katun berukuran 20x20 cm ke dalam larutan zat warna *Methylene Blue* dengan konsentrasi 50 mg/L. Pada Gambar 8 dapat diamati bahwa terjadinya penurunan dari nilai serapan yang sangat drastis dari larutan *Methylene Blue* 50 mg/L hingga ke limbah yang terbentuk dari hasil perendaman. Hal ini membuktikan terjadinya pengurangan kadar konsentrasi dari larutan zat warna yang disebabkan karena penyerapan dari kain hingga 56,94%. Dari hasil penyerapan kain dapat dikatakan bahwa kain tidak dapat menyerap 100 % zat warna. Untuk menanggulangi limbah tersebut pada penelitian ini digunakan metode fotokatalisis dengan menggunakan TiO_2/zeolit sebagai katalis dengan penyinaran dibawah sinar lampu UV panjang gelombang 254 nm selama 1 jam. Dari hasil tersebut didapatkan hasil persentase degradasi sebesar 77,48 %.

IV. Kesimpulan

TiO_2/zeolit Clipnotilolit-Ca telah berhasil disintesis dengan menambahkan TiO_2 ke dalam zeolit dengan perbandingan (1:25). TiO_2/zeolit Clipnotilolit-Ca sebanyak 0,2 g dapat mendegradasi *Methylene Blue* 20 mg/L dan aplikasi limbah *Methylene Blue* sebanyak 20 mL dibawah sinar lampu UV 254 nm selama 60 menit hingga mencapai persentase degradasi *Methylene Blue* 77,48 % dan diperoleh hasil persentase degradasi pada waktu 60 menit tanpa katalis, zeolit,

TiO_2 dan katalis secara berturut yaitu 13,75 %, 54,76 %, 60,95 % dan 97,61%.

Referensi

1. Suwarsa, S. 1998. *Penyerapan Zat Warna Tekstil BR Red HE 7B Oleh Jerami Padi*, Majalah JMS, 3 (1)32-40.
2. Muliasari, E., 2006, Pemanfaatan Zeolit Aktif Dari Turen Malang Untuk Pertukaran Ion Timbal (II), *Skripsi,* Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Airlangga, Surabaya, 1-70.
3. Suyanti, L., 2000, Kinetika Reaksi Pirolisis Tar BatuBara Dengan Menggunakan Katalis, *Tesis, Program Pasca Sarjana, Ju*rusan Kimia, FMIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 1-80.
4. Zilfa, 2013, Degradasi Senyawa Permetrin dengan Menggunakan TiO2-Anatasi Dan Zeolit Alam Secara Sonolisis, *Vol 5, No 1. 194 - 199.*
5. Slamet, Ellyana, M., Bismo, S., 2008, Modifikasi Zeolit Alam Lampung Dengan Fotokatalisis TiO_2 Melalui Metode Sol Gel dan Aplikasinya Untuk Penyisihan Fenol, *Jurnal Teknologi,* Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok.
6. Aritonang, S.P., 2009, Bahan Penyalut Pada Zeolit Alam Untuk Menurunkan Konsentrasi Ion Cu2+ Dalam Larutan The Hitam, *Tesis,* Universitas Sumatera Utara, Medan, 1-70.
7. Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka secara Adsorpsi-Fotodegradasi, *Teknoin,* Vol. 10 (4), pp. 257-267.
8. Chandra D., 2012, Degradasi Fotokatalitik Zat Warna Tekstil Rhodamin B Menggunakan Zeolit Terimpregnasi TiO_2 ,Universitas Airlangga 2012.

PENGARUH KADAR $CaSO_4$ DALAM GIPSUM (ALAM DAN SINTETIS) TERHADAP *SETTING TIME* DAN KUAT TEKAN SEMEN

Yulizar Yusuf*, Safni, Ade Friska Diana

Laboratorium Kimia Analisis Terapan, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

**E-mail: yulizaryusuf59@gmail.com*
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: A research on the effect of adding gypsum to be used as an additive in the manufacture of cement has been conducted to improve the cement products quality. The purpose of gypsum addition is to retarding the setting time of cement. The most important physical properties of cement are setting time and compressive strength of cement. Cement with good quality is one that has great compressive strength and long setting time in accordance with prescribed standards (SNI 15-2049-2004). There are three types of gypsum used in this study named natural gypsum, purified gypsum and granules gypsum. In this research, total chemistry analysis of gypsum compered to standard analysis of ASTM C 471M-01 (2012), analysis of compound cemen with gypsum used XRF, analysis of compressive strength used compressive strength tool, and analysis of setting time with automatic vicat. The result shown compotition of SO_3 and P_2O_5 from three kind of gypsum with the highest compotition of P_2O_5 was gypsum purified. The setting time of gypsum purified was longer 171 minutes for initial setting time and 221 minutes for final setting time. However the compressive strength of cement with natural gypsum was higher then gypsum purified and gypsum granular at 3, 7 and 28 days with 218, 291 and 383 kg/cm^2.

Keywords: Cement type 1, gypsum, compressive strength, setting time

I. Pendahuluan

Indonesia sebagai negara tropis dengan kondisi tanah yang sangat beragam sehingga perlu diperhatikan konstruksi bangunan yang akan dibuat. Konstruksi bangunan yang diperlukan yaitu tahan terhadap gempa, senyawa sulfat, daerah gambut dan sebagainya. Industri semen yang ada di Indonesia telah memikirkan agar konstruksi bangunan tidak menimbulkan masalah dengan cara meningkatkan kualitas semen, salah satu cara yang digunakan adalah penggunaan bahan aditif (gypsum dan grinding aid). Kualitas yang sangat diperlukan dari industri semen adalah *setting time* dan kuat tekan semen.[1]

Semen tipe 1 adalah semen yang dihasilkan dengan menggiling klinker yang terdiri dari kalsium silikat hidrat. Sifat yang cukup penting dari semen adalah kuat tekan dan waktu pengikatannya. Karakter yang mempengaruhi kuat tekan semen adalah komposisi kimia dan kehalusan partikel semen. Dalam industri semen untuk meningkatkan kuat tekan dari produk semen, maka semen digiling menjadi lebih halus. Pada umumnya semakin halus semen maka semakin bertambah kuat tekannya. Sedangkan karakter yang mempengaruhi waktu pengikatan adalah kandungan $CaSO_4$ yang biasanya didapatkan dari penambahan gypsum.[2]

Fungsi dari penambahan gypsum pada pembuatan semen adalah untuk memperlambat terjadinya proses pengerasan semen atau "*setting time*" ketika ditambahkan dengan air, atau disebut juga sebagai retarder. Pada proses pembuatan semen, gypsum ($CaSO_4.2H_2O$) ditambahkan sekitar 3% dari total kebutuhan dasar semen.[3]

Gypsum terbagi menjadi gypsum alam dan gypsum pabrikan, gypsum alam terbentuk secara alami di alam sedangkan gypsum pabrikan merupakan hasil samping dari proses industri. Gypsum alam dan pabrikan memiliki kemurnian atau kandungan $CaSO_4$ yang berbeda, dimana kandungan $CaSO_4$

tersebut mempengaruhi waktu pengikatan awal dan akhir dari semen Portland. Sehingga akan berpengaruh juga terhadap mutu dan kualitas semen, dimana salah satu syarat mutu semen yang bagus adalah yang memiliki waktu pengikatan yang panjang dan memiliki nilai kuat tekan yang besar (tergantung pada penggunaannya).[4]

Berdasarkan hal di atas, untuk menghasilkan semen dengan kualitas yang bagus, dilakukan penelitian mengenai pengaruh jenis gypsum yang digunakan dalam proses pembuatan semen. Gypsum yang digunakan adalah gypsum alam, gypsum *purified* dan gypsum granular serta di lakukan uji terhadap *setting time* dan kuat tekannya.

II. Metode Penelitian

2.1 Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan adalah klinker dan pasir yang diperoleh dari PT. Semen Padang, Gypsum (alam, *purified*, granular) yang diperoleh dari PT. Semen Padang, air suling, HCl p.a, kertas saring, NH_4Cl p.a, HNO_3 p.a, NH_4NO_3, NH_4OH, H_2SO_4, KMnO4, ammonium oksalat, $NaNH_4$ HPO_4, $BaCl_2$, indikator metil merah, ammonium molibdat, ammonium vanadate, $HClO_4$, P_2O_5. Alat-alat yang digunakan adalah kaca arloji, neraca analitik, oven, desikator, petridish, *pulverizer,* ayakan No. 60, gelas piala, corong, batang pengaduk, krus platina, penangas pasir, *furnace*, magnetik stirrer, magnetik bar, buret coklat volume 50 mL, *hot plate*, labu ukur, pipet gondok, lumpang porselen, spektrofotometer UV-Vis, mill mini, *X-ray*, pengukur *sieving* (*air jet*), *automatic blaind,* alat pengukur kuat tekan (*compressive strength*), alat pengukur *setting time* semen.

2.2 Prosedur penelitian

2.2.1 Pengujian komposisi kimia sampel gipsum

Proses pengujian sampel gypsum dilakukan berdasarkan mertoda ASTM C 471M-01 (2012).

a. *Penentuan kadar air permukaan*

Gypsum (alam, *purified* dan granular) masing-masingnya ditimbang sebanyak 50 gram di atas kaca arloji dan dipanaskan dalam oven pada suhu 50°C ± 3°C sampai beratnya konstan. Kemudian didinginkan dalam desikator dan ditimbang dengan neraca analitik.

Perhitungan :

$$\%\text{kadar air} = \frac{\text{berat yang hilang (50°C ± 3°C)}}{\text{berat sampel}} \text{ x } 100\%$$

Gypsum bekas uji kadar air permukaan digiling sampai halus dalam *pulverizer* sampai lolos ayakan 250 µm (ayakan No. 60). Setelah itu sampel gypsum direndam dalam air suling selama dua hari kemudian dikeringkan. Sampel dihomogenkan dalam kantong plastik dan dimasukkan ke dalam botol sampel yang bersih dan kering yang dilegkapi dengan kode sampel, sampel ini siap digunakan untuk penentuan kadar air kristal, SiO_2 + bagian tak larut, golongan hidroksida (R_2O_3), CaO, MgO dan SO_3.

b. *Penentuan kadar air kristal*

Sampel ditimbang 1.0000 gram dalam petri dish. Dipanaskan di dalam oven pada suhu 225°C sampai berat konstan. Dinginkan dalam desikator dan ditimbang. Dihitung persentase kadar air kristal.

Perhitungan:

$$\%\text{ air kristal} = \frac{\text{berat yang hilang (225°C)}}{\text{berat sampel}} \text{ x } 100\%$$

c. *Penentuan SiO_2 + bagian tak larut dalam asam*

Setengah gram sampel dimasukkan dalam gelas piala, ditambah 10 mL larutan HCl 1:1, diuapkan sampai kering di atas penangas pasir. Didinginkan dan diteteskan HCl 1:1 kemudian ditambahkan air suling sampai 75 mL. Didihkan dan disaring dengan kertas saring berpori medium dan dicuci endapan dengan air suling dingin (temperatur ruangan) tidak kurang dari 100 mL sampai bersih atau bebas Cl^-. Endapan dilipat dan dimasukkan ke dalam krus platina. Filtrat digunakan untuk penentuan R_2O_3.. Dikeringkan endapan dan dibakar perlahan-lahan dalam *furnace*. Dipijarkan pada suhu 1000°C selama 15 menit. Didinginkan dalam desikator dan ditimbang.

Perhitungan :

$$\%\ SiO_2 + \text{bagian tak larut} = \frac{\text{berat endapan - berat blanko}}{\text{berat sampel}} \text{ x } 100\%$$

d. *Penentuan Fe dan Al Oksida (R_2O_3) dari gypsum*

Filtrat dari penetapan SiO_2 dipanaskan dan ditambah beberapa tetes indikator metil merah. Ditambahkan NH_4OH 1:1 setetes demi setetes sambil diaduk sampai terbentuk endapan coklat (larutan berubah menjadi kuning). Endapan disaring dengan kertas saring berpori medium dan endapan dicuci dengan larutan NH_4NO_3 panas. Filtrat digunakan untuk penentuan CaO. Endapan dimasukkan ke dalam krus platina, dikeringkan dan bakar perlahan-lahan. Dipijarkan pada suhu 1000°C selama 30 menit sampai berat konstan, kemudian didinginkan dalam desikator dan ditimbang. Dilakukan penetapan yang sama untuk blanko.

Perhitungan :

$$\% \ R_2O_3 = \frac{\text{berat endapan - berat blanko}}{\text{berat sampel}} \times 100\%$$

e. *Penentuan CaO*

Fitrat dari penentapan R_2O_3 dipanaskan sampai mendidih dan ditambahkan ammonium oksalat 5% sebanyak 30 mL. kemudian ditambah HCl sampai jernih. Diteteskan NH_4OH sampai larutan menjadi basa dan bewarna kuning, dibiarkan selama 60 menit di atas penangas, disaring dengan kertas saring berpori halus dan dicuci endapan dengan air suling. Kertas saring yang berisi endapan dipindahkan ke dalam gelas piala, dan ditambah dengan H_2SO_4 1:6.Kertas saring dihancurkan dan dipanaskan sampai terlarut semua. Diletakkan di atas magnetik stirrer dan diaduk, larutan dipanaskan kemudian dititrasi selagi masih panas dengan larutan $KMnO_4$. Apabila warna larutan berubah menjadi merah muda (pink) berarti titik akhir titrasi telah tercapai, dicatat pemakaian. Dilakukan penetapan yang sama untuk blanko.

$$\% \ CaO = \frac{\text{volume } KMnO_4 \text{ x N } KMnO_4 \text{ x BS CaO}}{\text{berat sampel}} \times 100\%$$

f. Penentuan MgO

Filtrat dari CaO ditambahkan air sampai volumenya 600 mL, didinginkan dan ditambahkan 10 mL NH_4OH dan 5 gram $(NaNH_4)_2HPO_4$, segera diaduk sampai terbentuk endapan. Endapan dibiarkan selama satu malam. Endapan disaring dengan kertas saring berpori halus dan dicuci dengan larutan NH_4NO_3. Endapan dimasukkan ke dalam krus platina, dipijarkan dalam *furnace* pada suhu 1000°C selama 2 jam sampai berat konstan. Didinginkan dalam desikator dan ditimbang. Dilakukan penetapan yang sama untuk blanko.

Perhitungan :

$$\% \ MgO = \frac{\text{berat endapan x } 0.36207}{\text{berat sampel}} \times 100\%$$

Dimana : $0{,}36207 = \frac{\text{BM MgO}}{\text{BM } Mg_2P_2O_7}$

g. Penentuan SO_3

Sebanyak 0.5 gram sampel dimasukkan ke dalam gelas piala 400 mL, ditambahkan dengan 50 mL HCl 1:5. Dididihkan dan ditambahkan 100 mL air suling panas dan dilanjutkan pemanasan selama 15 menit. Disaring dengan kertas saring berpori medium ke dalam gelas piala 600 mL dan dicuci endapan dengan air suling panas. Filtrat diencerkan sampai volume 400-500 mL dan ditambah dengan 1-2 tetes indikator metil merah. Filtrat dididihkan dan ditambah dengan 20 mL larutan $BaCl_2$ 10% panas, dilanjutkan pemanasan 10-15 menit untuk pembentukan endapan. Disaring dengan kertas saring berpori halus, dicuci endapan dengan 125-150 mL air suling panas sampai bebas klor. Endapan beserta kertas saring dimasukkan ke dalam krus platina. Kemudian dipijarkan dalam *furnace* pada suhu 800°C selama 20 menit. Didinginkan dalam desikator dan ditimbang beratnya. Dilakukan penetapan yang sama untuk blanko.

Perhitungan :

$$\% \ SO_3 = \frac{\text{berat endapan x } 0.3429}{\text{berat sampel}} \times 100\%$$

Dimana : $0.3429 = \frac{\text{BM } SO_3}{\text{BM } BaSO_4}$

h. Penentuan P_2O_5 Total

Sampel sebanyak 5 gram dimasukkan ke dalam gelas piala 250 mL, dibasahi dengan sedikit akuadest lalu ditambahkan 15 mL $HClO_4$ p.a dan 9 mL HNO_3 p.a, dipanaskan di atas penangas selama 5 menit. Didinginkan

dan dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL, diencerkan dan dikocok, disaring dengan kertas saring medium. Filtrat dipipet 25 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, ditambahkan 25 mL akuadest dan 5 mL pereaksi campuran. Ditambahkan akuadest sampai volume 100 mL dan dikocok, kemudian dibiarkan 10 menit. Larutan baku dipipet sebanyak 5 mL, dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, ditambahkan 25 mL akuadest dan 5 mL pereaksi campuran. Ditambah akuadest sampai tanda batas, dikocok homogen dan dibiarkan 10 menit dan diukur absorban pada panjang gelombang 440 µm.

Perhitungan :

$$\% P_2O_5 \text{ Total} = \frac{\frac{\text{absorban contoh}}{\text{absorban larutan baku}} \times B \times F}{W} \times 100$$

Dimana :

B = Larutan baku P_2O_5 (1 mL = 0,5 mg P_2O_5)

F = Faktor Pengenceran

W = Berat contoh

i. Penentuan P_2O_5 Terlarut

Sampel sebanyak 5 gram dimasukkan ke dalam lumpang porselen, dibasahi dengan sedikit air lalu digerus dan dibiarkan mengendap. Cairan dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL, pekerjaan ini diulangi sampai semua contoh masuk ke dalam labu, kemudian diencerkan sampai volume 200 mL dan dibiarkan selama 2 jam sambil diaduk setiap 10-15 menit. Akuadest ditambahkan sampai 250 mL, disaring dengan kertas saring berpori medium. Filtrat dipipet sebanyak 50 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Selanjutnya dikerjakan sama dengan P_2O_5 total.

Perhitungan :

$$\% P_2O_5 \text{ Telarut} = \frac{\frac{\text{absorban contoh}}{\text{absorban larutan baku}} \times B \times F}{W} \times 100$$

2.2.2 Pengujian komposisi kimia gypsum yang ditambahkan klinker

Semen uji dibuat dengan mencampurkan 200 gram gipsum dengan 4800 gram klinker.

a. Penentuan komposisi kimia semen dengan X-ray

Semen yang telah ditambahkan gypsum dibentuk menjadi tablet dengan alat *X-ray*, komposisi kimia yang diuji adalah SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO dan MgO.

b. Penentuan hilang pijar (Lost on Ignition) dari semen

Dimasukkan 1 gram sampel ke dalam cawan porselen, kemudian dimasukkan ke dalam *furnace* selama 1 jam, didinginkan dan ditimbang.

Perhitungan :

$$\% \text{ LOI} = \frac{\text{berat C.k - berat C.s}}{\text{berat sampel}} \times 100\%$$

Dimana : C.k = berat cawan platina kosong (g)

C.s = berat cawan platina ditambah sampel setelah *furnace* (g)

c. Penentuan bagian tak larut (BTL) semen

Sampel sebanyak 1 gram ditambahkan HCl 1:1 10 mL dan 20 mL air suling, diaduk. Larutan dipanaskan sampai hampir mendidih, disaring dan dicuci dengan air suling panas. NaOH 1% dimasukkan ke dalam gelas piala lain sebanyak 100 mL. Kertas saring yang berisi endapan dimasukkan ke dalam gelas piala dan dihancurkan. Larutan tersebut dipanaskan kembali, ditambahkan indikator metil merah dan ditambahkan HCl 1:1 sampai bewarna merah muda. Larutan disaring dengan kertas saring dan dicuci dengan NH_4NO_3 panas. Kertas saring tersebut dimasukkan ke dalam cawan platina dan dimasukkan ke dalam *furnace* selama 1 jam, dibiarkan sampai dingin dan ditimbang.

Perhitungan :

$$\% \text{ BTL} = \frac{\text{berat C.s - berat C.k}}{\text{berat sampel}} \times 100\%$$

Dimana : C.k = berat cawan platina kosong (g)

C.s = berat cawan platina ditambah sampel setelah *furnace* (g)

2.2.3 Pengujian Setting Time Semen

Air dimasukkan ke dalam mangkuk dan ditambahkan semen dengan variasi komposisi gypsum 1-5%, ditunggu selama 30 detik agar air campuran terserap. Mesin pengaduk dijalankan dan dicampur pada kecepatan rendah (140±5) putaran per menit selama 30 detik. Dihentikan pengaduk selama 15 detik. Dijalankan mesin pengaduk pada

kecepatan sedang (285±10) putaran per menit dan campurlah selama 1 menit. Pasta segera dibentuk menjadi bola, kemudian bola pasta ditekan ke dalam lubang yang besar dari cincin vicat. Penetapan konsistensi dilakukan menggunakan alat vicat. Konsistensi normal pasta tercapai apabila batang peluncur menembus sampai batas (10±1) mm. Penetapan waktu pengikatan dilakukan menggunakan alat otomatis. Benda uji dibiarkan dalam ruang lembab selama 30 menit setelah pencetakan, kemudian lakukan penetrasi dengan jarum diameter 1 mm dan setiap 15 menit berikutnya sampai mencapai penetrasi pada 25 mm atau kurang. Waktu pengikatan awal adalah waktu dimana penetrasi diperoleh 25 mm, sedangkan waktu pengikatan akhir adalah ketika jarum tidak tampak terbenam pada pasta.

2.2.3 Pengujian Kuat Tekan Semen

a. Pembuatan mortar

450 gr semen uji dimasukkan kedalam mixer, ditambahkan 220 mL air dan 1350 pasir BS EN-196. Selanjutnya tekan tombol *start automatic*, sehingga bahan tersebut tercampur membentuk adonan mortar. Kemudian isi kan adonan mortar kedalam *mould* kira-kira setengah isi *mould.* Ratakan isi mortar di dalam *mould*. Kemudian ditutup dan ditekan tombol start, dibiarkan kira-kira 5 menit. diisi lagi mortar ke dalam *mould* tadi hingga terisi penuh dan diratakan. Tutup lagi dan tekan tombol *start*. Setelah itu dibersihkan permukaan yang berlebih dan ditutup dengan kaca dan disimpan diruang lembab. Disiapkan untuk uji 3, 7 dan 28 hari.

b. Pengukuran nilai kuat tekan semen

Setelah mortar berumur 3, 7 dan 28 hari, maka kuat tekan mortar diuji dengan alat uji *Compressive Strength*. Sebelum dilakukan pengujian, permukaan benda uji dibersihkan terlebih dahulu. Kemudian mortar uji diletakkan pada alat dengan posisi yang tepat, kemudian dicatat nilai kuat tekan pada alat.

III. Hasil dan Diskusi

3.1 Komposisi kimia gypsum

Pengujian komposisi kimia dilakukan pada gypsum alam, gypsum granular dan gypsum purified. Hasil pengujian tertera pada Tabel 1

Tabel 1. Hasil pengujian komposisi kimia gypsum

Parameter	Konsentrasi (%)		
	G. Alam	G. Granular	G. *Purified*
Kadar air permukaan	0,05	0,29	14,01
Kadar air kristal	19,04	18,66	17,13
SiO_2 + BTL	0,51	3,57	0,86
R_2O_3	0,00	0,56	0,48
CaO	32,41	31,75	27,89
MgO	1,18	0,04	0,12
SO_3	44,37	44,20	38,08
P_2O_5 total	Ttd	0,15	0,13
P_2O_5 terlarut	Ttd	0,05048	0,04353
Purity	91,02	89,43	95,16

Berdasarkan parameter yang dianalisis secara umum diperoleh nilai kadar air kristal, CaO dan SO_3 untuk gypsum alam lebih besar yaitu 32.41%, 2.34% dan 44.37%. Kadar P_2O_5 total dan P_2O_5 terlarut tidak terdeteksi pada gypsum alam, karena kandungan P_2O_5 pada gypsum alam sangat kecil. Kadar P_2O_5 total dan P_2O_5 terlarut pada gypsum granular lebih besar dibanding gypsum *purified*. Kemurnian yang paling tinggi ditemukan pada jenis gypsum purified yaitu 95,16%. Kadar P_2O_5 total dan terlarut serta kemurnian gypsum berpengaruh pada kualitas semen terutama pada *setting time* semen. Namun kualitas gypsum yang diharapkan dalam proses pembuatan semen adalah yang dapat memberikan kuat tekan yang tinggi serta waktu pengikatan yang panjang sesuai dengan kebutuhan. Hal ini sesuai dengan standar SNI untuk penggunaan gypsum yaitu 3% dari berat semen.

Kadar air kristal akan mempengaruhi kualitas semen karena bahan semen yang mengandung air akan menyebabkan rongga pada bagian dalam mortar, dan kadar air bisa menyebabkan mortar mengalami pengembangan (*expansi*) sehingga mortar menjadi retak dan hancur. Kadar CaO dan SO_3 akan mempengaruhi *setting time* semen, jika semakin banyak kadar CaO dan SO_3 di dalam gypsum maka akan mengurangi

kemampuan $CaSO_4.2H_2O$ dalam membungkus partikel klinker sehingga waktu pengikatan (*setting time*) semen menjadi semakin cepat.

3.2 Komposisi kimia gypsum yang telah dicampur dengan klinker

Penambahan masing-masing jenis gypsum ke dalam klinker memberikan pengaruh yang kecil terhadap perubahan komposisi kimia semen. Senyawa CaO dan SiO_2 adalah kandungan terbesar yang terdapat dalam semen, kedua senyawa ini berpegaruh terhadap proses pengerasan semen.

Kadar SiO_2 terbesar ditemukan pada semen dengan penambahan gypsum *purified* dengan persentase 21,03%, dan kadar Al_2O_3 terbesar ditemukan pada semen dengan penambahan gypsum alam dengan persentase 5,76%. Sedangkan kadar Fe_2O_3, CaO dan MgO terbesar ditemukan pada semen dengan penambahan gypsum granular dengan persentase 3,24%, 65,75% dan 0,96%. Kadar SO_3 dalam semen dengan penambahan gypsum *purified* adalah 1,51% sedangkan dalam semen dengan penambahan gypsum alam dan granular memiliki persentase yang sama yaitu 1,76%.

Parameter	Konsentrasi (%)				
	SNI	klinker	Gypsum Alam	Gypsum Granular	Gypsum *Purified*
SiO_2	17 – 25	21,66	21,01	20,98	21,03
Al_2O_3	3 – 8	5,77	5,76	5,72	5,74
Fe_2O_3	0,5 – 6,0	3,56	3,31	3,34	3,32
CaO	60 – 67	66,58	65,07	65,75	64,99
MgO	Maks 6,0	0,92	0,95	0,96	0,93
SO_3	Maks 3.5	0,43	1,76	1,76	1,51
LOI	Maks 5,0	0,49	1,650	1,035	2,000
BTL	Maks 3,0	0,13	0,135	0,230	0,230

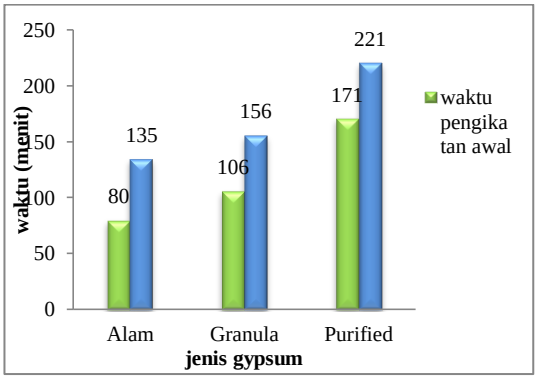
Komposisi kimia semen yang sangat berpengaruh terhadap waktu pengikatan (*setting time*) adalah SO_3 dan P_2O_5. Semakin besar kandungan SO_3 dalam semen yang ditambahkan gypsum akan menyebabkan waktu pengikatan semen berkurang, sedangkan semakin besar kandungan P_2O_5 dalam semen yang ditambahkan gypsum akan menyebabkan waktu pengikatan semen bertambah. Namun menurut SNI batas kadar SO_3 yang diperoleh masih dalam batas standar, dimana batas maksimum SO_3 yang diperbolehkan adalah 3,5%.

Kadar MgO juga berpengaruh terhadap kualitas semen. Kadar MgO yang diperoleh pada semen dengan penambahan gypsum alam, *purified* dan granular adalah 0,95, 0,93 dan 0,96%. Apabila kadar MgO kurang dari 2% maka MgO akan berikatan dengan senyawa klinker. Namun apabila lebih dari 2% maka akan terbentuk MgO bebas yang akan berikatan dengan air membentuk $Mg(OH)_2$. Dengan terbentuknya $Mg(OH)_2$ akan menimbulkan keretakan pada konstruksi semen. Kadar SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO dan SO_3 dari gypsum alam, gypsum granular dan gypsum *purified* yang diperoleh dari hasil penelitian masih dalam batas yang diizinkan dalam SNI 2045-2015.

Hilang pijar (*loss on ignition)* adalah jumlah senyawa yang hilang selama pemijaran di dalam kilen. Nilai hilang pijar paling tinggi ditemukan pada semen dengan penambahan gypsum *purified* yaitu sebesar 2%, hal ini menunjukkan bahwa terdapat 2% zat organik dan zat anorganik dalam 1 gram sampel semen. Nilai ini telah memenuhi syarat, karena berdasarkan standar SNI 2049-2015 nilai maksimum hilang pijar yang terdapat pada semen adalah 5%.

Bagian tak larut (BTL) yang diperoleh dari hasil analisis semen dengan penambahan gypsum *purified* dan gypsum granular tidak berbeda secara signifikan yaitu 0,230% dan 0,230%, kecuali pada penambahan gypsum alam yakni 0,135. Nilai ini telah memenuhi syarat, karena berdasarkan standar SNI 2045-2015 nilai maksimum bagian tak larut yang terdapat pada semen adalah 3%.

3.3 Pengaruh penggunaan gypsum terhadap waktu pengikatan (setting time)

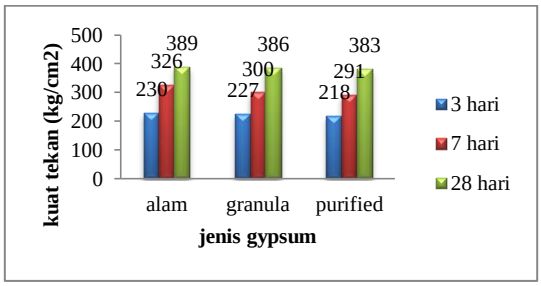


waktu pengikatan (*setting time*) yang paling lama ditunjukkan oleh semen yang ditambahkan dengan gypsum *purified*, dengan nilai waktu pengikatan awal 171 menit dan waktu pengikatan akhir 221 menit. Sedangkan waktu pengikatan yang paling cepat ditujukkan oleh semen dengan penambahan gypsum alam dengan nilai waktu pengikatan awal 80 menit dan waktu pengikatan akhir 135 menit.

Gypsum *purified* memiliki waktu pengikatan yang lebih lama disebabkan karena kadar CaO dan SO_3 pada semen dengan penambahan gypsum granular lebih sedikit, yaitu 64,99% dan 1,51%. Apabila kadar CaO dan SO_3 melebihi standar yang ditetapkan maka akan mempengaruhi fungsi $CaSO_4$ dalam membungkus partikel-partikel semen sehingga akan mudah berkontak dengan air yang menyebabkan waktu pengikatan menjadi pendek. Kadungan CaO menurut SNI 2045-2015 berkisar antara 60-67% dan kandungan SO_3 maksimal adalah 3,5%. Kesimpulannya semakin banyak $CaSO_4$ yang terbentuk, maka semakin panjang waktu pengikatannya.

Waktu pengikatan yang panjang diperlukan dalam pembuatan bangunan seperti cor lapangan dan bagunan bertingkat agar tidak terjadi retak dan sambungan dingin pada bangunan. Untuk ke-3 semen yang telah ditambahkan gypsum tersebut memiliki waktu pengikatan yang berbeda, namun masih dalam batas yang ditentukan oleh Standar Nasional Indonesia. Dimana berdasarkan standar SNI 2045-2015 batas waktu pengikatan awal minimum adalah 45 menit dan batas waktu pengikatan akhir maksimum adalah 375 menit. Cepat atau lamanya waktu pengikatan semen sangat tergantung pada penggunaannya di lapangan.

3.4 Pengaruh penggunaan gypsum terhadap kuat tekan semen



Penambahan gypsum tidak terlalu mempengaruhi kuat tekan semen. Nilai kuat tekan yang paling besar adalah pada semen dengan penambahan gypsum alam yaitu pada umur 3, 7 dan 28 hari adalah 230, 326 dan 389 kg/cm². Sedangkan nilai kuat tekan pada semen dengan penambahan gypsum granular adalah 227, 300 dan 386 kg/cm² dan gypsum *purified* adalah 218, 291 dan 383 kg/cm². Untuk membuktikan apakah gypsum alam, gypsum *purified* dan gypsum granular dapat digunakan dalam pembuatan semen tipe 1, dapat dilihat dari nilai kuat tekan mortar semen tipe 1 secara SNI 2045-2015, dimana pada umur 3, 7 dan 28 hari adalah 135, 215 dan 300 (kg/cm²). Jika dibandingkan dengan kualitas semen tipe 1 menurut SNI, maka ke-3 jenis gypsum tersebut memenuhi standar.

IV. Kesimpulan dan Saran

4.1 Kesimpulan

1. Kandungan SO_3 pada gypsum granular adalah 44,20% dan setelah dicampur dengan klinker kandungan SO_3 menjadi 1,76%. Kandungan CaO pada gypsum granular adalah 31,75% dan setelah dicampur dengan klinker kandungan CaO menjadi 65,75. Dibanding gypsum alam dan purified, kandungan SO_3 pada

gypsum granular lebih kecil yang menyebabkan waktu pengikatannya semakin lama. Semakin banyak kandungan CaO dan SO_3 pada gypsum yang ditambahkan pada semen, maka akan menurunkan fungsi $CaSO_4$ dan akan mempercepat proses pengikatan. Kandungan Komposisi kimia gypsum dan semen yang diuji telah memenuhi SNI 2045-2015.

2. Kandungan kimia yang memberikan pengaruh lebih besar terhadap kualitas semen terutama *setting time* dan kuat tekan semen adalah P_2O_5 total dan terlarut, semakin banyak kandungan P_2O_5 waktu pengikatannya menjadi semakin besar dan kuat tekannya semakin besar.
3. Semen yang ditambahkan gypsum *purified* memberikan waktu pengikatan yang lebih panjang yaitu waktu pengikatan awal 171 menit dan waktu pengikatan akhir 221 menit. Semen yang ditambahkan gypsum alam memberikan nilai kuat tekan pada umur 3, 7 dan 28 hari yang lebih besar yaitu 230, 326 dan 389 kg/cm^2.

4.2 Saran

1. Melakukan analisis untuk semen tipe lainnya.
2. Melakukan analisis permukaan mortar dengan SEM atau TEM.

Daftar Pustaka

1. Yoanita, G.; Mappiratu.; Prismawiryanti.: Kajian Sintesis Gipsum dari Batu Gamping Asal Sulawesi Tengah. *Jurnal Riset Kimia Kovalen*. Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Tadulako, Palu, 2016. Vol 2, No 1, 39-47.
2. Freddy, Zefania Iqnes, dkk. 2016. *Stabilisasi Tanah Gambut Menggunakan Campuran Gipsum Sintesis ($CaSO_4.2H_2O$) dan Garam Dapur (NaCl) Ditinjau dari Pengujian Triaksial UU*. e-Jurnal Matriks Teknik Sipil Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
3. Bagus, P.: Pengembangan Sistem Pengolahan Batu Kapur/Gamping (CaO) Menjadi Gipsum sintesis ($CaSO_4.2H_2O$) dengan Reaksi Penggaraman. *Kerjasama: Laboratorium Growt Center Kopertis Wilayah VI dengan Bappeda Tingkat I Jawa Tengah*. 1997.
4. Kriswarini, R.; Anggraini, D.; Djamaludin, A.: Validasi Metoda XRF (X-Ray Fluprescence) untuk Analisis Unsur Mg, Mn dan Fe dalam Paduan Aluminium. *Seminar Nasional VI SDM Teknologi Nuklir*. Fakultas Saintek UIN SUKA. 2010, 273-277.
5. Putra, F. A.; Sugiarso, R. D.: Perbandingan Metode Analisis Permanganometri dan Serimetri dalam Penentuan Kadar Besi(II). *Jurnal Sains dan Seni ITS*. Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, ITS, 2016. Vol 5, No 1, 2337-3520.
6. Zak, P.; Ashour, T.; Korjenic, A.; Wu, W.: The Influence of Natural Reinforcement Fibers, Gipsum and Cement on Compressive Strenght of Earth Bricks Materials. *Journal Construction and Building Materials, Elsevier*.2016,179-188

ISOLASI, KARAKTERISASI SENYAWA METABOLIT SEKUNDER DARI FRAKSI ETIL ASETAT DAUN TUMBUHAN PACAR CINA (*Aglaia odorata*)

Mai Efdi*, Adlis Santoni, Atik Sofia Wati

Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

**E-mail: maiefdi@yahoo.com*
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Plant Pacar Cina (Aglaia odorata) is a medicinal plant that contains a variety of secondary metabolites. To obtain compounds of plant secondary metabolites can be done with isolation process. Ethyl acetate fraction of pacar cina leave had been carried out by chromatographic column. The results of the separation column chromatography were continued by preparative thin layer chromatography, to obtain a pure compound. Isolated compound was tested TLC test to prove the purity of the compound that provides a blue stain which had reacted with ammonia reagent that is characteristic of coumarin compound. The UV spectrum showed a double bond in the isolated compound is in λ 204.80 nm, 224.80 nm, 286,80 nm, 331 nm and the IR spectrum showed the functional groups OH stretching absorption at 3421.40 cm-1, aliphatic CH stretching at 2929.67 cm-1, C = O stretching at 1725.10 cm-1, C = C stretching at 1634.32 cm-1, and CO stretching at 1252.12 cm-1.

Keywords: *Aglaia odorata*, coumarin, UV, IR

I. Pendahuluan

Pacar cina (*Aglaia odorata*) merupakan tumbuhan obat yang berkhasiat untuk perut kembung, batuk, bisul[1], diare, dan obat sakit jantung[2]. Berdasarkan penelitian sebelumnya tumbuhan pacar cina memiliki banyak senyawa metabolit sekunder untuk bioaktivitas seperti insektisida[3], sitotoksik[4], antibakteri[5], antiinflamasi[6], antileukimia[7], dan antikanker[8]. Adapun senyawa metabolit sekunder yang terkandung dalam tumbuhan tersebut diantaranya minyak atsiri, alkaloid, flavonoid, saponin[9], fenolik, kumarin, terpenoid, dan steroid[10].

Dari penelitian terdahulu telah dilakukan penelitian aktivitas toksisitas dari ekstrak tumbuhan tersebut dengan metode BSLT. Hasilnya menunjukkan aktivitas yang signifikan dengan nilai LC_{50} sebesar 204,17 mg/L. berdasarkan hal tersebut perlu dilakukan isolasi salah satu senyawa metabolit sekunder dari fraksi etil asetat daun pacar cina, dimana fraksi tersebut diperoleh dari peneliti sebelumnya[11]. Penelitian ini bertujuan untuk mengisolasi dan mengkarakterisasi senyawa metabolit sekunder dari fraksi etil asetat daun pacar cina.

II. Metode Penelitian

2.1 Bahan dan Alat

Sampel yang digunakan adalah fraksi etil asetat daun pacar cina.

Bahan yang digunakan, yaitu: pelarut teknis yang telah didistilasi (heksana, etil asetat, dan metanol), fasa diam pada kromatografi kolom berupa silika gel, plat kromatografi lapis tipis (KLT), kertas saring, alumunium foil, H_2SO_4 10%, dan NH_4OH.

Alat yang digunakan adalah kromatografi kolom, botol vial, neraca analitik, pipa kapiler, lampu UV, spektroskopi UV-Vis series 1700, spektroskopi FTIR Perkin Elmer 1600 series, dan alat gelas-gelas lainnya.

2.2 Prosedur Penelitian

2.2.1 Persiapan Sampel Untuk Kromatografi Kolom

Berat fraksi etil asetat daun pacar cina yang diperoleh sebanyak 5,86 g dari fraksi 2,3,4,5,8, dan 9 hasil penelitian Miftahul Khairiah di tahun 2016 (Lampiran 1). Kemudian dimasukkan ke dalam lumpang dan digerus secara perlahan. Selama digerus, tambahkan sedikit demi sedikit silika gel ke dalam lumpang sampai perbandingan fraksi : silika gel (1:1). Campuran fraksi dan silika gel terus digerus sampai berbentuk bubuk yang homogen.

2.2.2 Kromatografi Kolom

Sampel yang telah di preadsorbsi dimasukkan ke dalam kolom secara perlahan. Metoda yang digunakan pada kromatografi kolom adalah sistem eluen SGP (*Step Gradient Polarity*) dimulai dari pelarut yang non polar hingga polar. Pelarut yang digunakan adalah dimulai dari n-heksana, dan etil asetat. Hasil elusi dari kolom ditampung dengan vial yang kemudian di KLT kembali untuk mengetahui pola

pemisahan nodanya. Noda dan nilai Rf yang sama dari hasil elusi digabung sehingga didapatkan beberapa fraksi. Fraksi yang diperoleh 1-15. Dari fraksi tersebut dilakukan pemurnian lanjut terhadap fraksi dua dengan cara kromatografi lapis tipis preparatif.

2.2.3 Kromatografi Lapis Tipis Preparatif

Fraksi dua ditotolkan pada plat KLT lalu dielusi menggunakan eluen heksan dan etil asetat dengan perbandingan 9:1 kemudian dilihat noda pada lampu UV λ 254 nm dan 365 nm, ditandai noda yang akan dikikis. Hasil kikisan dilarutkan dengan etil asetat dan disaring sehingga didapatkan filtrat dari fraksi tersebut.

2.2.4 Uji Kemurnian dan Karakterisasi

1. Uji Kromatografi Lapis Tipis

Senyawa hasil isolasi dilarutkan dengan pelarut yang sesuai dan ditotolkan pada plat KLT dan dielusi dengan beberapa perbandingan eluen. Hasil elusi dilihat dengan menggunakan pengungkap noda lampu UV λ 254 nm dan λ 365 nm. Untuk senyawa murni akan memberikan bercak noda tunggal meskipun digunakan eluen dengan kepolaran yang berbeda.

2. Identifikasi Golongan Senyawa

Identifikasi golongan senyawa dilakukan sebagai uji lanjutan untuk mengetahui golongan senyawa yang diisolasi. Uji golongan senyawa dilakukan dengan kromatografi lapis tipis (KLT) dengan menggunakan lampu UV λ 254 nm dan λ 365 nm, dan NH_4OH sebagai pengungkap noda.

3. Spektrosopi UV-Vis dan FTIR

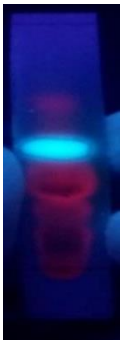
Senyawa hasil isolasi dikarakterisasi dengan spektroskopi UV-Vis dan FTIR dimana masing-masing spektrum yang didapatkan dianalisa sehingga didapatkan informasi golongan dan struktur senyawa

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pemisahan dengan Kromatografi Kolom

Proses kromatografi kolom menggunakan sistem elusi gradient (SGP) dengan pelarut n-heksan dan etil asetat. Hasil kromatografi kolom diperoleh sebanyak 221 eluat kemudian dimonitor dengan KLT dan digabungkan berdasarkan pola dan Rf noda yang sama, sehingga diperoleh 15 fraksi.

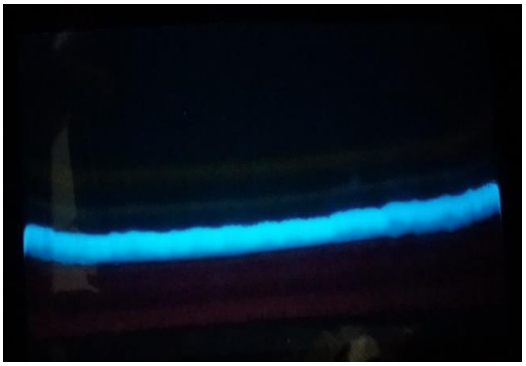
Dari 15 fraksi yang didapatkan, fraksi yang diambil untuk selanjutnya dimurnikan adalah fraksi 2 (vial 18-22) dengan berat 0,1165 g. Fraksi ini diambil karena terdapat noda berfluorisensi biru di UV λ 365 nm pada plat KLT. Namun noda yang terbentuk belum tunggal, maka dilakukan pemisahan lanjut dengan kromatografi lapis tipis preparatif terhadap fraksi 2.



Gambar 1. Kromatogram fraksi dua di bawah lampu UV λ 365 nm.

3.2 Kromatografi Lapis Tipis Preparatif

Fraksi 2 dimurnikan dengan teknik kromatografi lapis tipis preparatif dengan eluen n-heksan : etil asetat (9:1), noda yang diambil adalah noda berflouresensi biru menggunakan lampu UV λ 365 nm (Gambar 4.2), sehingga diperoleh senyawa murni yang berfouresensi biru dengan bentuk padatan sebanyak 6,8 mg.



Gambar 2. Kromatogram fraksi dua di bawah lampu UV λ 365 nm pada KLT preparatif.

3.3 Uji Kemurnian dan Karakterisasi Senyawa Uji Kromatografi Lapis Tipis dan Penampak Noda

Senyawa hasil isolasi yang telah dimurnikan berbentuk padatan. Kemudian diuji kemurniannya dengan KLT menggunakan berbagai perbandingan eluen. Hasil uji kemurnian senyawa hasil isolasi dengan KLT dapat dilihat pada Tabel 1 dan uji penampak noda pada Tabel 2.

Tabel 1. Hasil monitor senyawa hasil isolasi pada plat KLT.

Perbandingan eluen				Rf	Noda
Heksan	EtOAc	Aseton	DCM		
9	1	0	0	0,28	1
9,5	0	0,5	0	0,1	1
9	0	0	1	0,05	1

Tabel 2. Hasil pengujian senyawa dengan penampak noda

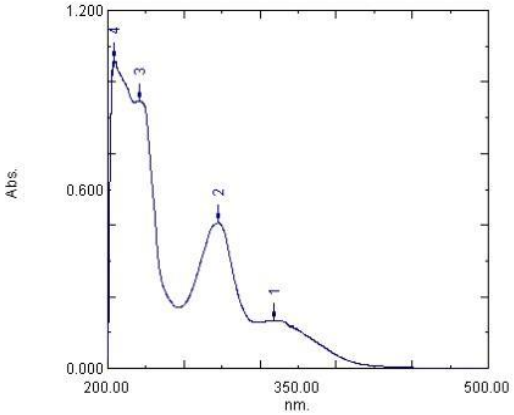
Penampak noda	Hasil noda	Warna
Lampu UV λ 254 nm	1 noda	Tidak bewarna
Lampu UV λ 365 nm	1 noda	Biru
NH_4OH	1 noda	Biru

Pada penambahan pereaksi NH_4OH yang dioleskan pada plat KLT, menunjukkan warna biru. Hal ini mengindikasikan bahwa senyawa tersebut merupakan senyawa kumarin[12].

Gambar 3. Kromatogram senyawa hasil isolasi setelah penambahan NH_4OH.

3.4 Spektroskopi UV

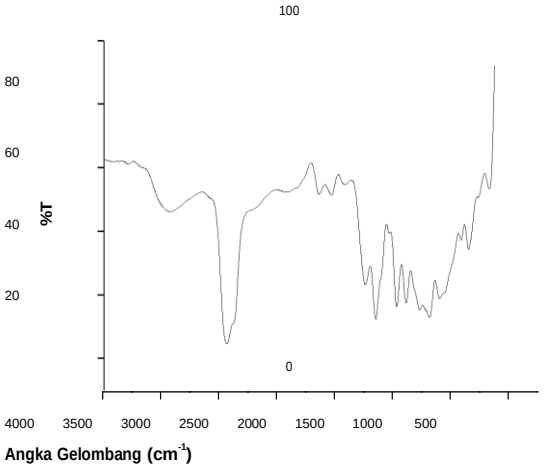
Spektrum UV senyawa hasil isolasi memiliki puncak serapan pada panjang gelombang 331 nm (1), 286,80 nm (2), 224,80 nm (3), 204,80 nm (4) yang dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Spektrum UV hasil senyawa isolasi

Spektrum UV diatas menunjukkan adanya serapan maksimum pada λmax = 204,80 nm. Berdasarkan pita serapan maksimum tersebut mengindikasikan adanya ikatan rangkap berkonjugasi yang menyerap cahaya pada λ > 200 nm yang menandakan adanya eksitasi elektron dari π ke π * yang merupakan kromofor yang khas untuk sistem ikatan rangkap berkonjugasi (-C=C-C=C-) atau pada cincin aromatik. Selanjutnya juga terdapat kromofor yang memberikan transisi dari n ke π* dengan adanya pita serapan pada λ > 300 nm yang menunjukkan adanya sistem heteroatom dengan suatu ikatan rangkap terkonjugasi (-C=C-C=O-) atau pada cincin piron. Spektrum ini memperkuat senyawa hasil isolasi merupakan senyawa kumarin.

3.5 Spektrum IR



Gambar 5. Spektrum IR hasil senyawa isolasi

Spektrum IR tersebut menunjukkan pita serapan yang melebar pada bilangan gelombang 3421,40 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya gugus O-H, pita serapan pada bilangan gelombang 2929,67 cm^{-1} mengindikasikan adanya serapan dari C-H alifatik, pita serapan pada bilangan gelombang 1725,10 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya serapan dari C=O, pita serapan pada bilangan gelombang 1634,32 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya serapan dari C=C, dan pita serapan pada bilangan gelombang 1252,12 cm^{-1} mengidentifikasikan adanya gugus C-O.

Berdasarkan data spektrum UV dan spektrum IR maka dapat diusulkan senyawa hasil isolasi memiliki kerangka struktur kumarin sederhana yang terdapat gugus hidroksil yang posisinya belum diketahui.

IV. Kesimpulan dan Saran

4.1 Kesimpulan

Senyawa hasil isolasi diperoleh dari fraksi etil asetat daun pacar cina (*Aglaia odorata*) berupa senyawa golongan kumarin berbentuk padatan. Hal ini dibuktikan dengan uji kualitatif menggunakan pereaksi NH_4OH. Hasilnya menunjukkan noda tunggal berwarna biru dengan penambahan pereaksi NH_4OH. Dari data spektrum UV menunjukkan adanya

ikatan rangkap pada senyawa hasil isolasi yaitu pada λ 204,80 nm, 224,80 nm, 286,80 nm, dan 331,00 nm dan berdasarkan spektrum IR menunjukkan adanya serapan gugus fungsi OH *stretching* pada 3421,40 cm^{-1},C-H alifatik *stretching* pada 2929,67 cm^{-1}, C=O *stretching* pada 1725,10 cm^{-1}, C=C *stretching* pada 1634,32 cm^{-1}, dan C-O *stretching* pada 1252,12 cm^{-1}.

4.2 Saran

1. Melakukan karakterisasi lebih lanjut yaitu ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, dan GC-MS pada senyawa hasil isolasi agar diperoleh informasi struktur molekul senyawa tersebut.
2. Melakukan isolasi senyawa metabolit sekunder yang lain dari tumbuhan ini.

Daftar Pustaka

1. Proksch, P.; Edrada, R.A.; Ebel, R.; Bonhnenstengel, F.I.; Nugroho, B. W.: Chemistry and biological activity of rocaglamide derrivatives and related compounds in *Aglaia* species (Melieaceae). *Journal Phytochemistry* 2001, 5, (9), 923-938.
2. Sudarmo, S.: *Pestisida Nabati*. Kanisius. Yogyakarta. 2005.
3. Janprasert, J.; Satasook, C.; Sukumalanand, P.; Champagne, D.E.; Isman, M. B.; Wiriyachitra, P.; Neil Towers, G. H.: Rocaglamide, a natural benzofuran insecticide from *Aglaia odorata*. *Phytochemistry* 1993, 1, 32, 67-69.
4. Dong-Xiao, Wang.; Shu-Min, Yang.: Chemical constituents from the leaves of *Aglaia odorata*. *Z. Naturforsch* 2013, 68, 82-86.
5. Liandi, A.R.: Isolasi, karakterisasi dan potensi antibakteri senyawa metabolit sekunder dari fraksi etil asetat daun tanaman pacar cina (*Aglaia odorata*), *Skripsi*, FMIPA, Universitas Andalas, Padang, 2015.
6. Yodsaoue, O.; Sonprasit, J.; Karalai, C.; Ponglimanont, C.; Tewtrakul, S.; Chantrapromma, S.: Diterpenoids and triterpenoids with potential anti-inflammatory activity from the leaves of *Aglaia odorata*. *Phytochemistry* 2012, 76, 83-91.
7. Hayashi, N.; Lee, K.-H.; Hall, I.H.; McPhail, A.T.; Huang, H.-C.: Structure and stereochemistry of (-)-odorinol, an antileukemic diamide from *Aglaia odorata*. *Phytochemistry* 1982, 21, 2371–2373.
8. Inada, A.; Nishino, H.; Kuchide, M.; Takayasu, J.; Mukainaka, T.; Nobukuni, Y.; Okuda, M.; Tokuda, H.: Cancer chemopreventive activity of odorine and odorinol from *Aglaia odorata*. *Biol. Pharm. Bull*. 2001, 24, 1282–1285.
9. Syamsul, E. S.; Lestari, Dwi.; Heldyana, Siti, : Potensi ekstrak air daun pacar cina (*Aglaia odorata*) sebagai biolarvasida terhadap larva *Aedes aegypti*. *Prosiding Seminar Nasional Kimia*, Samarinda, 2013.
10. Khairah, M.: Profil aktivitas antioksidan dengan metode dpph dan total fenolik dari ekstrak daun pacar cina. *Skripsi*, FMIPA, Universitas Andalas, Padang, 2016.
11. Liu, S., Wang, H., Zuo, W., Zhao, Y., Li, X., Mei, W., Two new rocaglamide derivatives from twigs of *Aglaia odorata*var. *Microphyllina, Phytochemistry Letters*, 2013, 6: 5-8.
12. Murray, R.D.H.; Mendez, J.; Brown, S.A.: *The Natural Coumarins*. Interscience Publication. New York. 1982.

MEMPELAJARI CARA PENENTUAN AKTIVITAS ANTIOKSIDAN FLAVONOID DAN KAEMPFEROL TERSUBSTITUSI GUGUS PENARIK ELEKTRON DAN GUGUS PENDONOR ELEKTRON BERDASARKAN METODE SEMIEMPIRIS *AUSTIN MODEL 1* (AM1)

Imelda, Azuxetullatif*, Emdeniz

Laboratorium Komputasi, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

**E-mail: azuxetullatif@gmail.com*
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Measurement of flavonoid activity from antioxidant has been studied, it is based on average of the bond dissociation enthalphy (BDE), single electron transfer-proton transfer (SET-PT), proton affinity (PA), and electron transfer enthalphy (ETE). These study used AM1 semi-empiric methods. The result showed that the antioxidant activity of flavonoid could be determine by simple and double linear of regression equation such as
$y = 41{,}897 + 0{,}002\ BDE_{rt} + 0{,}355\ SET\text{-}PT_{rt} - 0{,}338\ PA_{rt}$
$y = 41{,}077 + 0{,}018\ SET\text{-}PT_{rt} + 0{,}340\ ETE_{rt}$
$y = 41{,}301 + 0{,}342\ ETE_{rt}$
The value of R^2 are 0,923; 0,923; and 0,916. Respectivety these equation are used to determine the antioxidant activity of kaempferol which are substituted with withdrawing electron group (Cl, F, CN, NO and NO_2) and donor electron group ($NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, and OCH_3) on C5′ and C6′. Substituted group for those withdrawing and donor electron on C5′ increased the antioxidant activity, except for CH_3, NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, and OCH_3, decreased the antioxidant activity. Meanwhile antioxidant activity is increased by adding withdrawing electron and donor electron group C6′, and decreased by present of Cl, F, NH_2, and $N(CH_3)_2$ group of C6′

Keywords: Flavonoid, Kaempferol, Semi-empirical AM1, QSAR

I. Pendahuluan

Flavonoid merupakan senyawa fenolik yang banyak terdapat pada jaringan tanaman. Senyawa ini salah satu kelompok senyawa metabolit sekunder yang paling banyak ditemukan di dalam jaringan tanaman. Flavonoid terdiri atas antosianidin, flavonol, flavon, flavanol, flavanon, dan isofalvon[1]. Salah satu senyawa kelompok flavonol adalah kaempferol. Kaempferol adalah produk tumbuhan alami yang banyak terdapat pada sayuran, buah-buahan, anggur, kopi, obatan herbal dan lain-lainnya[2]. Penelitian sebelumnya telah menunjukkan bahwa senyawa ini dapat mencegah dan mengobati kanker[3], arteriosklerosis, gangguan kardivaskular, dan juga berfungsi sebagai antioksidan dan anti-inflamasi[4]. Beberapa tahun terakhir, penelitian menunjukkan bahwa kaempferol dapat membantu pengobatan kanker, penyakit jantung, gangguan neuron dan kolesterol[5-6].

Aktivitas antioksidan dipengaruhi oleh mudah atau sulitnya membentuk radikal dan kestabilan radikal yang terbentuk dari gugus O-H polifenol. Radikal bebas yang paling penting terbentuk selama reaksi oksidasi diantaranya radikal hidroksil ($OH^{\bullet}$), alkoksil ($RO^{\bullet}$), dan peroksil ($ROO^{\bullet}$)[7]. Baik atau buruknya aktivitas antioksidan sangat ditentukan oleh mudah atau sulit terbentuknya radikal - radikal ini. Menurut Meysam Najafi adanya substituen pada posisi orto dan meta dari senyawa turunan indolin-2-on, akan mempengaruhi nilai *Bond Dissociation Enthalpy* (BDE), *Proton Affinity* (PA) dari senyawa indolin-2-on[8]. Menurut Meysam Najafi penambahan substituen *Electron Donating Group* (EDG) dan *Electron Withdrawing Group* (EWG) pada cincin aromatik A menstabilkan elektron dan melemahkan radikal, karena meningkatkan O-H BDE. Menurut Tahir untuk dapat menemukan senyawa antioksidan baru perlu dikembangkan desain molekul baik dengan cara sintesis langsung maupun percobaan dengan pendekatan pemodelan menggunakan konsep-konsep kimia komputasi[9]. Salah satu

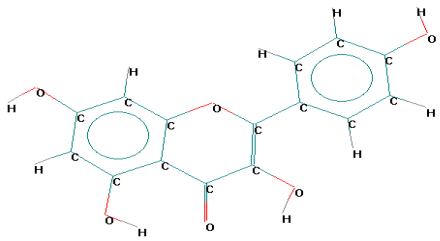
aplikasi kimia komputasi dalam bidang kimia *medicinal* adalah kajian analisis Hubungan Kuantitatif Struktur dan Aktivitas (HKSA). Metode yang berdasarkan hubungan tersebut, aktivitas antioksidan teoritik senyawa baru dapat diprediksi sehingga fokus riset dapat dipersempit, biaya dan waktu dapat lebih efisien[10].

Penelitian kimia komputasi ini digunakan untuk memprediksi aktivitas dari berbagai senyawa flavonoid khususnya kaempferol. Metode kimia komputasi dapat menganalisis mekanisme reaksi dan memprediksi reaktivitas dalam kimia sintetik. Pada penelitian ini akan dipelajari metoda penentuan aktivitas antioksidan flavonoid secara teoritis dan aktivitas antioksidan dari senyawa kaempferol tersubstitusi oleh gugus penarik elektron atau *Electron Withdrawing Groups* (Cl, F, CN, NO dan NO_2) dan gugus pendonor elektron atau *Electron Donating Groups* (CH_3, NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, dan OCH_3).

II. Metodologi Penelitian

2.1. Peralatan dan struktur yang diamati

Seperangkat komputer dengan prosesor intel® Inside Celeron 847@1,1GHz (2 CPUs), RAM 2Gb. Software *HyperChem* 7.0 (metode *ab initio* dan *semiempiris* AM1) untuk mengoptimasi geometri senyawa. Software IBM SPSS Statistic 22. Molekul yang diamati pada penelitian ini adalah 7 senyawa flavonoid (kaempferol, galangin, quersetin, robinetin, fisetin, 3-hidroksi-flavon dan morin). Selanjutnya molekul kaempferol dibuat dengan 10 bentuk substituen gugus penarik elektron (Cl, F, CN, NO dan NO_2) dan gugus pendonor elektron (CH_3, NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, dan OCH_3) pada posisi C5′ dan C6′. Struktur yang akan dipelajari sebagai berikut :



Gambar 1. Struktur Kaempferol

2.2. Optimasi dan pengolahan data

Molekul kaempferol dioptimasi dengan menggunakan metode AM1. Selanjutnya luaran berupa ΔHf diolah secara statistik dengan menggunakan program SPSS, sehingga didapatkan persaamaan regresi linier yang menyatakan hubungan aktivitas antioksidan prediki dengan nilai BDE_{rt}, $SET\text{-}PT_{rt}$, PA_{rt} dan ETE_{rt}.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Optimasi geometri senyawa flavonoid

Optimasi geometri 7 molekul (kaempferol, galangin, quersetin, robinetin, fisetin, 3-hiroxy-flavon dan morin), diperoleh hasil untuk nilai BDE, SET-PT, PA dan ETE dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai BDE rata-rata, SET-PT rata-rataPA rata-rata dan ETE rata-rata

Senyawa	BDE_{rt} (kkal/mol)	$SET\text{-}PT_{rt}$ (kkal/mol)	PA_{rt} kkal/mol	ETE_{rt} kkal/mol
Kaempferol	-285,814051	30,109109	-36,727769	66,836878
Galangin	-300,906962	15,016198	-56,377193	71,393391
Quercetin	-306,934615	8,988545	-55,557121	64,545666
Robinetin	-330,739204	24,928001	-34,612023	59,540024
Fisetin	-310,956413	4,966747	-54,526158	59,492904
3-hidroksi flavon	-293,862759	22,060402	-31,754216	53,814618
Morin	-286,306046	29,617114	-36,083856	65,700970

Data dari Tabel 1 digunakan untuk menghitung persamaan regresi linier berganda dan sederhana. Parameter yang digunakan diacak, dimana terdiri dari 3 variabel, 2 variabel dan 1 variabel. Persamaan regresi linier berganda dan sederhana yang didapatkan dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Persamaan regresi linier berganda dan sederhana output SPSS

Persamaan regresi linier berganda dan sederhana	R^2
$y = 41{,}897 + 0{,}002\ BDE_{rt} + 0{,}355\ SET\text{-}PT_{rt} - 0{,}338\ PA_{rt}$	0,923
$y = 41{,}077 + 0{,}018\ SET\text{-}PT_{rt} + 0{,}340\ ETE_{rt}$	0,923
$y = 41{,}301 + 0{,}342\ ETE_{rt}$	0,916

Dengan demikian Persamaan regresi linier berganda dan sederhana untuk variabel 3, 2 dan 1 ini dapat digunakan untuk menghitung aktivitas antioksidan secara prediksi. Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 3.

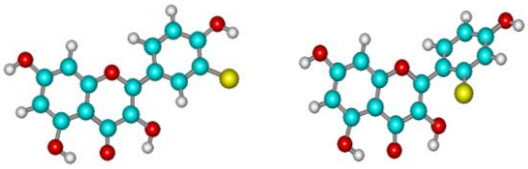
Tabel 3. Aktivitas antioksidan eksperimen dan aktivitas antioksidan prediksi

Senyawa	AA Eksp (%)	AA Pred 3 variabel (%)	AA Pred 2 variabel (%)	AA Pred 1 variabel (%)
Kaempferol	65,3	64,428092	64,343502	64,159041
Galangin	64,9	65,681427	65,621045	65,717540
Quercetin	63,6	63,252371	63,184320	63,375618
Robinetin	61,7	61,783826	61,769312	61,663688
Fisetin	61,6	61,468123	61,393989	61,647573
3-hidroksi flavon	59,4	59,873642	59,771057	59,705599
Morin	63,5	64,034806	63,948438	63,770732
R^2		0,923	0,923	0,916

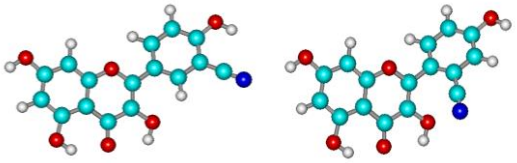
Berdasarkan hasil penelitian ini terlihat bahwa nilai aktivitas antioksidan prediksi tidak berbeda dengan eksperimen, hal ini terlihat dari nilai R^2 dari uji korelasi baik untuk 3,2,1 variabel sebesar 0,923; 0,923; 0,916 dan Fhitung > Ftabel yang menunjukkan hasil penerapan perhitungan aktivitas antioksidan untuk molekul flavonoid ini tidak berbeda nyata dengan aktivitas antioksidan eksperimen. Ini berarti persamaan regresi linier berganda dan sederhana yang ada pada Tabel 3.2 dapat digunakan untuk menghitung aktivitas antioksidan flavonoid, kaempferol tersubstitusi secara teoritis.

3.2. Optimasi geometri kaempferol tersubstitusi pada posisi C5′ dan posisi C6′

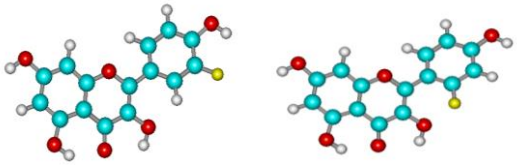
Optimasi geometri molekul kaempferol tersubstitusi pada posisi C5′ dan posisi C6′ dilakukan untuk mendapatkan struktur geometri yang stabil (optimasi) dari suatu molekul atau senyawa tertentu. Hasil optimasi geometri dapat dilihat pada Gambar 2.



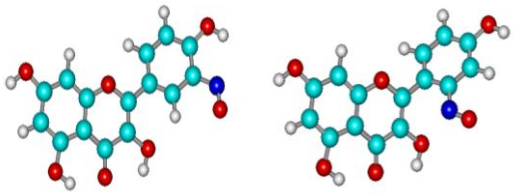
Kaempferol tersubstitusi Cl posisi C5′ dan C6′



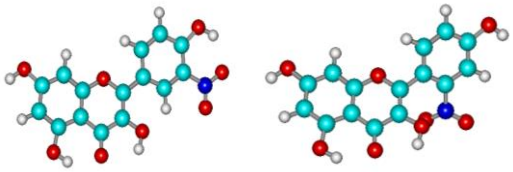
Kaempferol tersubstitusi CN posisi C5′ dan C6′



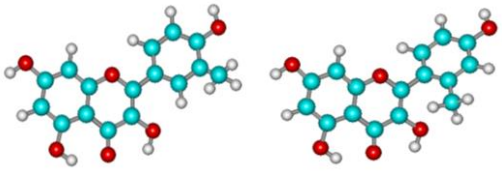
Kaempferol tersubstitusi F posisi C5′ dan C6′



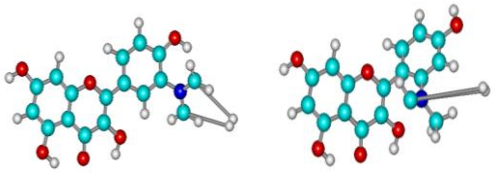
Kaempferol tersubstitusi NO posisi C5′ dan C6′



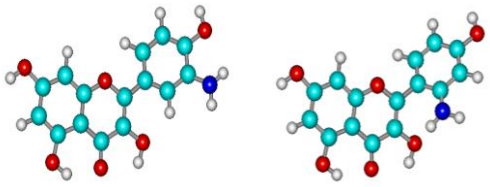
Kaempferol tersubstitusi NO_2 posisi C5′ dan C6′



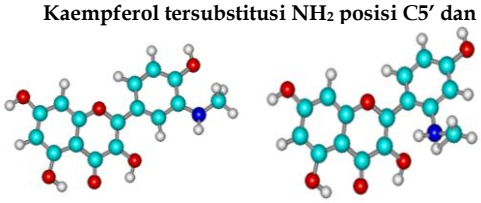
Kaempferol tersubstitusi CH_3 posisi C5′ dan C6′



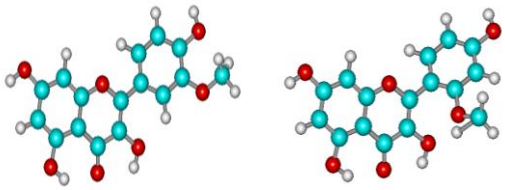
Kaempferol tersubstitusi $N(CH_3)_2$ posisi C5′ dan C6′



Kaempferol tersubstitusi NH_2 posisi C5′ dan C6′



Kaempferol tersubstitusi $NHCH_3$ posisi C5′ dan C6′



Kaempferol tersubstitusi OCH_3 posisi C5′ dan C6′

Gambar 2. Hasil optimasi geometri

Hasil perhitungan BDE, SET-PT, PA, dan ETE untuk kaempferol tersubstitusi gugus Cl, F, CN, NO NO_2, CH_3, NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, dan OCH_3 pada psisi C5′ dan C6′ yang telah dipotimasi didapatkan BDE rata-rata, SET-PT rata-rata, PA rata-rata, dan ETE rata-rata. Dapat dilihat pada Tabel 4 dan 5.

Tabel 4. Nilai BDE rata-rata, SET-PT rata-rata, PA rata-rata, dan ETE rata-rata tersubstitusi pada posisi C5′

	Substituen	BDE_{rt} (kkal/mol)	$SET\text{-}PT_{rt}$ (kkal/mol)	PA_{rt} (kkal/mol)	ETE_{rt} (kkal/mol)
Posisi C5′	Cl	-285,871080	30,052080	-39,186723	69,238804
	CN	-285,052404	30,870756	-41,802083	72,672838
	F	-286,379843	29,543317	-39,223959	68,767276
	NO	-280,623945	35,299215	-40,664423	75,963638
	NO_2	-283,308950	32,614210	-44,672291	77,286501
	CH_3	-285,795225	30,127935	-36,494157	66,494157
	NH_2	-288,205562	27,717599	-36,977882	64,695480
	$NHCH_3$	-286,757122	29,166038	-36,787797	65,953835
	$N(CH_3)_2$	-406,366715	-90,443555	-155,559642	65,116087
	OCH_3	-287,158269	28,764891	-37,962065	66,726955

Tabel 5. Nilai BDE rata-rata, SET-PT rata-rata, PA rata-rata, dan ETE rata-rata tersubstitusi pada posisi C6′

	Substituen	BDE_{rt} (kkal/mol)	$SET\text{-}PT_{rt}$ (kkal/mol)	PA_{rt} (kkal/mol)	ETE_{rt} (kkal/mol)
Posisi C6′	Cl	-298,786898	17,136262	-33,910515	51,046776
	CN	-284,302086	31,621074	-39,085905	70,706979
	F	-297,673412	18,249748	-22,173195	40,422943
	NO	-278,753488	37,169672	-38,327606	75,497278
	NO_2	-284,084895	31,838265	-41,792956	73,631221
	CH_3	-284,466931	31,456229	-35,117133	66,573362
	NH_2	-283,994709	31,928451	-12,401462	44,329913
	$NHCH_3$	-277,721029	38,202131	-41,410524	79,612655
	$N(CH_3)_2$	-337,178139	-21,254979	-89,071339	67,816359
	OCH_3	-283,997026	31,926134	-41,195246	73,121380

Persamaan regresi linier berganda 2 variabel dan 1 variabel juga diterapkan pada perhitungan aktivitas antioksidan kaempferol tersubtitusi dapat dilihat pada Tabel 6, 7, dan 8.

Tabel 6. Aktivitas antioksidan prediksi kaempferol tersubstitusi pada posisi C5′ dan posisi C6′ persamaan regresi linier berganda 3 variabel

Substituen	AA Posisi C5′ (%)	Δ AA	AA Posisi C6′ (%)	Δ AA
H	64,428092		64,428092	
Cl	65,238859	0,810767	58,844553	-5,583539
CN	66,415118	1,987026	65,764913	1,336821
F	65,159816	0,731724	55,274854	-9,153238
NO	67,611548	3,183456	67,489457	3,061365
NO_2	68,007661	3,579569	66,847433	2,419341
CH_3	64,355852	-0,072240	64,454618	0,026526
NH_2	63,658861	-0,769231	56,855305	-7,572787
$NHCH_3$	64,111705	-0,316387	68,900072	4,471980
$N(CH_3)_2$	61,555964	-2,872128	63,783239	-0,644853
OCH_3	64,365398	-0,062694	66,586770	2,158678

Tabel 7. Aktivitas antioksidan prediksi kaempferol tersubstitusi pada posisi C5′ dan posisi C6′ persamaan regresi linier berganda 2 variabel

Substituen	AA Posisi C5′ (%)	Δ AA	AA Posisi C6′ (%)	Δ AA
H	64,343502		64,343502	
Cl	65,159131	0,815629	58,741357	-5,602145
CN	66,341439	1,997937	65,686552	1,343050
F	64,989654	0,646152	55,149296	-9,194206
NO	67,540023	3,196521	67,415129	3,071627
NO_2	67,941466	3,597964	66,684704	2,341202
CH_3	64,270814	-0,072688	64,278155	-0,065347
NH_2	63,572380	-0,771122	56,723883	-7,619619
$NHCH_3$	64,026293	-0,317209	68,832941	4,489439
$N(CH_3)_2$	61,588486	-2,755016	63,751972	-0,591530
OCH_3	64,281933	-0,061569	66,512940	2,169438

Tabel 8. Aktivitas antioksidan prediksi kaempferol tersubstitusi pada posisi C5′ dan posisi C6′ persamaan regresi linier sederhana (1 variabel)

Substituen	AA Posisi C5′ (%)	Δ AA	AA Posisi C6′ (%)	Δ AA
H	64,159041		64,159041	
Cl	64,980671	0,821630	58,758997	-5,400044
CN	66,155111	1,996070	65,482787	1,323746
F	67,121069	2,962028	55,125647	-9,033394
NO	67,280564	3,121523	67,121069	2,962028
NO_2	67,732983	3,573942	66,482878	2,323837
CH_3	64,085755	-0,073286	64,069090	-0,089951
NH_2	63,426854	-0,732187	56,461830	-7,697211
$NHCH_3$	63,857212	-0,301829	68,528528	4,369487
$N(CH_3)_2$	63,570702	-0,588339	64,494195	0,335154
OCH_3	64,121619	-0,037422	66,308512	2,149471

Terdapatnya substitusi gugus penarik elektron dan gugus pendonor elektron pada posisi C5′ akan menambah aktivitas antioksidan kecuali untuk gugus CH_3, NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, dan OCH_3 menurunkan aktivitas antioksidan.

Sedangkan pada posisi C6′ gugus penarik elektron dan gugus pendonor elektron akan menambahkan aktivitas antioksidan kecuali gugus Cl, F, NH_2, dan $N(CH_3)_2$ menurunkan aktivitas antioksidan.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan analisis hasil yang diperoleh dari penelitian dapat disimpulkan bahwa BDE, SET-PT, PA dan ETE pada senyawa flavonoid dapat ditentukan secara teoritis dengan menggunakan metode semiempiris *Austin Model 1* (AM1). Aktivitas antioksidan flavonoid (kaempferol, galangin, quersetin, robinetin, fisetin, 3-hidroksi-flavon dan morin) dan kaempferol tersubstitusi gugus penarik dan gugus pendonor elektron dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan regresi linier berganda dan sederhana, sebagai berikut

$y = 41{,}897 + 0{,}002\ BDE_{rt} + 0{,}355\ SET\text{-}PT_{rt} - 0{,}338\ PA_{rt}$

$y = 41{,}077 + 0{,}018\ SET\text{-}PT_{rt} + 0{,}340\ ETE_{rt}$

$y = 41{,}301 + 0{,}342\ ETE_{rt}$

Nilai R^2 masing-masingnya 0,923; 0,923; dan 0,916. Persamaan ini digunakan untuk menghitung aktivitas antioksidan kaempferol tersubstitusi gugus penarik elektron (Cl, F, CN, NO dan NO_2) dan gugus pendonor elektron (CH_3, NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, dan OCH_3) pada posisi C5′ dan C6′. Terdapatnya substitusi gugus penarik elektron dan gugus pendonor elektron pada posisi C5′ akan menambah aktivitas antioksidan kecuali untuk gugus CH_3, NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, dan OCH_3 menurunkan aktivitas antioksidan. Sedangkan pada posisi C6′ gugus penarik elektron dan gugus pendonor elektron akan menambahkan aktivitas antioksidan kecuali gugus Cl, F, NH_2, dan $N(CH_3)_2$ menurunkan aktivitas antioksidan.

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Laboratorium Komputasi Jurusan Kimia, dosen pengajar, tim dosen penguji, dan teman-teman yang telah memberikan saran-saran, bimbingan serta arahan dalam menjalankan penelitian ini.

Referensi:

1. Spencer, J.P.E.; Rice-Evans C.A.; Srai S.K.S: *Metabolism in the small intestine and gastrointinal tract*; Second Edition: Marcel Dekker Publishers: Inc ; New York, 2003.
2. Gonzale, A.P.; Zepeda, A.M.R; Zepera, J.R.L.; Galano, A.: Reactivity indexes and O-H bond dissociation energies of a large series of polyphenols : implication for their free radical scavenging activity. *J Mex. Chem. Soc* 2012, 56(3), 241-249.
3. Brown, D.M.; Kelly, G.E.: Reactivity of a large series of polyphenols : implications for their free radical scavenging activity. *Mol. Biotechnol* 2005, 30, 253-270.
4. Cao, G.; Prior, R.L.: Identification of flavonol glycosides in winemaking by-products. *Free Radic. Boil. Med.* 1997, 22, 749-760.
5. Lau, T.: A healthy way to live : The Occurance, Bioactivity Biosynthesis and Synthesis of Kaempferol. *Chemistry* 2008, 150.
6. Yoshida, T.; Konishi, M.; Horinaka, M. Yasuda, T.; Goda, A.E.; Taniguchi, H.; Yano, K; Wakada, M.; Sakai, T.: Kaempferol sensitizes colon cancer cells to TRAIL-Induced apoptosis, biochem, biophys. *Commun* 2008, 375, 129-133.
7. Vaganek, A.; Rimarcik, J.; Lukes, V.; Rottmannova, L.; Klein, E.: DFT/B3LYP Study of the enthalpies of hemolytic and heterolytic O-H bond dissociation in sterically phenols. *Acta Chimica Slovaca* 2011, 4, 55-57.
8. Najafi, M.: On the antioxidant activity of *ortho*- and *meta*-substituted indolin-2-one derivatives. *Monatsh Chem* 2014, 145, 291-299.
9. Tahir , I.; Fatimah, N.F.; Armunanto, R.: Analisis hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas antitoxoplasma senyawa analog kuinolon menggunakan descriptor teorirtik. *Sains dan Terapan Kimia* 2003, 6(2), 139-153.
10. Puspitasari, N.S.; Tahir, I.: Aplikasi principal component regression untuk analisis QSAR senyawa antioksidan turunan flavon/flavonol menggunakan descriptor elektronik hasil perhitungan metode AM1. *Berkala MIPA* 2006, 1-6.

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KARBON AKTIF LIMBAH CANGKANG KELAPA SAWIT YANG TELAH DIDELIPIDASI

Olly Norita Tetra*, Admin Alif, Hadi Defri

Laboratorium Kimia Fisika, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

**E-mail: olly512@gmail.com*
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstrak: Sintesis dan karakterisasi karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit dengan aktivator KOH dan dengan perlakuan delipidasi mengggunkan metoda sokletasi telah dipelajari. Karbon aktif digunakan sebagai bahan dasar material elektroda superkapasitor. Karbon aktif disintesis menggunakan metoda sokletasi dan karbonisasi dengan aktivasi fisika pada variasi suhu aktivasi 300°C dan 400°C serta aktivasi kimia menggunakan KOH. Ukuran pori karbon aktif ditentukan dari hasil SEM-EDX pada perbesaran 3000 kali, karbon aktif pada suhu aktivasi 400°C memiliki pori yang lebih lebar dan homogen pada ukuran partikel 45 µm serta memiliki komposisi karbon yang paling besar 88,03 %. Pada hasil analisis FTIR karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit menunjukkan pelebaran gugus -OH pada panjang gelombang 3231 cm^{-1} dan menghasilkan puncak spektrum baru yang tajam. Analisis XRD menunjukkan karbon aktif berbentuk amorf dengan jenis grafit pada puncak 2θ dengan sudut 25° dan 45°. Karbon yang diaktivasi KOH dengan perlakuan sokletasi menghasilkan luas permukaan spesifik paling besar yaitu 243,085 m^2/g pada analisis Isoterm BET.

Kata kunci: Superkapasitor, Karbon Aktif, Limbah Cangkang Kelapa Sawit, Aktivator KOH, Sokletasi.

I. Pendahuluan

Karbon aktif merupakan salah satu adsorben yang paling sering digunakan pada proses adsorpsi (Liou dan Tzong, 2010). Hal ini disebabkan karbon aktif mempunyai luas permukaan yang besar karena mempunyai struktur pori. Pori inilah yang menyebabkan karbon aktif mempunyai kemampuan untuk menyerap (Sudibandriyo, 2003). Cangkang kelapa sawit mempunyai kandungan selulosa sebesar 45% dan hemiselulosa sebesar 26% (Pope, 1999). Bahan organik yang mempunyai kandungan lignin, hemiselulosa, dan selulosa dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk pembuatan karbon aktif (Hudaya dan Hartono, 1990). Pembuatan karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit sebagai material elektroda superkapasitor dengan memanfaat aktivator kimia dan metoda sokletasi telah dipelajari. Karbon aktif limbah cangkang kelapa sawit dibuat melalui aktivasi fisika dan aktivasi kimia dengan KOH (Guo dkk, 2003). Proses pengativasian dengan menggunakan KOH memberikan jumlah karbon yang lebih tinggi pada kenaikan suhu pembakaran (Olly dkk, 2016). Selain itu dilakukan juga pengeluaran minyak dari cangkang kelapa sawit untuk memudahkan pada saat proses preparasi. Afdal dkk, (2014) telah mensintesis karbon aktif dari damar dengan menggunakan metoda sokletasi. Pengaruh perlakuan sokletasi menghasilkan karbon aktif memiliki daya tahan yang lebih tinggi pada variasi potensial sehingga tidak mudah rusak. Berdasarkan hal tersebut, maka dilakukan penelitian sintesis karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit melalui proses metoda sokletasi, karbonisasi, dan aktivasi kimia. Kemudian dilakukan karakterisasi terhadap karbon aktif tersebut.

II. Metodologi Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu limbah cangkang kelapa sawit, KOH, n-heksana, HCl, aluminium voil, dan akuades.

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu *hot plate* (IKA' C-MAG HS 4), *oven*, *furnace*, neraca analitis (Mettler PM4000), ayakan, pH meter,

lumpang, alu, dan peralatan gelas laboratorium lainnya, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX), dan *Surface Area Analyzer* (SAA).

2.2 Prosedur Percobaan

2.2.1 *Perlakuan Sokletasi*

Cangkang kelapa sawit dicuci, dikeringkan, dan kemudian direduksi ukurannya dengan grinder sampai lebih halus. Cangkang kelapa sawit ditimbang dan dimasukkan ke kertas saring sebagai selongsong. Lalu disokletasi dengan pelarut n-heksan selama ± 5 jam. Setelah proses sokletasi selongsong dikeringkan dan ditimbang kemudian di *furnance* pada suhu 300^{o}C selama 3 jam.

2.2.2 Karbonisasi

Cangkang kelapa sawit hasil sokletasi dimasukkan ke dalam krus porselin lalu di *furnance* pada suhu 300^{o} C dan 400^{o} C selama 4 jam. Karbon yang dihasilkan didinginkan, dihaluskan, dan diayak dengan menggunakan ayakan berukuran 45 µm, 63 µm dan 90 µm.

2.2.3 Aktivasi

Karbon diaktivasi dengan menambahkan KOH 10 M dengan perbandingan massa karbon dan KOH 1 : 4. Karbon direndam dengan KOH, diaduk hingga KOH merata, dan didiamkan selama ± 4 jam. Kemudian karbon di *furnance* pada suhu 300^{o}C dan 400^{o}C selama 4 jam. Selanjutnya dilakukan pencucian dengan menambahkan HCl 0,1 M sampai pH 7, dan dilanjutkan pencucian dengan akuades. Kemudian karbon dipanaskan dengan *oven* pada suhu ± 105^{o} C.

2.2.4 *Karakterisasi*

Karbon aktif limbah cangkang kelapa sawit dikarakterisasi dengan XRD untuk menentukan fase kritalnya, karakterisasi SEM untuk mengetahui morfologi dan homogenitasnya, komposisi material yang terdapat pada karbon dikarakterisasi dengan EDX, karakterisasi FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung di dalam karbon cangkang kelapa sawit, dan Analisis BET dilakukan dengan menggunakan karakterisasi SAA untuk mengetahui luas permukaan spesifik dan volume dari pori karbon cangkang kelapa sawit.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh Perlakuan Sokletasi

Sampel limbah cangkang kelapa sawit dicuci, dikeringkan, dan kemudian direduksi ukurannya dengan grinder sampai lebih halus sehingga mempermudah pada saat proses sokletasi yang menyebabkan minyak dari cangkang kelapa sawit lebih mudah keluar. Lalu cangkang kelapa sawiit disokletasi dengan pelarut n-heksan selama ± 5 jam. Perlakuan sokletasi dengan menggunakan pelarut n-heksan yang merupakan pelarut non-polar akan lebih mudah menyerap minyak dari cangkang kelapa sawit yang merupakan senyawa non-polar juga, waktu ± 5 jam dapat menghilangkan minyak pada cangkang kelapa sawit di setiap selongsongnya. Kemudian di *furnance* pada suhu 300^{o}C selama 3 jam untuk mempermudah dalam proses pengahalusan cangkang kelapa sawit menjadi karbon.

3.2 Karboninsasi Cangkang Kelapa Sawit Hasil Sokletasi

Proses karbonisasi limbah cangkang kelapa sawit dilakukan dengan tahap pembakaran pada *furnance* dengan suhu 300^{o}C dan 400°C selama 4 jam sehingga terjadi pemutusan ikatan C-O dan C-C dari rantai selulosa, hemiselulosa, dan lignin yang terdapat di cangkang kelapa sawit. Proses karbonisasi selesai apabila cangkang kelapa sawit telah sepenuhnya menjadi warna hitam dan sedikit asap yang keluar. Setelah proses karbonisasi selesai, karbon dari cangkang kelapa sawit yang dihasilkan digerus dalam lumpang. Selanjutnya, diayak dengan pengayak berukuran 45 µm, 63 µm, dan 90 µm. Penghalusan ini bertujuan agar karbon berukuran homogen dan ukuran partikel menjadi lebih kecil sehingga luas permukaan karbon aktif lebih besar.

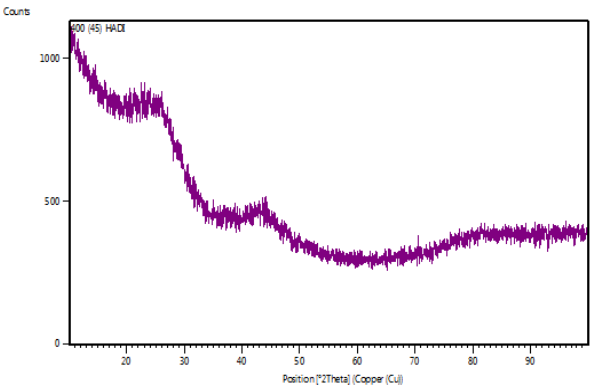
3.3 *Aktivasi Karbon Cangkang Kelapa Sawit*

Aktivasi adalah suatu perlakuan terhadap karbon yang bertujuan untuk memperbesar pori yaitu dengan cara memecahkan ikatan hidrokarbon atau mengoksidasi molekul- molekul permukaan sehingga karbon mengalami perubahan sifat, baik fisika maupun kimia, yaitu luas permukaannya bertambah besar dan berpengaruh terhadap daya adsorpsi (Juliandini dan Trihadiningum, 2008).

Pada penelitian ini dilakukan aktivasi dengan menggunakan KOH. Aktivasi karbon cangkang kelapa sawit dilakukan dengan mencampurkan 1 gram karbon cangkang kelapa sawit dengan larutan aktivator KOH 10 M dengan perbandingan 1 : 4. Kemudian direndam selama ± 4 jam. Setelah proses aktivasi, karbon hasil aktivasi dengan KOH yang didapatkan kemudian dicuci dengan HCl 0,1 M hingga pH netral. Pencucian dilakukan untuk menghilangkan sisa pengotor KOH dan zat-zat hasil reaksi sewaktu aktivasi yang mungkin menutupi permukaan pori-pori karbon aktif. Kemudian karbon aktif cangkang kelapa sawit tersebut dicuci lagi dengan akuades.

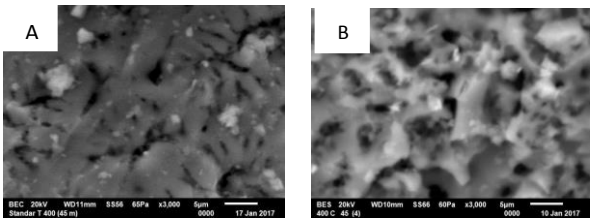
3.4 Hasil Karakterisasi Karbon Aktif Cangkang Kelapa Sawit

Fasa kristal dan karakterisitik dari sampel dianalisis menggunakan XRD. Pada Gambar 1 diperlihatkan pola XRD dari karbon. Pola XRD menunjukkan puncak yang lebar pada 2θ dengan sudut 25° dan 45° yang mengindikasikan bahwa struktur karbon adalah grafit dengan bentuk amorf.



Gambar 1. Difraktogram XRD dari sampel karbon cangkang kelapa sawit suhu pembakaran 400^{o}C dengan ukuran 45 µm.

Gambar 2 memperlihatkan morfologi permukaan dari karbon cangkang kelapa sawit yang disokletasi pada suhu pembakaran 400°C. Karbon yang tidak diaktivasi ataupun yang diaktivasi KOH memiliki ukuran mikropori dan mesopori yang banyak. Pada aktivasi KOH partikel karbon terpecah membentuk potongan yang lebih kecil dengan ukuran berbeda, menunjukkan peningkatan luas permukaan dan volume pori yang lebih besar pada karbon aktif dengan ukuran partikel yang lebih kecil.



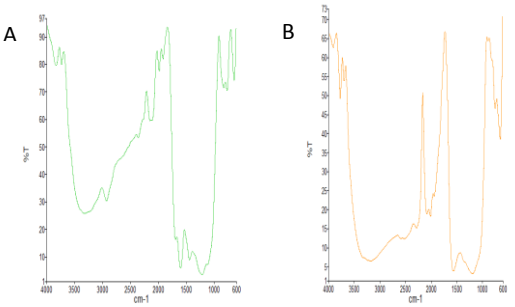
Gambar 2. Hasil Karakterisasi SEM dengan perbesaran 3000 kali pada karbon yang berasal dari cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400^{o}C (a) ukuran 45 µm tidak diaktivasi; (b) ukuran 45 µm diaktivasi;

Komposisi material yang terdapat pada karbon aktif ditunjukkan pada hasil EDX. Karbon aktif dari cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400^{o}C mengandung unsur karbon, oksigen, silika, kalsium, natrium dan aluminium (Tabel 1). Komposisi paling banyak yang terkandung dari karbon aktif cangkang kelapa sawit adalah unsur karbon. Pengaruh pengaktivasian dengan KOH setelah disokletasi memberikan persentase unsur karbon yang paling tinggi yaitu 88,03% pada ukuran 45 µm. Sehingga karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400^{o}C yang paling baik untuk dijadikan pengukuran sifat listrik pada superkapasitor.

Tabel 1. Komposisi unsur karbon cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400^{o}C.

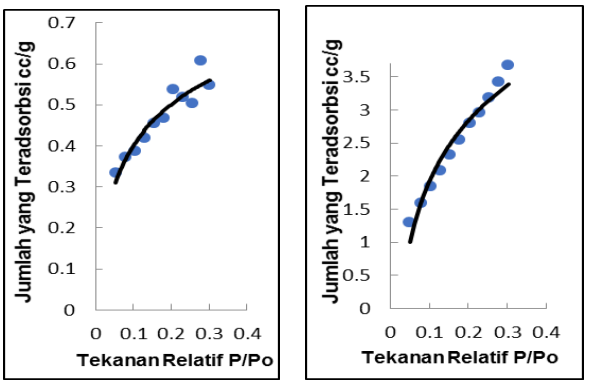
Unsur	% Berat		
	Perlakuan		
	Tanpa Aktivasi dan Delipidasi	Aktivasi	Aktivasi dan Delipidasi
C	77,66	72,12	88,03
O	22,14	20,39	10,10
Si	0,12	0,26	0,27
Cl	0,08	-	0,11
Ca	-	0,24	-
K	-	6,99	-

Gambar 3 menjelaskan gugus fungsi yang terdapat di dalam karbon cangkang kelapa sawit suhu pembakaran 400°C ukuran 45 µm. Pada karbon yang diaktivasi KOH memiliki bentuk spektrum FTIR yang semakin melebar dan menghasilkan spektrum dengan puncak-puncak baru pada angka gelombang 3231 cm^{-1}, 2152,7 cm^{-1} , dan 641,75 cm^{-1} dengan setelah perlakuan sokletasi dibandingkan dengan spektrum yang tidak diaktivasi, sehingga nantinya mengaktifkan gugus fungsi pada karbon aktif yang dijadikan elektroda superkapasitor.



Gambar 3. Spektrum FTIR dari karbon cangkang kelapa sawit dengan suhu pembakaran 400°C (A) ukuran 45 µm tanpa diaktivasi dan tanpa disokletasi; (B) ukuran 45 µm disokletasi dan diaktivasi KOH.

Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada 77 K untuk sampel cangkang kelapa sawit diurai dalam penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 4. Hasil kurva BET menunjukkan isoterm tipe II menurut klasifikasi IUPAC, dibuktikan dari ketajaman dan kemiringan kurva mulai terjadi pada nilai p/p^o besar dari 0,1. Hal ini mengindikasikan bahwa proses adsorpsi terjadi sangat cepat setelah nilai tersebut yang menunjukkan bahwa ukuran pori karbon terdiri dari mikropori dan mesopori yang banyak.



Gambar 4. Spektrum BET dari karbon cangkang kelapa sawit dengan suhu pembakaran 400°C (a) ukuran 45 µm tanpa diaktivasi; (b) ukuran 45 µm diaktivasi KOH.

Perbandingan luas permukaan yang semakin besar akibat pengaruh dari aktivasi KOH dapat dilihat pada Tabel 2. Pengaruh perlakuan aktivasi dan perlakuan sokletasi dapat meningkatkan luas permukaan 7 kali lebih besar dibandingkan yang tidak diaktivasi dan tanpa sokletasi. Karbon yang diaktivasi KOH setelah perlakuan sokletasi menghasilkan luas permukaan spesifik paling besar yaitu 13,136 m^2/g

Tabel 2. Hasil BET luas permukaan spesifik karbon cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400°C.

Perlakuan	Luas permukaan spesifik (m^2/g)
Tanpa delipidasi dan aktivasi	1,829
Delipidasi dan aktivasi	13,136

IV. Kesimpulan

1. Kandungan karbon dari limbah cangkang kelapa sawit lebih banyak dengan perlakuan sokletasi dan diaktivasi KOH.
2. Pengaruh perlakuan sokletasi yang diaktivasi KOH memperbesar luas permukaan karbon 7 kali lebih besar dan menghasilkan luas

permukaan spesifik paling besar yaitu 13,136 m^2/g.

Daftar Pustaka

1. Frackowiak, E., dan Beguin, F., 2001, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39, 937-950.
2. Le Van, K., Thuy Luong Thi, T, Activated carbon derived from rice husk by KOH activation and its application in supercapasitor, *J. of progress in natural science,* 24(2014), 191-198.
3. Liou, Tzong-Horng, Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by Phosphoric acid and Zinc Chlorida activation. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158, 129-142.
4. Sudibandriyo, M, A generalized ono-kondo lattice model for high pressure on carbon adsorben. *Ph. D Dissertation.* Oklahoma State University, 2003.
5. Pope. J.P, Activaed Carbon and some Application for Remediation of soil and Ground Water Pollution. *Civil Engineering Dept.* Virginia Tech, USA, 1999.
6. Hudaya, N. dan Hartoyo. Pembuatan Arang Aktif dari Tempurung BijiBijian Asal Tanaman Hutan dan Perkebunan. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan,* 1990, 8(4):146-149.
7. Guo, Y., Qi, J., Jiang, Y., Yang, S., dan Wang, Z., 2003, Performance of electrical double layer capacitors with porous carbons derived from rice husk, *Mater. Chem. Phys,* 80, 704–709.
8. Tetra, Olly, N., Aziz, H., Emriadi., Wahyuni, H., dan Alif, A., Performance of TiO2-Carbon on Ceramic Template with Sodium Hydroxide Activation as Supercapacitor Electrode Materials., *Der Pharma Chemica*, 2016, 8(17):26-30.
9. Muttaqin, A., Emriadi., Alif, A., Tetra, O, Konduktivitas Elektroda dari Campuran Resin Damar dan Zeolit dari Bottom Ash, *Jurnal Ilmu Fisika,* Universitas Andalas, 2014, 6(1).
10. Aziz, H. Tetra, O.N. Alif, A. Syukri. Ramadhan, W: Electrical Properties Of Supercapacitor Electrode-Based On Activated Carbon From Waste Palm Kernel Shells. *Der pharma chemica.* 2016, 8 (15) : 227-232.

PENGARUH SUHU DAN CAHAYA PADA PROSES PELAPISAN KAYU MERANTI MERAH *(Shorea Parvifolia)* DENGAN ZAT WARNA KULIT BUAH MANGGIS *(Garcinia Mangostana L.)* TERHADAP SIFAT ANTIJAMUR

Eldya Mossfika*, Hermansyah Aziz, Admin Alif

Laboratorium Elektrofotokimia Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

E-mail: fikawijayamotor@gmail.com
Jurusan Kimia Fmipa Unand, kampus Limau Manis ,25163

Abstract: The purpose of this research is to determine the effect of temperature and light exposure against antifungal activity on the red meranti wood coating process with the mangosteen peel dyes extract (Garcinia mangostana L.) in methanol and for the antifungal activity. Antifungal activity was determined under the influence of solar light irradiation time and heat temperature during drying process. The influence of temperature and light irradiation can be determined from the test data antifungal activity. Best results are for drying at room temperature for 24 hours amounted to 67.65%, while drying with the sunlight shown inhibitory antifungal decline to 25.68% during the irradiation of 100 minutes.

Keywords: Mangosteen, Wood red meranti, Sunligt, Temperature

I. Pendahuluan

Penggunaan zat warna pada industri pangan semakin meningkat, karena warna yang menarik merupakan faktor yang menentukan tingkat penerimaan konsumen. Penggunaan zat warna sintetis sering kali memberikan dampak negatif bagi kesehatan, sehingga upaya untuk menggunakan zat warna alami terus diusahakan [1].

Banyaknya ditemukan berbaga penyakit akibat kurangnya menjaga kebersihan lingkungan seperti penyakit kulit dan diare. Penyakit kulit dan diare dapat disebabkan oleh infeksi jamur, infeksi bakteri, dan infeksi virus. Apalagi, bila bakteri-bakteri dan jamur tersebut sudah menyerang kesehatan manusia. Salah satu gangguan kesehatan yang umum terjadi akibat jamur adalah diare, yang disebabkan oleh mengkonsumsi makanan yang kurang bersih dan tempat penyimpanan makanan yang kurang hygienist [2]

Bahan kayu meranti merah dapat digunakan sebagai media penyimpanan makanan yang di variasikan dalam berbagai bentuk. Kayu ini bersifat berpori, luas permukaan yang luas, banyaknya kandungan zat ekstraktif dan tahan terhadap serangan rayap. Biasanya kayu jenis ini banyak digunakan sebagai kayu perkapalan, kotak cerutu, tong penyimpan air, dan kerajinan tangan [3].

Pada saat ini, penggunaan bahan alami untuk kepentingan peningkatan kesehatan semakin banyak digunakan dengan tujuan agar masyarakat sehat dan tidak terikat dengan import bahan-bahan baku obat modern. Salah satu bahan alami yang saat ini dikembangkan sebagai bahan pengobatan adalah kulit buah manggis *(Garcinia mangostana Linn)* [4]. Kulit buah manggis *(Garcinia mangostana L.)* mengandung berbagai kandungan metabolit sekunder yang memperlihatkan aktivitas biologis tertentu. Ekspor produk hortikultura mengalami peningkatan sebesar 19,9% pertahun dan buah manggis menjadi salah satu penyumbang ekspor terbesar. Produksi komoditas buah manggis di Indonesia menempati laju pertumbuhan produksi tertinggi kedua setelah buah mangga, sampai pada tahun 2016 produksi kulit buah manggis adalah sebesar 147.566 ton [5].

Kulit buah manggis memiliki senyawa polifenol yang cukup banyak, diantaranya adalah antosianin, xanthone, tanin, dan senyawa fenolat lain. Kandungan xanthone dan turunannya merupakan salah satu senyawa antioksidan yang efektif dalam mencegah terbentuknya penyakit kanker, antibakteri, dan sifat fungsional lain. Tingginya persentase bagian kulit dengan daging buah yang dimakan serta manfaat dari kulit buah manggis yang besar, ternyata kurang diimbangi dengan upaya pemanfaatan yang optimal. Sebagian orang hanya

menganggap kulit manggis sebagai sampah yang ketika buahnya sudah dimakan maka kulit tersebut dapat langsung dibuang, padahal dengan kandungan senyawa yang dimiliki dapat dilakukan suatu tindakan pengolahan untuk mengubah kulit manggis menjadi produk yang lebih bermanfaat, terlihat bahwa ekstrak kulit buah manggis *(Garcinia mangostana L.)* memiliki daya antimikroba terhadap beberapa mikroorganisme di rongga mulut dan kulit, karena kandungan senyawa aktif yang terkandung di dalamnya, yaitu saponin, tanin, alkaloid dan flavonoid [6].

Berdasarkan uraian diatas, maka penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh suhu dan cahaya dalam membuat peralatan medis dan penyimpanan makanan dari bahan kayu yang dilapisi dengan zat warna kulit buah manggis yang sederhana, ekonomis dan ramah lingkungan. Pelapisan kayu meranti merah dengan zat warna kuli buah manggis ini dapat mencegah kontaminasi mikrobia, sehingga selalu dalam keadaan hygienist. Salah satu hasil ekstraksi yang diperoleh dari kulit buah manggis ini adalah xanthone. Alternatif jenis ini sangat membantu terutama di bidang medis, serta di dalam menjalankan aktivitas sehari-hari yang rentan menimbulkan penyakit akibat jamur.

II. Metodologi Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan adalah metanol, jamur *Saccharomyces cerevisiae*, PDA (Potatoes Dextrose Agar), kayu meranti merah dan kulit buah manggis. Peralatan yang digunakan pada penelitian ini diantaranya adalah oven, rotary, gelas, pipet tetes, petridish, kuas dan pisau.

2.2 Prosedur penelitian

2.2.1 Perlakuan untuk ekstrak kulit manggis

Kulit buah manggis dikeringanginkan sampai kering dan dihaluskan, kemudian ditimbang sebanyak 600 gram, dan di maserasi selama 3 hari dengan pelarut metanol. Selanjutnya dilakukan rotary untuk mendapatkan ekstrak sebagai zat warna.

2.2.2 Preparasi Wadah Kayu Meranti Merah

Wadah kayu dipotong berbentuk bulat dengan diameter dalam 6 cm dan ketebalan 1,5 cm dengan menggunakan alat pemotong. Bagian dalamnya dibersihkan dengan menggunakan amplas. Kemudian dikeringkan dibawah cahaya matahari selama 30 menit. Kayu meranti merah digunakan sebanyak 9 buah.

2.2.3 Pelapisan Ekstrak Kulit Buah Manggis terhadap kayu Meranti Merah

Kayu meranti merah dengan jumlah 8 buah dilapisi dengan zat warna kulit manggis menggunakan kuas sebanyak 3 kali lapisan kebagian dalam kayu meranti merah dan 1 buah kayu meranti merah tidak dilapisi zat warna dari ekstrak kental kulit manggis karena berfungsi sebagai kontrol.

2.2.4 Variasi Pengeringan Ekstrak Kulit Buah Manggis terhadap Kayu

Kayu meranti merah divariasikan proses pengeringannya yaitu dengan variasi pengeringan suhu dapat dilakukan menggunakan oven untuk 2 buah kayu (50^0C, 60^0C) selama 30 menit, dan pengeringan dengan cahaya matahari untuk 5 buah kayu meranti selama 20, 40, 60, 80, dan 100 menit pada pukul 12.00-13.40 WIB, serta 1 buah kayu dikeringanginkan selama 1 hari dan 1 buah kayu meranti sebagai kontrol (tidak dilapisi zat warna).

2.2.5 Pengujian daya hambat Jamur (Saccharomyces cerevisiae)

kayu meranti yang dilapisi zat warna dan tidak dilapisi zat warna, dimasukan medium berupa PDA (Potatoes Dextrose agar) serta dipipetkan jamur *Saccharomyces cerevisiae* sebanyak 100 µL, dan ditebarkan dengan batang L. Perkembangan jamur tersebut diamati selama 48 jam, dan dihitung daya hambat jamur dengan mengukur luas permukaan jamur yang tumbuh menggunakan penggaris.

2.2.6 Pengujian Aktivitas Antijamur (Saccharomyces cerevisiae)

Digunakan 6 buah petridish, masing-masing petridish diukur zona inhibisinya dengan menggunakan zat warna, masing-masing zat warna sebanyak 5 mL divariasikan proses pengeringannya dengan cahaya matahari 20, 40, 60, 80,100 (menit) dan menggunakan oven (50^0C, 60^0C) selama 30 menit serta zat warna dengan suhu kamar. Setelah dikeringkan zat warna ditambahkan akuades sampai volume awal. Dan ditetesi ke dalam kertas cakram, lalu selama 48 jam dilihat zona inhibisi serta diukur dan dicatat.

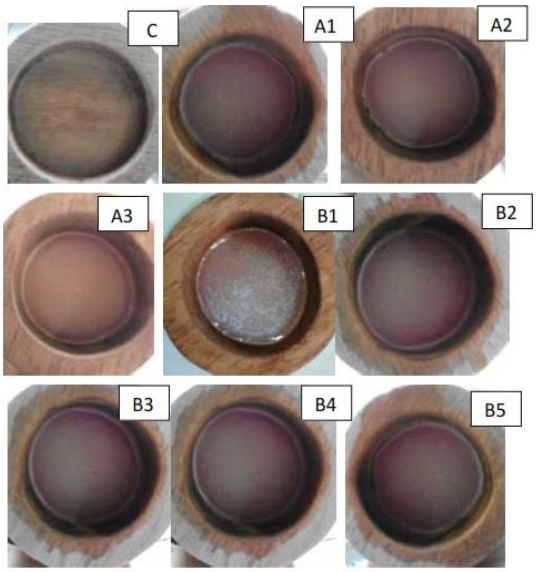
2.2.7 Pengukuran Spektrum Zat Warna Kulit Buah Manggis

Pengukuran spektrum serapan zat warna kulit buah manggis dilakukan dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada daerah panjang gelombang 200-800 nm untuk melihat serapan Ekstrak kulit manggis. Dibaca absorban dari masing-masing sampel 0 menit dan setelah penyinaran (20, 60, 100) menit.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Daya Hambat Pertumbuhan Jamur (Saccharomyces cerevisiae)

Menurut Eaton dan Hale (1993) menyatakan bahwa serangan jamur perusak kayu juga dapat dicegah dengan adanya zat ekstraktif yang berperan sebagai toksikan terhadap mikroorganisme.



Gambar 1. Uji daya hambat jamur *Saccharomyces cerevisiae* pengulangan ke-3, A: Oven, B: Cahaya Matahari, C: Kontrol, A1: 250C, A2: 500C, A3: 600C, B1: 100 menit, B2: 80 menit, B3: 60 menit, B4: 40 menit, B5: 20 menit.

Tabel 1. Hasil daya hambat jamur pada pengeringan suhu

Suhu (^{0}C)	(%) Daya Hambat / Pengulangan		
	1	2	3
25	52.42	52.42	67.65
50	39.81	45.03	45.03
60	31.51	31.51	34.31

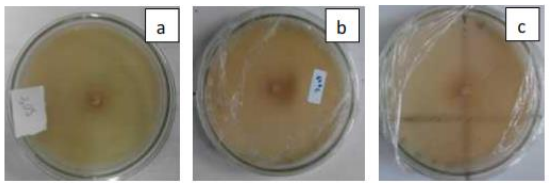
Tabel 2. Hasil daya hambat jamur pada pengeringan cahaya matahari

Waktu (menit)	(%) Daya Hambat/ Pengulangan		
	1	2	3
0	52.42	52.42	67.65
20	45.03	45.03	52.42
40	39.81	42.46	42.46
60	31.6	34.31	34.31
80	25.68	25.68	31.51

Hal ini dapat membuktikan bahwa persen tertinggi daya hambat pertumbuhan jamur *saccharomyces cerevisae* dapat dihambat pada suhu kamar pengulangan ke-3 dengan persen daya hambat antijamurnya 67,65 % dengan luas koloni perlakuan 8,5 cm2 dari luas koloni kontrol 26,40 cm2. Pengukuran daya hambat antijamur diukur secara relatif dari luas koloni kontrol dan luas koloni perlakuan. Garcia-Palazon *et al* (2004) menyatakan bahwa suhu penyimpanan yang rendah dapat menginaktifkan enzim, sehingga dapat menjaga stabilitas dan memperlambat degradasi antosianin. Pelarut yang digunakan dalam penelitian ini adalah metanol. Metanol digolongkan ke dalam pelarut polar karena memiliki gugus hidroksil (OH-). Gugus hidroksil ini lah yang berperan dalam memecah dinding sel tumbuhan sehingga senyawa-senyawa yang terkandung dalam tumbuhan dapat di ikat dengan baik.

3.2 Sifat Antijamur (Saccharomyces cerevisiae) yang Ditetesi Ekstrak Kulit Manggis

Saccharomyces cerevisiae merupakan *yeast* yang umum digunakan sebagai indikator uji karena memiliki spektrum yang luas. Sifat antijamur dapat diketahui dengan cara menghambat pertumbuhannya dengan zat warna kulit buah manggis yang mengandung senyawa metabolit sekunder yaitu senyawa fenolik yang memiliki gugus fenol. Cara kerja gugus fenol sebagai antijamur adalah dengan cara berinteraksi dengan sel jamur melalui proses adsorbsi yang melibatkan ikatan hidrogen [6].

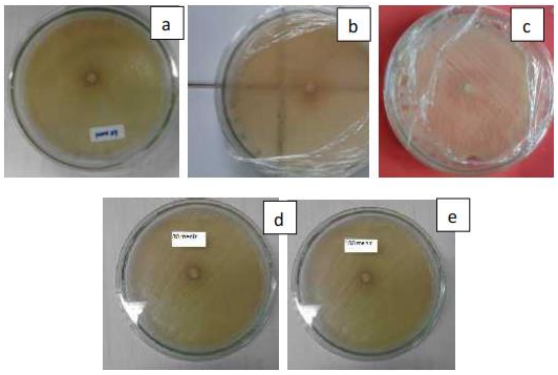


Gambar 2. Sifat antijamur pengeringan zat warna dengan menggunakan oven a: 50^{0}C, b: 60^{0}C, c: 25^{0}C (dikeringanginkan).

Tabel 3. Zona inhibisi zat warna dipanaskan

Suhu (^{0}C)	Zona Inhibisi (mm)
25	11
50	8.4
60	8

Pada Gambar 2 Terlihat bahwa adanya sifat antijamur yang dihasilkan oleh zat warna kulit manggis dengan pemanasan suhu 50^{0}C, 60^{0}C dan suhu kamar. Sifat antijamur ditandai dengan adanya zona inhibisi. Zona inhibisi pada suhu kamar lebih tinggi 11 mm dibandingkan suhu 50^{0}C dan 60^{0}C. Dapat dikatakan daya hambat pada suhu kamar aktif [9], sedangkan pada suhu 500C dan 600C zona inhibisi menurun sebesar 9 mm. Hal ini disebabkan pada saat pemanasan menyebabkan kerusakan zat warna kecil dari 30% serta kosentrasi zat warnanya berkurang.



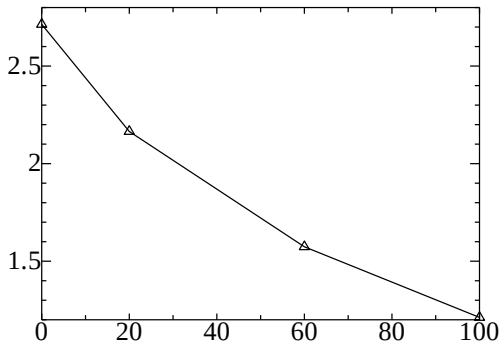
Gambar 3. Zona Inhibisi dari jamur (Saccharomyces cerevisiae) a: 60 menit, b: 40 menit, c: 20 menit, d: 80 menit, e: 100 menit.

Tabel 4. Zona inhibisi zat warna disinari cahaya matahari

Waktu (menit)	Zona Inhibisi (mm)
0	11
20	8.7
40	8
60	7.2
80	6
100	5

Pada Gambar 3 Terlihat bahwa adanya sifat antijamur yang dihasilkan oleh zat warna kulit manggis dengan penyinaran cahaya matahari 20, 40, 60, 80, dan 100 menit. Sifat antijamur ditandai dengan adanya zona inhibisi. Penyinaran terlalu lama menyebabkan zona inhibisi menurun hingga 5 mm selama 100 menit.

3.3 Pengaruh lamanya penyinaran cahaya matahari terhadap absorban zat warna kulit buah manggis.



Gambar 4. Hubungan absorban dengan lamanya penyinaran

Hasil absorban dengan lamanya penyinaran cahaya matahari cenderung menurun. Penurunan absorban pada penyinaran dari waktu 0 menit hingga 100 menit dikarenakan cahaya matahari memberikan efek radiasi yang lebih besar, sehingga dengan adanya radiasi maka ikatan rangkap pada senyawa metabolit sekunder akan putus [7]. Penyinaran menyebabkan kerusakan zat warna sampai 55 % selama 100 menit.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, bahwa kayu meranti merah dapat digunakan sebagai bahan pengujian antijamur. Pengujian daya hambat antijamur tertinggi ditunjukkan pada pengeringan suhu kamar yaitu sebesar 67,65 % dengan luas permukaan

koloni kontrol 26,40 cm2 yang menurun menjadi 8,54 cm2 setelah dilapiskan dengan zat warna. Pengaruh penyinaran matahari menyebabkan kerusakan zat warna 55 % selama 100 menit, dan saat pemanasan kerusakan zat warna kecil dari 30% pada suhu tertinggi 600C selama 30 menit. Perlakuan pengulangan zat warna dilapiskan ke kayu cenderung meningkatkan daya hambat pertumbuhan jamur sampai tiga kali pengulangan. Dan pengulangan ke empat, kayu sudah mulai retak sehingga tidak stabil untuk pengujian antijamur.

V. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada seluruh pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan penelitian ini.

Referensi

1. Alis Setiyani, Uji Aktivitas Antijamur A-Mangostin Hasil Isolasi Kulit Buah Manggis *(Garcinia Mangostana L)* Terhadap Malassezia Sp, Skripsi, Surakarta, 2013.
2. Geca, Tiara, Odianti, Uji Aktivitas Antibakteri Alfa Mangostin Kulit Buah Manggis *(Garcinia Mangostana L.)* Terhadap *Staphylococcus Aureus* Dan *Pseudomonas Aeruginosa* Multiresisten Antibiotik, Skripsi, 2012.
3. Khamdan, Khalimi, Pemanfaatan Ragi *(Saccaromyces sp)* Dalam Pengendalian Penyakit Tumbuhan Yang Ramah Lingkungan,J. Bumi Lestari, 2012, 10(2): 215-221
4. Dewi, I. Y., Astuti, K.W., Warditiani, N.K., Identifikasi Kandungan Kimia Ekstrak Kulit Buah Manggis *(Garcinia Mangostana L.),* Jurusan Farmasi, Universitas Udayana. 2012.
5. Mulyana, D. Asmarahman, C, 7 Jenis Kayu Penghasil Rupiah, Jakarta, AgroMedia Pustaka, 2011.Acids, *American Chemisry Society*, New York, Hal 66-73
6. Geca, Tiara, Odianti, Uji Aktivitas Antibakteri Alfa Mangostin Kulit Buah Manggis *(Garcinia Mangostana L.)* Terhadap Staphylococcus Aureus Dan Pseudomonas Aeruginosa Multiresisten Antibiotik, Skripsi, 2012.
7. Basitoh, D., Fatimah, dan Tatang, Julianto, Penggunaan Ekstrak Pigmen Kulit Buah Manggis *(Garnicia Mangostana)* Sebagai Zat Peka Cahaya Tio2-Montmorillonit Dalam Dye-Sensitized Solar Cell (Dssc), J. FMIPA, Universitas Islam Indonesia, 2015.
8. Eaton RA, Hale MDC. 1993. Wood: Decay, Pests, and Protection. London: Chapman and Hall.
9. Asep, M., Samsudin, dan Khoiruddin, Ekstraksi Filtrasi Membran Dan Uji Stabilitas Zat Warna Dari Kulit Manggis *(Garcinia Mangostana),* Teknik Kimia, Universitas Diponegoro, 2014.
10. Kongkiat, Sumet*, et al*, Simultaneous HPLC quantitative analysis of mangostin derivatives in Tetragonula pagdeni propolis extracts, Thailand, Burapha University, 2016, 3(28): 131-135.
11. Veerasamy, Ravichandran, *et al,* Biosynthesis Of Silver Nanoparticles Using Mangosteen Leaf Extract And Evaluation Of Their Antimicrobial Activities. Malaysia: Faculty of Pharmacy, AIMST University Semeling, 2014(15): 115-120.

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KARBON AKTIF LIMBAH CANGKANG KELAPA SAWIT DARI PENGARUH PERLAKUAN SOKLETASI SEBAGAI BAHAN ELEKTRODA SUPERKAPSITOR

Hermansyah Aziz, Olly Norita Tetra, Rydi Elpika*

Laboratorium Kimia Fisika, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

**Email: rydi70@gmail.com*
Jurusan Kimia Fmipa Unand, kampus Limau Manis ,25163

Abstrak: Sintesis dan karakterisasi karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit dengan aktivator NaOH mengggunkan metoda sokletasi telah dipelajari. Karbon aktif digunakan sebagai bahan dasar material elektroda superkapasitor. Karbon aktif disintesis menggunakan metoda sokletasi dan karbonisasi dengan aktivasi fisika pada variasi suhu aktivasi 300°C dan 400°C serta aktivasi kimia menggunakan NaOH. Ukuran pori karbon aktif ditentukan dari hasil SEM-EDX pada perbesaran 3000 x, karbon aktif pada suhu aktivasi 400°C memiliki pori yang lebih lebar dan homogen pada ukuran partikel 45 µm serta memiliki komposisi karbon yang paling banyak 93,54%. Pada hasil analisis FTIR karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit menunjukkan pelebaran gugus -OH pada panjang gelombang 3231 cm^{-1} dan menghasilkan puncak spektrum baru yang tajam. Analisis XRD menunjukkan karbon aktif berbentuk amorf pada puncak 2θ dengan sudut 25° dan 45°. Karbon yang diaktivasi NaOH dengan perlakuan sokletasi menghasilkan luas permukaan spesifik paling besar yaitu 243,085 m^2/g pada analisis Isoterm BET.

Kata kunci : Superkapasitor, Karbon Aktif, Limbah Cangkang Kelapa Sawit, Aktivator NaOH, Sokletasi.

I. Pendahuluan

Superkapasitor adalah perangkat penyimpan energi yang menjanjikan karena kerapatan daya dan energi yang tinggi serta waktu hidup yang lama (Frackowiak dan Beguin, 2001). Penggunaan karbon aktif sebagai bahan elektroda, dimana energi akan disimpan pada lapis rangkap listrik yang terjadi pada antarmuka elektroda karbon/elektrolit (Le Van dan Thuy, 2014). Karbon aktif merupakan salah satu adsorben yang paling sering digunakan pada proses adsorpsi (Liou dan Tzong, 2010). Hal ini disebabkan karbon aktif mempunyai luas permukaan yang besar karena mempunyai struktur pori. Pori inilah yang menyebabkan karbon aktif mempunyai kemampuan untuk menyerap (Sudibandriyo, 2003). Cangkang kelapa sawit mempunyai kandungan selulosa sebesar 45% dan hemiselulosa sebesar 26% (Pope, 1999). Bahan organik yang mempunyai kandungan lignin, hemiselulosa, dan selulosa dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk pembuatan karbon aktif (Hudaya dan Hartono, 1990). Pembuatan karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit sebagai material elektroda superkapasitor dengan memanfaat aktivator kimia dan metoda sokletasi telah dipelajari. Karbon aktif limbah cangkang kelapa sawit dibuat melalui aktivasi fisika dan aktivasi kimia dengan NaOH (Guo dkk, 2003). Proses pengativasian dengan menggunakan NaOH memberikan jumlah karbon yang lebih tinggi pada kenaikan suhu pembakaran (Olly dkk, 2016). Selain itu dilakukan juga pengeluaran minyak dari cangkang kelapa sawit untuk memudahkan pada saat proses preparasi. (Afdal dkk, 2014) telah mensintesis karbon aktif dari damar dengan menggunakan metoda sokletasi. Pengaruh perlakuan sokletasi menghasilkan karbon aktif memiliki daya tahan yang lebih tinggi pada variasi potensial sehingga tidak mudah rusak. Berdasarkan hal tersebut, maka dilakukan penelitian sintesis karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit melalui proses metoda sokletasi, karbonisasi, dan aktivasi kimia. Selanjutnya dilakukan karakterisasi terhadap karbon aktif sebagai material untuk bahan dasar elektroda superkapasitor.

II. Metoda Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu limbah cangkang kelapa sawit, NaOH, n-heksana, HCl, aluminium voil, dan akuades.

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu *hot plate* (IKA' C-MAG HS 4), *oven*, *furnace*, neraca analitis (Mettler PM4000), ayakan, pH meter, lumpang, alu, dan peralatan gelas laboratorium lainnya, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX), dan *Surface Area Analyzer* (SAA).

2.2 Prosedur Percobaan

2.2.1 Perlakuan Sokletasi

Cangkang kelapa sawit dicuci, dikeringkan, dan kemudian direduksi ukurannya dengan grinder sampai lebih halus. Cangkang kelapa sawit ditimbang dan dimasukkan kekertas saring sebagai selongsong. Lalu disokletasi dengan pelarut n-heksan selama ± 5 jam. Setelah proses sokletasi selongsong dikeringkan dan ditimbang kemudian di *furnance* pada suhu 300^{o}C selama 3 jam.

2.2.2 Karbonisasi

Cangkang kelapa sawit hasil sokletasi dimasukkan ke dalam krus porselin lalu di *furnance* pada suhu 300^{o} C dan 400^{o} C selama 4 jam. Karbon yang dihasilkan didinginkan, dihaluskan, dan diayak dengan menggunakan ayakan berukuran 45 µm, 63 µm dan 90 µm.

2.2.3 Aktivasi

Karbon diaktivasi dengan menambahkan NaOH 10 M dengan perbandingan massa karbon dan NaOH 1 : 4. Karbon direndam dengan NaOH, diaduk hingga NaOH merata, dan didiamkan selama ± 4 jam. Kemudian karbon di *furnance* pada suhu 300^{o}C dan 400^{o}C selama 4 jam. Selanjutnya dilakukan pencucian dengan menambahkan HCl 0,1 M sampai pH 7, dan dilanjutkan pencucian dengan akuades. Kemudian karbon dipanaskan dengan *oven* pada suhu ± 105^{o} C.

2.2.4 Karakterisasi

Karbon aktif limbah cangkang kelapa sawit dikarakterisasi dengan XRD untuk menentukan fase kritalnya, karakterisasi SEM untuk mengetahui morfologi dan homogenitasnya, komposisi material yang terdapat pada karbon dikarakterisasi dengan EDX, karakterisasi FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung di dalam karbon cangkang kelapa sawit, dan Analisis BET dilakukan dengan menggunakan karakterisasi SAA untuk mengetahui luas permukaan spesifik dan volume dari pori karbon cangkang kelapa sawit.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh Perlakuan Sokletasi

Sampel limbah cangkang kelapa sawit dicuci, dikeringkan, dan kemudian direduksi ukurannya dengan grinder sampai lebih halus sehingga mempermudah pada saat proses sokletasi yang menyebabkan minyak dari cangkang kelapa sawit lebih mudah keluar. Lalu cangkang kelapa sawiit disokletasi dengan pelarut n-heksan selama ± 5 jam. Perlakuan sokletasi dengan menggunakan pelarut n-heksan yang merupakan pelarut non-polar akan lebih mudah menyerap minyak dari cangkang kelapa sawit yang merupakan senyawa non-polar juga, waktu ± 5 jam dapat menghilangkan minyak pada cangkang kelapa sawit di setiap selongsongnya. Kemudian di *furnance* pada suhu 300^{o}C selama 3 jam untuk mempermudah dalam proses pengahalusan cangkang kelapa sawit menjadi karbon.

3.2 Karboninsasi Cangkang Kelapa Sawit Hasil Sokletasi

Proses karbonisasi limbah cangkang kelapa sawit dilakukan dengan tahap pembakaran pada *furnance* dengan suhu 300^{o}C dan 400°C selama 4 jam sehingga terjadi pemutusan ikatan C-O dan C-C dari rantai selulosa, hemiselulosa, dan lignin yang terdapat di cangkang kelapa sawit. Proses karbonisasi selesai apabila cangkang kelapa sawit telah sepenuhnya menjadi warna hitam dan sedikit asap yang keluar. Setelah proses karbonisasi selesai, karbon dari cangkang kelapa sawit yang dihasilkan digerus dalam lumpang. Selanjutnya, diayak dengan pengayak berukuran 45 µm, 63 µm, dan 90 µm. Penghalusan ini bertujuan agar karbon berukuran homogen dan

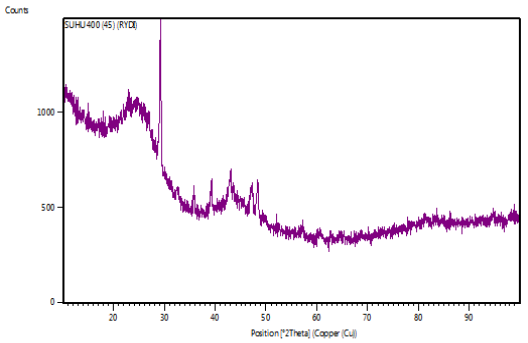
ukuran partikel menjadi lebih kecil sehingga luas permukaan karbon aktif lebih besar.

3.3 Aktivasi Karbon Cangkang Kelapa Sawit

Aktivasi adalah suatu perlakuan terhadap karbon yang bertujuan untuk memperbesar pori yaitu dengan cara memecahkan ikatan hidrokarbon atau mengoksidasi molekul- molekul permukaan sehingga karbon mengalami perubahan sifat, baik fisika maupun kimia, yaitu luas permukaannya bertambah besar dan berpengaruh terhadap daya adsorpsi (Juliandini dan Trihadiningum, 2008). Pada penelitian ini dilakukan aktivasi dengan menggunakan NaOH. Aktivasi karbon cangkang kelapa sawit dilakukan dengan mencampurkan 1 gram karbon cangkang kelapa sawit dengan larutan aktivator NaOH 10 M dengan perbandingan 1 : 4. Kemudian direndam selama ± 4 jam. Setelah proses aktivasi, karbon hasil aktivasi dengan NaOH yang didapatkan kemudian dicuci dengan HCl 0,1 M hingga pH netral. Pencucian dilakukan untuk menghilangkan sisa pengotor NaOH dan zat-zat hasil reaksi sewaktu aktivasi yang mungkin menutupi permukaan pori-pori karbon aktif. Kemudian karbon aktif cangkang kelapa sawit tersebut dicuci lagi dengan akuades.

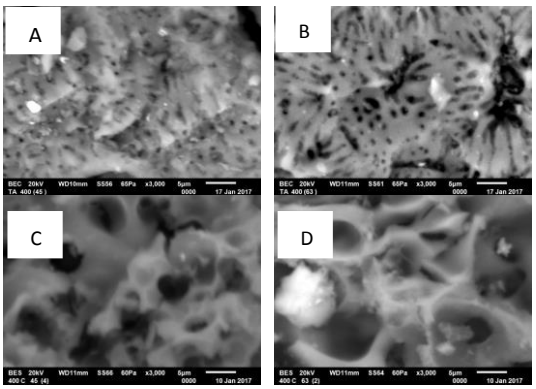
3.4 Hasil Karakterisasi Karbon Aktif Cangkang Kelapa Sawit

Fasa kristal dan karakterisitik dari sampel dianalisis menggunakan XRD. Pada Gambar 1 diperlihatkan pola XRD dari karbon. Pola XRD menunjukkan puncak yang lebar pada 2θ dengan sudut 25° dan 45° yang mengindikasikan bahwa struktur karbon adalah grafit dengan bentuk amorf.



Gambar 1. Difraktogram XRD dari sampel karbon cangkang kelapa sawit suhu pembakaran 400°C dengan ukuran 45 µm.

Gambar 2 memperlihatkan morfologi permukaan dari karbon cangkang kelapa sawit yang disokletasi pada suhu pembakaran 400°C. Karbon yang tidak diaktivasi ataupun yang diaktivasi NaOH memiliki ukuran mikropori dan mesopori yang banyak. Pada aktivasi NaOH partikel karbon terpecah membentuk potongan yang lebih kecil dengan ukuran berbeda, menunjukkan peningkatan luas permukaan dan volume pori yang lebih besar pada karbon aktif dengan ukuran partikel yang lebih kecil.



Gambar 2. Hasil Karakterisasi SEM dengan perbesaran 3000 kali pada karbon yang berasal dari cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400°C (a) ukuran 45 µm tidak diaktivasi; (b) ukuran 63 µm tidak diaktivasi; (c) ukuran 45 µm diaktivasi; (d) ukuran 63 µm diaktivasi.

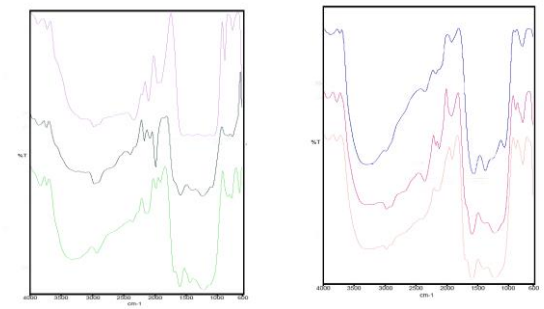
Komposisi material yang terdapat pada karbon aktif ditunjukkan pada hasil EDX. Karbon aktif dari cangkang kelapa sawit pada suhu

pembakaran 400°C mengandung unsur karbon, oksigen, silika, kalsium, natrium dan aluminium (Tabel 1). Komposisi paling banyak yang terkandung dari karbon aktif cangkang kelapa sawit adalah unsur karbon. Pengaruh pengaktivasian dengan NaOH setelah disokletasi memberikan persentase unsur karbon yang paling tinggi yaitu 93,54% pada ukuran 45 µm. Sehingga karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400°C yang paling baik untuk dijadikan pengukuran sifat listrik pada superkapasitor.

Tabel 1. Komposisi unsur karbon cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400°C.

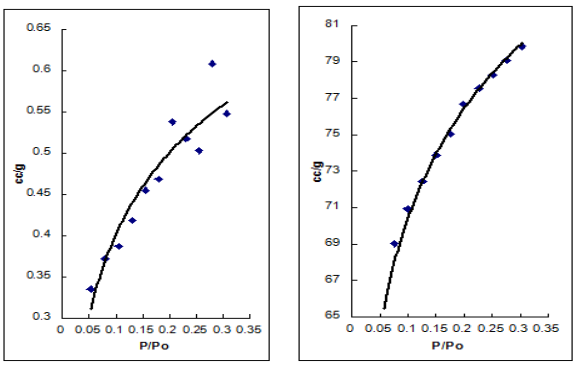
Unsur	Berat (%)			
	Tanpa Aktivasi NaOH		Aktivasi NaOH	
	Ukuran 45 µm	Ukuran 63 µm	Ukuran 45 µm	Ukuran 63 µm
C	83,75	85,57	93,54	72,12
O	15,42	12,07	2,59	10,76
Si	0,37	1,22	0,83	4,36
Ca	0,44	1,11	1,88	2,53
Na	-	-	1,12	9,77
Al	-	-	-	0,43

Gambar 3 menjelaskan gugus fungsi yang terdapat di dalam karbon cangkang kelapa sawit suhu pembakaran 400°C ukuran 45 µm dan 63 µm. Pada karbon yang diaktivasi NaOH memiliki bentuk spektrum FTIR yang semakin melebar dan menghasilkan spektrum dengan puncak-puncak baru pada angka gelombang 3231 cm^{-1}, 2152,7 cm^{-1} , dan 641,75 cm^{-1} dengan setelah perlakuan sokletasi dibandingkan dengan spektrum yang tidak diaktivasi, sehingga nantinya mengaktifkan gugus fungsi pada karbon aktif yang dijadikan elektroda superkasitor.



Gambar 3. Spektrum FTIR dari karbon cangkang kelapa sawit dengan suhu pembakaran 400°C (a1) ukuran 45 µm tanpa diaktivasi dan tanpa disokletasi; (a2) ukuran 45 µm disokletasi tanpa diaktivasi; (a3) ukuran 45 µm disokletasi dan diaktivasi NaOH; (b1) ukuran 63 µm tanpa diaktivasi dan tanpa disokletasi; (b2) ukuran 63 µm disokletasi tanpa diaktivasi; dan (b3) ukuran 63 µm disokletasi dan diaktivasi NaOH.

Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada 77 K untuk sampel cangkang kelapa sawit diurai dalam penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 4. Hasil kurva BET menunjukkan isoterm tipe II menurut klasifikasi IUPAC, dibuktikan dari ketajaman dan kemiringan kurva mulai terjadi pada nilai p/p^o besar dari 0,1. Hal ini mengindikasikan bahwa proses adsorpsi terjadi sangat cepat setelah nilai tersebut yang menunjukkan bahwa ukuran pori karbon terdiri dari mikropori dan mesopori yang banyak.



Gambar 4. Spektrum BET dari karbon cangkang kelapa sawit dengan suhu pembakaran 400°C (a) ukuran 45 µm tanpa diaktivasi; (b) ukuran 45 µm diaktivasi NaOH.

Perbandingan luas permukaan yang semakin besar akibat pengaruh dari aktivasi NaOH dapat

dilihat pada Tabel 2. Pengaruh sokletasi meningkatkan luas permukaan 5,55 kali lebih besar. Sedangkan pengaruh aktivasi dengan perlakuan sokletasi dapat meningkatkan luas permukaan 133 kali lebih besar dibandingkan yang tidak diaktivasi dan tanpa sokletasi. Karbon yang diaktivasi NaOH setelah perlakuan sokletasi menghasilkan luas permukaan spesifik paling besar yaitu 243,085 m^2/g.

Tabel 2. Hasil BET luas permukaan spesifik karbon cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400^{o}C.

Ukuran partikel 45 µm	Luas permukaan spesifik (m^2/g)
Perlakuan tanpa sokletasi tanpa aktivasi	1.829
Perlakuan aktivasi tanpa sokletasi	43,792
Perlakuan sokletasi yang diaktivasi	243,085

IV. Kesimpulan

1. Karbon dari limbah cangkang kelapa sawit dapat digunakan sebagai bahan elektroda superkapasitor dengan perlakuan sokletasi dan diaktivasi NaOH.
2. Pengaruh perlakuan sokletasi yang diaktivasi NaOH memperbesar luas permukaan karbon 133 kali lebih besar dan menghasilkan luas permukaan spesifik paling besar yaitu 243,085 m^2/g.

Daftar Pustaka

1. Frackowiak, E., dan Beguin, F., 2001, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39, 937-950.
2. Le Van, K., Thuy Luong Thi, T, Activated carbon derived from rice husk by NAoH activation and its application in supercapasitor, *J. of progress in natural science,* 24(2014), 191-198.
3. Liou, Tzong-Horng, Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by Phosphoric acid and Zinc Chlorida activation. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158, 129-142.
4. Sudibandriyo, M, A generalized ono-kondo lattice model for high pressure on carbon adsorben. *Ph. D Dissertation.* Oklahoma State University, 2003.
5. Pope. J.P, Activaed Carbon and some Application for Remediation of soil and Ground Water Pollution. *Civil Engineering Dept.* Virginia Tech, USA, 1999.
6. Hudaya, N. dan Hartoyo. Pembuatan Arang Aktif dari Tempurung BijiBijian Asal Tanaman Hutan dan Perkebunan. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan,* 1990, 8(4):146-149.
7. Guo, Y., Qi, J., Jiang, Y., Yang, S., dan Wang, Z., 2003, Performance of electrical double layer capacitors with porous carbons derived from rice husk, *Mater. Chem. Phys,* 80, 704–709.
8. Tetra, Olly, N., Aziz, H., Emriadi., Wahyuni, H., dan Alif, A., Performance of TiO2-Carbon on Ceramic Template with Sodium Hydroxide Activation as Supercapacitor Electrode Materials., *Der Pharma Chemica*, 2016, 8(17):26-30.
9. Muttaqin, A., Emriadi., Alif, A., Tetra, O, Konduktivitas Elektroda dari Campuran Resin Damar dan Zeolit dari Bottom Ash, *Jurnal Ilmu Fisika,* Universitas Andalas, 2014, 6(1).

MODIFIKASI SILIKA MESOPORI DENGAN ANILIN SEBAGAI *SUPPORT* KATALIS TEMBAGA(II); SINTESIS DAN KARAKTERISASINYA

Admi*, Putri Yani, Syukri

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

**E-mail: admi_unand@yahoo.com*
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Modification mesoporous silica with aniline has been done and use as *support* for catalyst copper (II). It can be seen from analysis by FTIR. Whereas the analysis with XRD proved that the structure semicrystalline of mesoporous silica unchanged . AAS measurement results show that the Cu-loading of modified mesoporous silica was better than the amorphous silica and mesoporous silica. Values Cu-leaching of support mesoporous silica modified has a value that is between amorphous silica and mesoporous silica.

Keywords: catalyst, Copper (II), mesoporous silica modified, Metal Loading, Metal Leaching

I. Pendahuluan

Katalis memiliki peran penting dalam berbagai proses industri, seperti industri energi, farmasi dan bahan kimia. Katalis dapat dibedakan menjadi katalis homogen dan katalis heterogen[1]. Heterogenisasi dari katalis homogen sangat penting dalam proses industri, karena heterogenisasi memiliki banyak keuntungan diantaranya mudah dipisahkan dan dapat digunakan kembali[2]. Proses katalitik katalis homogen sangat efisien untuk berbagai macam reaksi, tapi katalis homogen memiliki beberapa kelemahan yaitu kesulitan pemisahan katalis dari produk yang tidak ekonomis dan menyebabkan masalah lingkungan[3]. Untuk mengatasi masalah ini dapat dilakukan heterogenisasi dengan menggunakan *support*, *support* yang sering digunakan adalah meterial berpori.

Salah satu matrial mesopori yang berkembang dengan baik adalah silika. Silika menarik karena mempunyai sifat yang stabil secara termal, tidak berbahaya dan murah[4].Penggunaan silika mesopori telah banyak diteliti. Silika mesopori pertaman kali dilaporkan pada tahun 1992. Semenjak itu terjadi peningkatan signifikan pada kontrol morfologi, penyesuaian ukuran pori, variasi komposisi dan aplikasinya[5].

Silika memiliki beberapa sifat 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 reversibel[6]. Silika merupakan salah satu bahan kimia berbentuk padatan yang banyak dimanfaatkan sebagai *support* katalis, adsorben, *drug delivery*[7-9]. Modifikasi pada silika dapat dilakukan untuk meningkatkan aktifitas katalitiknya[10-14].

Material silika mesopori yang paling umum digunakan sebagai katalis dan adsorben diantaranya MCM-41 (*Mobile Crystalline of Matter 41*), MCM-48 (*Mobile Crystalline of Matter 48*), SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous-15*), dan SBA-16 (*Santa Barbara Amorphous-16*), yang memiliki ukuran pori, luas permukaan, volume pori dan morfologi pori yang berbeda [15]. MCM-41 memiliki keunggulan pada struktur pori heksagonal yang teratur, distribusi ukuran pori yang sempit dan luas area permukaan yang besar.

Silika mesopori dapat difungsionalisasi dengan material anorganik maupun organik untuk merubah sifat fisika maupun kimia[16]. Kinerja aktivitas katalitik dan fenomena adsorpsi dapat ditingkatkan, sebelumnya telah ada peneliti yang memodifikasi struktur permukaan MCM-41 dengan

mengrafting logam seperti Cu, Zn, V, Co, Al, Fe, Ti pada kerangka MCM-41[17-19]. MCM-41 yang telah difungsionalisasikan ini memberi peranan penting dalam aktifitas katalitik, adsorpsi dan pemisahan[20]. Hampir semua jenis logam transisi dan beberapa unsur golongan utama telah dimasukkan ke dalam kerangka molekul mesopori sebagai aktif site untuk meningkatkan aktivitas katalitik dan daya adsorpsinya[21].

Estu dkk, telah berhasil mensintesis katalis heterogen antara Cu(II) yang diamobilisasi pada silika modifikasi dan telah melakukan uji pendahuluan aktifitas katalitiknya dalam reaksi transeterifikasi. Modifikasi dari silika mesopori dilakukan dengan menggunakan anilin dan BF_3 yang bertujuan agar terbentuk interaksi elektrostatik antara *support* dengan kompleks yang merupakan sisi aktif dari katalis yang dihasilkan[6]. Namun pada penilitian sebelumnya belum dilakukan sintesis logam yang dimodifikasi dengan anilin saja. Anilin dapat menerima proton (H^+) dari gugus silanol (-Si-OH) pada permukaan silika sehingga terbentuk silika bermuatan negatif (-SiO^-). Pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis heterogen Cu(II) dengan silika mesopori yang dimodifikasi dengan anilin, juga dilakukan sintesis katalis Cu(II) pada *support* silika amorf dan silika mesopori, kemudian dilihat nilai metal *loading* (banyaknya katalis yang ter*grfating*) untuk masing-masing katalis.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Alat dan Bahan

Alatan yang digunakan pada penelitian adalah beberapa peralatan gelas, kondensor, desikator, *autoclave*, timbangan analitik, *magnetic stirrer*, oven dan pH meter. Instrumen yang digunakan berupa *X-Ray Diffraction* (XRD) (*Philips X-pert powder diffractometer*), *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR Perkin Elmer 1600 series), *Atomic Absorption Spectroscopy* (Younglin 8020 AAS). Bahan yang digunakan natrium silikat (Na_2SiO_3) (Merck), cetyltrimethylamonium bromide (CTABr) ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$) (Merck), asam asetat glasial (CH_3COOH) (Merck), anilin ($C_6H_5NH_2$) (Merck), toluena($C_6H_5CH_3$) (Merck), metanol (CH_3OH) (Merck), asam klorida (HCl), tembaga nitrat ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$) (Merck), akuades (H_2O).

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Sintesis Silika Mesopori

Silika mesopori disintesis dengan metode hidrotermal. Bahan-bahan disiapkan dengan perbandingan mol Na_2SiO_3 : CTABr : H_2O = 1 : 0,53 : 120. Kedalam gelas piala yang telah diisi dengan 133 mL akuades ditambahkan perlahan–lahan 11,86 g CTABr dengan pengadukan yang lambat. CTABr dilarutkan sampai didapatkan campuran bening keputihan. Kedalam larutan CTABr ditambahkan 5,7 mL Na_2SiO_3 secara perlahan-lahan sampai terbentuk dispersi koloid. pH koloid dibuat menjadi 11 dengan penambahan asam asetat glasial. Campuran antara larutan template CTABr dengan Na_2SiO_3 akan membentuk gel, kemudian gel tersebut didiamkan selama 12 jam pada temperatur ruang. Gel yang terbentuk tersebut dimasukkan kedalam botol polietilen, kemudian botol tersebut dimasukkan kedalam *autoclave* dan dipanaskan pada temperatur 110 ^oC selama 72 jam (3 hari) di dalam oven. Setelah dikeluarkan dari oven, padatan yang terbentuk didinginkan kemudian disaring. Padatan yang didapatkan didiamkan pada temperatur kamar selama 12 jam, selanjutnya dipanaskan kembali selama 12 jam pada temperatur 105 ^oC. Produk yang didapatkan disebut silika mesopori as-sintesis (SM_{as}).

2.2.2. Penghilangan Molekul Surfaktan dengan metode ekstraksi

Padatan SM_{as} direfluks dengan menggunakan campuran metanol : HCl (perbandingan volume metanol : HCl = 9 : 1) pada temperatur 70^oC selama 2 jam. Setelah itu suspensi disaring dan padatan yang didapatkan dicuci dengan metanol sebanyak 2 kali, kemudian dilanjutkan dengan air sebanyak 1 kali. Padatan dikeringkan pada temperatur kamar selama 12 jam dan selanjutnya dipanaskan dalam oven pada temperatur 105^oC selama 12 jam untuk menghilangkan sisa air. Padatan yang diperoleh tersebut merupakan silika mesopori [SM]. Silika mesopori [SM] ini

dikarakterisasi dengan menggunakan XRD dan FTIR

2.2.3. Modifikasi Silika Mesopori

Sebanyak 4 g padatan SM dipanaskan sambil diaduk selama 3 jam pada temperatur 200˚C untuk proses aktifasi dan padatan yang terbentuk disebut silika mesopori aktifasi (SM_a). Padatan SM_a ini dilarutkan dengan anilin dalam pelarut toluena dengan rasio mol >SiOH : anilin = 1 : 1,2. Setelah itu distirrer selama 24 jam dengan kecepatan 300 rpm. Suspensi yang terbentuk kemudian disaring, dicuci dengan toluena kemudian dikeringkan dalam desikator. Padatan yang didapatkan adalah silika mesopori modifikasi (SM_mN). Silika mesopori modifikasi (SM_mN) ini dikarakterisasi dengan menggunakan XRD dan FTIR.

2.2.4. Amobiliasasi Cu(II) pada silika amorf (S_a), silika mesopori (SM) dan silika Modifikasi (SM_mN).

0,1 g S_a disuspensikan pada 10 mL larutan Cu^{2+} 0,002 M kemudian distirer pada temperatur kamar selama 24 jam. Suspensi yang didapatkan disentrifus untuk mendapatkan amobilat silika amorf-Cu(II) (Sa-Cu(II)). Penentuan logam Cu(II) yang diamobilisasi pada permukaan silika amorf (amobilat) dengan cara mengukur filtrat dengan menggunakan AAS. Prosedur yang sama juga dilakukan untuk mengamobilisasi Cu(II) pada permukaan SM dan SM_mN.

2.2.5. Uji Leaching Tembaga (II)

Pengujian kestabilan ketiga amobilat yaitu : S_a-Cu(II), SM-Cu(II) dan SM_mN-Cu(II) dengan cara menimbang 0,0050 g masing-masing amobilat yang dilarutkan kedalam 10 mL H_2O kemudian distirer selama 24 jam. Suspensi yang terbentuk disentrifus. Filtrat diambil untuk mengukur logam Cu(II) dengan AAS untuk penentuan uji leaching Cu(II) dari amobilat.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Sintesis Silika Mesopori

Silika mesopori disintesis dengan menggunakan metode hidrotermal dengan natrium silikat sebagai sumber silika, *cetyltrimethylammonium bromide* (CTABr) sebagai *template agent* dan akuades sebagai pelarut. Sintesis silika mesopori ini dipengaruhi oleh berbagai faktor seperti surfaktan, waktu dan temperatur sintesis hidrotermal, dan pengkondisian pH. Faktor-faktor tersebut dapat mempengaruhi diameter pori, ketebalan dinding dan struktur dari senyawa akhir[22]. Rasio mol Na_2SiO_3 : CTABr : H_2O yang digunakan adalah 1 : 0,53 : 120. Mol Na_2SiO_3 dilebihkan dari mol CTABr karena ion-ion silikat akan membentuk jaringan SiO_2. Jika mol SiO_2 sedikit maka silika mesopori yang dihasilkan akan memiliki dinding pori yang tipis, sehingga akan mengurangi sifat mekanik dari silika mesopori tersebut[23].

CTABr merupakan surfaktan yang bertindak sebagai tempat pengarah (prekursor) susunan heksagonal silika mesopori dengan cara membetuk misel[24]. Pada konsentrasi terendah, surfaktan akan ada sebagai monomer dalam larutan. Dengan meningkatnya konsentrasi surfaktan membuat pembentukan misel menjadi lebih mudah, misel mula-mula berbentuk *spherical*. Peningkatan konsentrasi lebih lanjut menimbulkan agregasi pada misel dan dapat mengakibatkan pemanjangan misel untuk membentuk batangan dalam larutan. Kenaikan lebih lanjut pada konsentrasi surfaktan menimbulkan aglomerasi pada misel berbentuk *spherical* ataupun silinder menjadi *rod-like micelles* dalam fasa heksagonal. Ketika penambahan silika pada sistem anion, silika melapisi permukaan dari misel surfaktan melalui ion – exchage. Silika ini membungkus misel kemudian membentuk fasa heksagonal yang terlihat pada produk akhir[25]. Padatan yang terbentuk disebut produk silika mesopori as-sintesis (Sm_{as}) dengan masih adanya CTABr pada porinya.

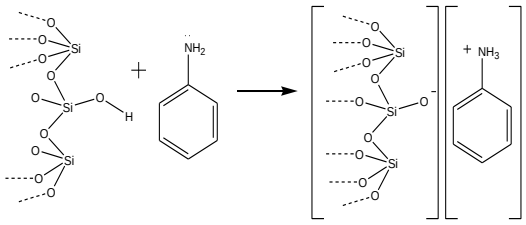
Pengilangkan *template* CTABr yang ada pada pori produk as-sintesis ini dilakukan dengan cara direfluks menggunakan campuran pelarut metanol : HCL. Metode ini dinamakan dengan metode ektraksi. Proses ektraksi ini akan melarutkan surfaktan (CTABr) yang terikat pada pori.

Metanol berfungsi untuk melarutkan senyawa organik atau surfaktan sedangkan asam klorida berfungsi untuk memutuskan ikatan antara surfaktan dengan dinding dari silika dan melarutkan senyawa anorganik sisa reaksi yaitu NaBr. Kelebihan penghilangan *template* dengan metoda ektraksi adalah dinding dari silika mesoporinya masih utuh dibandingkan dengan metoda kalsinasi[26]. Jika dilakukan penghilangan *template* dengan menggunakan metoda kalsinasi akan menyebabkan dinding dari silika mesoporinya tipis. Hasil dari ekstraksi ini didapatkan padatan silika mesopori (SM) yang bewarna putih.

3.2 Modifikasi Silika mesopori

Silika mesopori memiliki sisi asam yang kurang bagus, untuk meningkatkan sifat dari silika mesopori terebut dapat dilakukan dengan berbagai metode diantaranya adalah dengan memodifikasi permukaan silika mesopori[27]. Modifikasi dilakukan untuk membentuk interaksi elektrostatis antara *support* silika mesopori dengan logam tembaga yang merupakan sisi aktif dari katalis yang dihasilkan. Modifikasi silika pada penilitian ini dilakukan dengan menggunakan anilin dalam pelarut toluena. Anilin merupakan basa bronsted yang mempunyai kemampuan menerima proton dari gugus silanol (>Si-OH) pada silika sehingga membentuk silika bermuatan negatif $[Si\text{-}O]^-$ pada permukaan silika[28]. Proses modifikasi dilakukan dengan terlebih dahulu melakukan aktifasi pada silika dengan cara memanaskan silika mesopori pada suhu 200^{o}C. Aktifasi ini dilakukan dengan tujuan membuka pori dan menghilangkan pengotor yang ada pada permukaan silika.

Silika aktifasi ditambahkan dengan anilin dalam pelarut toluena, jumlah mol anilin yang digunakan lebih banyak dari mol >SiOH supaya anilin bisa menerima semua H^+ yang terikat pada >SiOH. Silika mesopori yang berwarna putih membentuk suspensi berwarna coklat setelah ditambahkan anilin dan toluena. Toluena berperan sebagai pelarut anilin tapi tidak melarutkan silika. Campuran silika anilin ini disaring sehingga didapatkan endapan dari silika yang bewarna putih. Endapan dicuci dengan toluena untuk melarutkan senyawa organik yang terdapat pada endapan. Endapan yang terbentuk ini merupakan silika mesopori yang dimodifikasi disebut dengan SM_mN. Permukaan pori dari silika ini termodifikasi oleh anilin. Adapun skema reaksi pembentukan silika mesopori modifikasi pada Gambar 1.



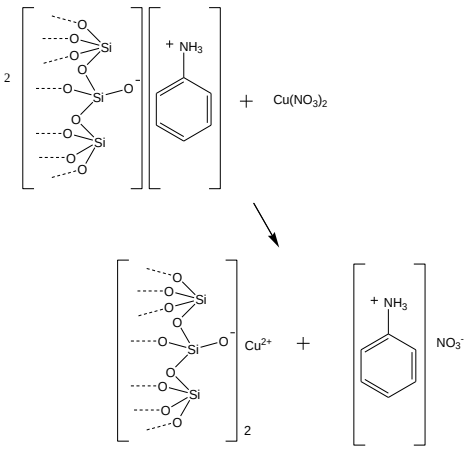
Gambar 1. Mekanisme modifikasi silika mesopori dengan anilin.

3.3. Amobiliasasi Cu(II) pada silika amorf (Sa), silika mesopori (SM) dan silika Modifikasi (SMmN).

Luas permukaan, interaksi permukaan yang berbeda dari silika amorf dengan silika mesopori dan silika mesopori modifikasi akan memberikan pengaruh yang berbeda saat diamobilisasi. Silika amorf memiliki luas permukaan yang lebih kecil dibandingkan dengan silika mesopori karena pada silika amorf hanya terdapat pori eksternal sedangkan silika mesopori mempunyai pori eksternal dan juga pori internal yang memperbesar luas permukaan[29]. Antara silika mesopori dengan silika modifikasi juga memiliki perbedaan karena modifikasi pada permukaan dari pori dengan senyawa organik dapat merubah sifat fisika dan kimianya[30]. Pada silika mesopori terdapat gugus silanol Si-O-H sedangkan pada silika mesopori modifikasi silika mesopori menjadi bermuatan negatif $Si\text{-}O^-$. Dengan berbedanya sifat dari masing-masing support maka dilakukan amobilisasi katalis tembaga pada support silika amorf, silika mesopori dan juga silika mesopori modifikasi untuk mengetahui mana support yang bagus. Katalis tembaga diamobilisasi pada pada permukaan *support* dengan mereaksikan tembaga nitrat dengan

akuades yang berperan sebagai pelarut. Pelarut yang digunakan akuades karena kelarutan dari tembaga nitrat dapat larut dengan mudah didalam akuades. Larutan dicampurkan dengan *support* supaya logam tembaga dapat berinteraksi dengan permukaan dari *support*. Amobilisasi logam tembaga yang dilakukan pada *support* S_a, SM, SM_mN menghasilkan katalis hetorogen S_a-Cu(II), SM-Cu(II) dan SM_mN-Cu(II).

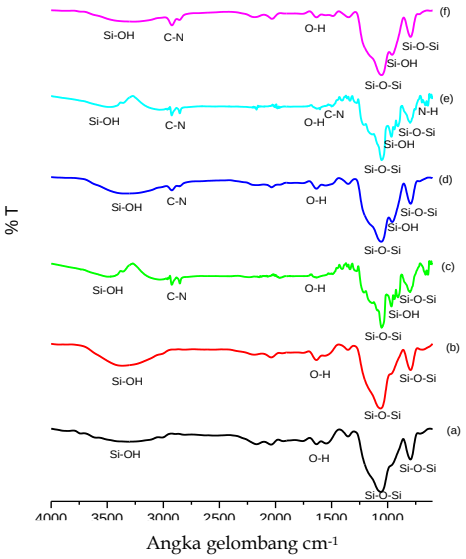
Amobilisasi katalis tembaga pada ketiga support ini dilakukan untuk membadingkan nilai *metal loading* dan *leaching* dari masing-masing *support*. Banyaknya logam yang tergrafting pada masing-masing support bisa berbeda karena interaksi logam tembaga pada ketiga support berbeda. Dimana di asumsikan banyak logam yang tergrafting pada permukaan silika mesopori modifikasi lebih banyak karena permukaannya sudah dimodifikasi menyebabkan ion logam yang bermuatan positif lebih banyak terikat pada permukaan. Pada silika modifikasi (SM_mN) ion Cu^{2+} berikatan dengan dua buah >Si-O$^-$ sehingga didapatkan SM_mN-Cu(II). Untuk mengetahui *metal loading* dan *metal leaching* dari logam pada ketiga *support* dilakukan anilisis dengan menggunakan AAS. adapun mekanisme grafting logam pada permukaan silika mesopori modifikasi dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Mekanisme amobilisasi logam tembaga pada silika modifikasi anilin

3.2 Hasil Analisis dengan Fourier Transform Infra-Red (FT-IR)

Spektroskopi infrared adalah teknik yang berdasarkan pada vibrasi atom dalam molekul. FTIR digunakan untuk mengidentifikasi material, menentukan komposisi dari campuran, dan membantu memberikan informasi dalam memperkirakan struktur molekul[12]. Spektra FTIR dari silika amorf (S_a), silika amorf tembaga(II) (S_a-Cu(II), silika mesopori (SM), SM-Cu(II), silika modifikasi (SM_mN) dan SM_mN-Cu(II) dapat dilihat pada gambar dibawah.



Gambar 3. Spektrum FTIR dari (a) S_a (b) S_a-Cu(II) (c) SM (d) SM-Cu(II) (e) SM_mN (f) SM_mN-Cu(II)

Pita serapan utama yang menunjukan gugus fungsi pada silika adalah pada angka gelombang 1130-1000 cm^{-1} yang merupakan pita serapan spesifik dari >Si-O-Si< *asymetric stretching* dan pada angka gelombang 3700 – 3200 cm^{-1} adalah pita serapan spesifik >Si-OH *stretching* dari silanol. Untuk ketiga support yang diuji yaitu S_a,SM dan SM_mN terdapat pola-pola pita serapan utama yang menunjukan *stratching* gugus silanol (>Si-OH) pada angka gelombang 3315 cm^{-1}, 3495 cm^{-1}, dan 3474 cm^{-1}, pita serapan kedua menandakan vibrasi *asymetric stretching* gugus siloksan (>Si-O-Si<) pada angka gelombang 1061 cm^{-1}, 1054 cm^{-1}, dan 1053 cm^{-1}, yang diperkuat dengan pita serapan pada angka

gelombang 796 cm^{-1}, 800 cm^{-1}, dan 799 cm^{-1} yang mengindikasikan vibrasi *streching symetric* (>Si-O-Si<) dari gugus siloksan. Selain itu juga terdapat pita serapan pada angka gelombang 1930 cm^{-1}, 1963 cm^{-1}, dan 1965 cm^{-1} mengindikasikan SiO_2 overtune. Pita serapan pada angka gelombang 1630 cm^{-1}, 1635 cm^{-1}, dan 1604 cm^{-1} mengindikasikan *streching* O-H dari H-O-H dari molekul air yang terserap pada proses pengerjaan[30]. Pita serapan pada angka gelombang 966 cm^{-1}, dan 966 cm^{-1} yang mengindikasikan vibrasi Si-OH untuk SM dan SM_mN.

Terdapat perbedaan pita serapan antara silika mesopori (SM) dibandingkan dengan pita serapan silika amorf (S_a). Perbedaan terdapat pada angka gelombang 2852 cm^{-1} yang mengindikasikan *bending* C-H serta pada angka gelombang 2924 cm^{-1} yang merupakan vibrasi *stretching* $-CH_2$. Adanya pita serapan pada daerah tersebut menandakan masih adanya surfaktan CTABr pada pori dari silika mesopori. Proses pengilangan surfaktan dengan motoda ekstraksi, meskipun sudah dibantu dengan refluks masih menyisakan surfaktan pada permukaan pori. Ini didukung oleh penelitian sebelumnya yang tidak bisa menghilangkan surfaktan 100%. Tapi proses penghilangan surfaktan dengan metoda ekstraksi ini memiliki keunggulan pada dinding porinya yang masih utuh, jika penghilangan surfaktan menggunakan metoda kalsinasi menyebabkan dinding dari permukaan pori tidak utuh.

Silika modifikasi memiliki perbedaan pita dengan silika mesopori yang menandakan proses modifikasi dengan anilin telah terjadi yaitu adanya pita serapan pada angka gelombang 1499 cm^{-1} yang merupakan pita serapan dari *stretching* C-N aromatis dari molekul anilin, ini menandakan anilin ikut berpartisipasi sebagai basa bronsted yang berfungsi mengaktifkan spesies silanol pada permukaan silika modifikasi sehingga didapatkan gugus $-[SiO^-]$, pita serapan tersebut menandakan proses modifikasi telah berhasil. Data serapan anilin juga diperkuat dengan munculnya pita serapan pada angka gelombang 799 cm^{-1}, yang menunjukkan adanya vibrasi *wagging* NH_2.

Keberhasilan proses amobilisasi dapat dilihat dari spektrum FTIR sebelum penggraftingan dan setelah pengraftingan. Masuknya logam kedalam pori eksternal dan internal dapat dilihat dari pergeseran spektum menyeluruh. Adanya logam tembaga pada silika amorf membuat pita serapan bergeser kearah bilangan golombang yang lebih besar, pita serapan bergeser dari 3315 cm^{-1} menjadi 3365 cm^{-1}. Terjadinya pergeseran kebilangan gelombang yang lebih besar menandakan semakin sulitnya vibrasi dari molekul. Keberadaan ion logam pada permukaan silika amorf menyebabkan fibrasi menjadi terganggu.

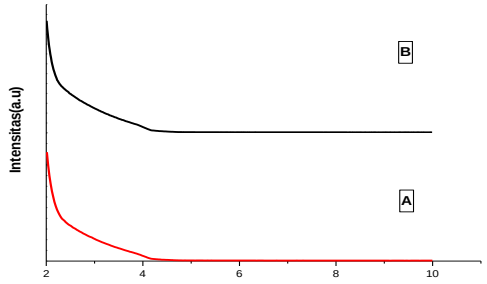
Keberhasilan proses amobilisasi pada silika mesopori dapat dilihat pada gambar 3c dan d. Terjadi pergeseran pita serapan dari 3339 cm^{-1} menjadi 3495 cm^{-1} menandakan logam Cu(II) telah tergrafting pada permukaan silika mesopori. Pada silika modifikasi juga terjadi pergeseran pita serapan dari angka gelombang 3474 cm^{-1} ke 3263 cm^{-1} yang menandakan telah tergraftingnya Cu(II) pada permukaan silika mesopori. Adanya ion Cu(II) pada permukaan *support* ini menyebabkan adanya polarisasi dari ion sehingga menyebabkan sampel sedikit lebih mudah berfibrasi yang ditandai dengan bergesernya pita serapan kearah angka gelombang yang lebih kecil. Keberhasilan juga dapat dilihat dari penguran intensitas vibrasi OH yang menandakan H^+ telah digantikan oleh Cu(II).

3.3. Hasil Analisis dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Analisis menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) bertujuan untuk mengetahui fasa dan ketabilan yang terbentuk dari hasil sintesis. Silika mesopori yang digunakan sebagai suport memiliki fasa semikristalin, pola difraksi untuk silika mesopori dapat diamati pada daerah sudut kecil (*small angel*) 1°- 4°pada daerah 2θ. Munculnya puncak kuat yang lebar pada daerah tersebut mengindikasikan terbentuknya silika mesopori. Pada gambar 4.a dapat dilihat

bahwa pola difraksi dari silika mesopori yang didapatkan mirip dengan pola difraksi yang didapatkan oleh Sri wahyuni dkk [46].

Gambar 4 merupakan difraktogram untuk silika modifikasi, dari gambar dapat dilihat bahwa pola difraksi dari silika mesopori dengan silika modifikasi tidak berubah hanya terjadi penurunan intesitas yang menandakan telah termodifikasinya permukaan silika mesopori dan terjadinya pergeseran kearah 2 θ yang lebih besar karena berkaitan dengan ukuran pori dari silika.

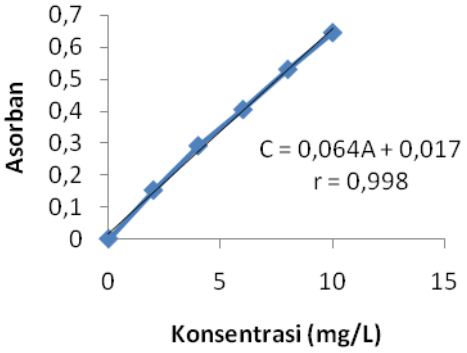


Gambar 4. Difraktrogram dari silika mesopori dan silika modifikasi.

Pola difragtogram yang sama dari silika mesopori dengan silika modifikasi menandakan setelah dilakukannya modifikasi struktur pori dari silika masih tetap sama dan modifikasi tidak merusak pori dari silika mesopori.

3.4. *Hasil Analisis dengan Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)*

Analisis menggunakan AAS pada sintesis katalis teramobilisasi bertujuan untuk menentukan kadar ion logam Cu^{2+} yang terdapat dalam amibilat (*metal loading*) dan menentukan kadar ion logam Cu^{2+} setelah uji kestabilan amobilat yang dihasilkan (*metal leaching*).



Gambar 5. Kurva kalibrasi larutan standar Cu

Berdasarkan kurva kalibrasi larutan standar pada gambar 5 didapatkan nilai koefisien korelasi (r) 0,998. Setelah dilakukan uji statistik dengan meggunakan tingkat kepercayaan 99%, maka persamaan regresi larutan standar ini dapat digunakan karena nilai r hitung > r tabel.

Hasil metal loading dan metal leaching dari logam tembaga pada ketiga support yang digunakan dapat dilhat pada tabel dibawah ini.

Tabel 1. Nilai metal loading dan leaching pada support katalis.

No	Amobilat	Metal loading[1]	Metal leaching[2]
1	S_a-Cu(II)	8,01 %	0,0037%
2	SM-Cu(II)	33,74%	0,028%
3	SM_mN-Cu(II)	43,34%	0,01%

$$^{1}\text{Metal loading} = \frac{\text{jumlah logam dalam amobilat (g)}}{\text{jumlah logam mula-mula(g)}} \times 100\%$$

$$^{2}\text{Metal leaching} = \frac{\text{jumlah logam yang terlarut (g)}}{\text{jumlah amobilat (g)}} \times 100\%$$

Silika modifikasi (SM_mN) sebagai *suport* menghasilkan nilai metal *loading* yang lebih besar dibandingkan dengan silika mesopori (SM) dan silika amorf (S_a). Ini disebabkan karena silika modifikasi permukaannya sudah dimodifikasi dengan menggunakan anilin yang dapat menerima H^+ dari gugus silanol sehingga membentuk silika yang bermuatan negatif $[>Si\text{-}O]^-$ menyebabkan logam lebih mudah terikat pada permukaan

silika modifikasi. Semakin besar nilai metal *loading* akan semakin banyak Cu yang berinteraksi dengan *suport*, sehingga sangat bagus digunakan sebagai katalis. Nilai metal *loading* dari *support* SM lebih kecil dari SM_mN karena porinya belum dimodifikasi menyebabkan logam tidak begitu mudah untuk berikatan dengan permukaan silika, tapi nilai metal *loading*nya jauh lebih besar dibandingkan dengan S_a karena pori dari silika mesopori lebih seragam dari pada pori dari S_a. Adanya logam yang ter*loading* pada *support* ini dapat dilihat dari hasil FTIR dimana terjadi pengurangan itensitas pita serapa untuk gugus silanol. *Metal loading* yang meningkat setelah dilakukan modifikasi pada *support* dapat dikaitkan dengan selektifitas katalis, karena logam yang ada pada *support* lebih banyak.

Leaching merupakan proses lepasnya ion logam yang telah berinteraksi dengan *support* ke dalam pelarut. Uji *leaching* ini dilakukan untuk mengetahui kestabilan dari ion logam Cu^{2+} dalam berinteraksi dengan *support*. Semakin rendah nilai *leaching* maka semakin sedikit ion logam yang lepas kepelarut, sedangkan jika semakin besar nilai *leaching* nya maka semakin besar ion logam yang lepas dari amobilat. Dari tabel 1 diketahui nilai metal leaching logam Cu^{2+} dari suport Sa sebesar 0,00037 %, SM 0,028 %, SMmN 0,01%. Nilai matal *leaching* Untuk SM_mN berada diantara S_a dan SM. Nilai metal *leaching* yang besar dari SM menandakan Ion logam kurang stabil berikatan dengan permukaan pori ini karena masih adanya CTABr pada permukaan porinya. Nilai metal *loading* yang rendah dari 10% menandakan katalis dengan *support* tersebut stabil dan interaksi antara *support* dan logam kuat, sehingga dapat digunakan sebagai katalis heterogen.

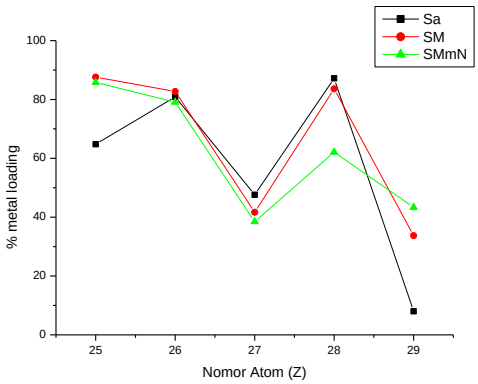
Hasil dari *metal loading* dan *leaching* dari logam tembaga dengan berbagai *support* dibandingkan dengan beberapa logam dapat dilihat pada tabel dibawah.

Tabel 2. Perbandingan nilai *metal loading* dan *metal leaching* dengan beberapa logam.

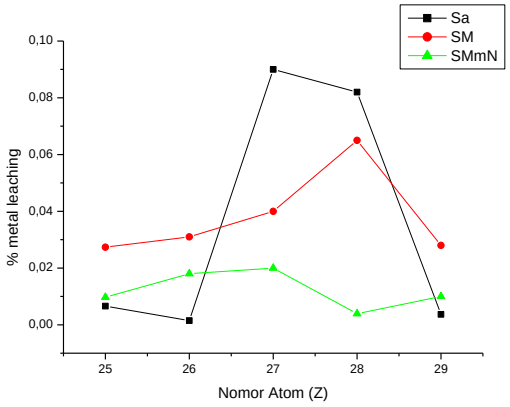
No	Amobilat	% Metal loading	% Metal leaching
1	S_a		
	S_a-Mn[1]	64,80	0,0066
	S_a-Fe[2]	89,90	0,015
	S_a-Co[3]	45	0,09
	S_a-Ni[4]	87,19	0,0082
	S_a-Cu	8,01	0,0037
2	SM		
	SM-Mn[1]	87,62	0,02737
	SM-Fe[2]	42,72	0,031
	SM-Co[3]	41,67	0,04
	SM-Ni[4]	83,62	0,065
	SM-Cu	33,74	0,028
3	SM_mN		
	SM_mN-Mn[1]	85,83	0,0097
	SM_mN-Fe[2]	79,09	0,018
	SM_mN-Co[3]	38,48	0,02
	SM_mN-Ni[4]	62,10	0,039
	SM_mN-Cu	43,34	0,01

[1] Pebrika dkk, [2] Meza dkk, [3] Thalabul dkk, [4] Dina dkk.

Pada tabel diatas dapat dilihat bahwa nilai metal *loading* yang paling tinggi untuk S_a adalah logam Ni sedangkan untuk SM dan SM_mN metal *loading* paling besar adalah adalah logam Mn. Untuk metal *leaching* yang paling kecil untuk S_a adalah logam Cu. Dari tabel diatas dapat dilihat nilai metal *loading* katalis tembaga relatif rendah dibandingkan dengan nilai metal *loading* dari katalis logam transisi lain seperti Ni, Co, Fe, dan Mn hal ini di asumsikan karena Cu^{2+} memiliki keelektropositifan yang lebih kecil dibandingkan dengan logam yang lain. Menyebabkan logam realtif lemah terikat pada *support* dibandingkan dengan logam dengan keelektopositifan yang lebih besar.



Gambar 6. Perbandingan nilai metal *loading* pada ketiga *support*



Gambar 7. Perbandingan nilai metal *leaching* pada ketiga *support*

Berdasarkan gambar diatas nilai metal *loading* pada *support* SM dan SM_mN nilai metal *loading* paling tinggi terdapat pada logam Mn^{2+}, nilai metal *loading* yang paling rendah untuk *support* S_a dan SM adalah logam Cu^{2+}. ini dikarenakan ion mangan memiliki kelektropositifan yang lebih besar menyebabkan ion logam ini lebih kuat berinteraksi dengan gugus bermuatan negatif dari SiO^-. Sedangkan logam Cu^{+2} mempunyai keelektropositifan yang paling kecil, menyebabkan nilai metal *loading*nya relatif kecil dibandingkan logam lain. Untuk *support* SM_mN metal *loading* yang paling rendah pada logam Co^{2+}. Hal ini diasumsikan karena logam Co^{+2} kurang stabil menyebabkan logam ini relatif lebih rendah terloading dibandingkan logam lain. Dari grafik diatas dapat dilihat nilai metal *loading* dan metal *leaching* pada ketiga *support* yang didapatkan bervariasi.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa modifikasi silika mesopori dengan anilin tidak mengganggu struktur semikristaslin dari silika mesopori dimana hal ini dapat dilihat dari hasil analisis dengan XRD. Proses modifikasi dan grafting logam Cu(II) dapat dibuktikan dengan FTIR. Modifikasi pada silika juga dapat meningkatkan nilai metal *loading* dari katalis. Hasil pengukuran dengan AAS menunjukkan bahwa nilai Cu-*loading* dari silika mesopori modifikasi ini (43%) lebih baik dibandingkan dengan silika amorf dan silika mesopori (8% dan 33%). Untuk nilai Cu-*leaching*nya, *support* silika mesopori modifikasi mempunyai nilai *leaching* yang berada diantara silika amorf dan silika mesopori (0,01% berbanding 0,0037 dan 0,028%).

V. Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih kepada analis laboratorium Kimia Material yang telah membantu dalam penelitian ini.

Referensi

1. Fernandez, R. B ., **2010**, Penggunaan Kompleks Logam Transisi Sebagai Katalis Heterogen dalam Berbagai Macam Reaksi kimia. Program Studi Kimia Pascasarjana Universitas Andalas – Journals Review . Padang.
2. Tang, D., Zhang, L., Zhang, Y., Zhen-An, Q., Liu, Y., and Huo, Q., **2012**, Mesoporous Silica Nanoparticles Immobilized Salicylaldimine Cobalt Complexes as High Efficient Catalysts for Polymerization of 1,3-butadiene, *J. of Colloid and Interface Science* , 369, 338–343.
3. Ren, Y., Yue , B., Gu, M., and He, H., **2010**, Progress of the Application of Mesoporous Silica-Supported Heteropolyacids in Heterogeneous Catalysis and Preparation of Nanostructured Metal Oxides, *Materia* , 3, 764-785.
4. Nandiyanto,A. B. D., Kim, S.G., Iskandar, F., and Okuyama, K., **2009**, Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-

size controllable pores and outer diameters, *Microporous and Mesoporous Materials*, 120, 447–453.

5. Huirache-Acuña, R. Nava, R., Peza-Ledesma L. C., Lara-Romero, J., Alonso-Núñez, G., Pawelec, B., and Rivera-Muñoz, M.E., **2013**, SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts, *Materials, 6*, 4139-4167.
6. Admi, Widi. E., Syukri. **2015**, Sintesis dan Karakterisasi Katalis Cu(Ii) Yang diamobilisasi pada Silika Modifikasi.*J. Kimia Unand (ISSN No. 2303-3401)*, Volume 4 Nomor 1, 116-122.
7. Afriani S. R., Syukri, dan Arief, S., **2014**, Sintesis dan karakterisasi katalis Fe(II) yang diamobilisasi pada silika modifikasi dan uji pendahuluan aktifitas katalitiknya dalam reaksi transesterifikasi. *J. Kimia Unand (ISSN No. 2303-3401)*, Volume 3, Nomor 4: 29-35.
8. Ho, K.Y., McKay, G., and Yeung, K.L., **2003**, Selective adsorbents fromordered mesoporous silica. *Langmuir*, 19, 3019–3024.
9. C.Y. Li, N. Qi, Z.W. Liu, B. Zhou, Z.Q. Chen, and Z. Wang., **2016**, Effect of synthesis temperature on the ordered pore structure inmesoporous silica studied by positron annihilation spectroscopy, *Applied Surface Science*, 363: 445–450.
10. Delia, I., Admi, dan Syukri, **2012**, Penentuan Kondisi Optimum Aktifitas Katalitik Fe(II)-Asetonitril yang diamobilisasi pada Silika Modifikasi dalam Reaksi Transesterifikasi, *J.Kimia Unand*, Volume 1 Nomor 1: 13-20.
11. Fauzan, R., Syukri, dan Emdeniz, **2012**, Optimasi Aktifitas Katalitik Co(II) Asetonitril yang diamobilisasi pada Silika Modifikasi dalam Reaksi Transesterifikasi. *J. Kimia Unand*, Volume 1 Nomor 1: 106-113.
12. Noerma S. F. N., Syukri, dan Zulhadjri, **2013**, Penentuan kondisi optimum aktivitas katalitik Mangan(II) yang digrafting pada silika modifikasi. *J. Kimia Unand (ISSN No. 2303-3401)*, Volume 2 Nomor 1: 46-53.
13. Sari, R. M., Darajat, S., Arief, S., dan Admi, **2013**, Penentuan Kondisi Optimum Aktifitas Katalitik Ni(II)-Asetonitril yang diamobilisasi pada Silika Modifikasi untuk Reaksi Transesterifikasi, *J. Kimia Unand (ISSN No. 2303-3401)*, Volume 2 Nomor 1:59-67.
14. Munawan, A., Syukri, Emdeniz, dan Efdi, M, ***2014***, Uji Pendahuluan Aktivitas Katalitik Katalis Mangan (II) Yang diamobilisasi pada Silika Modifikasi dalam Reaksi Transesterifikasi, *J.Kimia Unand (ISSN No. 2303-3401)*, Volume 3, Nomor 3:6-11.
15. Y. Li, N. Qi, Z.W. Liu, B. Zhou, Z.Q. Chen, dan Z. Wang, Effect of synthesis temperature on the ordered pore structure inmesoporous silica studied by positron annihilation spectroscopy. *Applied Surface Science*, 363 :445–450.
16. Laghaeia, M., Sadeghia, M., Ghaleib, B., dan Dinari, M, **2016**, The effect of various types of post-synthetic modifications on thestructure and properties of MCM-41 mesoporous silica. *Progress in Organic Coatings*, 90: 163–170.
17. Rath, D., Rana, S., and Parida, K. M, **2014**, Organic amine-functionalized silica-based mesoporous materials: an update of syntheses and catalytic applications. *RSC Adv*, **4:**57111-57124.
18. Li, y., Feng, Z., Lian, Y., Sun, K., Zhang, L., Jia, G., Yang, Q., and Li., C, **2005**, Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* 84: 41–49
19. Sahoo**,** D. P., Rath, D., Nanda, B., and Parida,K. M, 2015,Transition metal/metal oxide modified MCM-41 for pollutant degradation and hydrogen energy production: a review. *RSC Adv*, 5: 83707-83724.
20. Nanda, *B.,* Amaresh, C., Pradhan, and Parida, K.M., **2016**, A comparative study on adsorption and photocatalytic dye degradation under visible light irradiation by mesoporous MnO_2 modified MCM-41 nanocomposite,

Microporous and Mesoporous Materials, Volume 226: Pages 229-242.

21. Qin, J., Li, B., Zhang, B., Wei, Han, C., and Liu, J, **2015**, Synthesis, characterization and catalytic performance of well-ordered mesoporous Ni-MCM-41 with high nickel content, *Microporous and Mesoporous Materials*, 208: 181-187.
22. Blin, J., L., Harrier, G., Otjacqueus, C., and Bao-Lian So, **2000**, New Way to Synthesize: MCM-41 and MCM-48 Material with Toilered Pore Size, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 129, 57-66.
23. Ortiz,H., I., M., Silva, A., M., Cerda, L.,A.,G., Castruita,G., and Mercado, Y., A., P., **2012**, Hydrothermal Syinthesis of Mesoporous Silica MCM-41 Using Comercial Sodium Silicate, *J. Mex. Chem. Soc*, 57, 73-79.
24. Lestari, F., A., dan Ediati, R., **2011**,Sintesis dan Karakterisasi Katalis Zr-Al-MCM-41 dengan Metode Hidrotermal, *Prosiding Skripsi Semester Gasal, Institut Teknologi Sepuluh November*.
25. Edler, K., J., **1997**, Template Induction of Supramolecular Structure:Synthesis and Characterisation of the Mesoporous Molecular Sieve, MCM-41, *Tesis*, Research School of Chemistry, Australian National University.
26. Wahyuni, S., Syukri, S., dan Admi, A., **2015**, Sintesis dan Karakterisasi Silika Mesopori secara hidrotermal; Komparasi antara Kalsinasi dan Ekstraksi pada Penghilangan Molecular Templating Agent. *J.Kimia Unand*.
27. Ahmad, A., H., M., Rasid., A., H., Fadzil., S., H., Rashid., and Kassim, **2011**, Synthesis and characterization of $CuO_2(acac)_2$ supported on functionalized MCM-41 containing thiourea ligand, *2nd Internasional Conference on Chemistry and Chemical Engineering Singapore*.
28. Munawan, A., Syukri, Emdeniz, and Efdi, **2014**, M., Uji Pendahuluan Aktivitas Katalitik Katalis Mangan(II) yang di Amobilisasi pada Silika Modifikasi dalam Reaksi Transesterifikasi. *J. Kimia Unand,* 3, 6-11.
29. Ubaid, A., dan Munasir, **2016**, Pengaruh Variasi *Aging* Terhadap Porositas Nanosilika sebagai Adsorben Gas Nitrogen, *Jurnal Inovasi Fisika Indonesia (IFI),* Volume 05 Nomor 01, 1 – 6.
30. Laghaeia, M., Sadeghia, M., Ghaleib, B., and Dinari, M., **2016**, The effect of various types of post-synthetic modifications on thestructure and properties of MCM-41 mesoporous silica, *Progress in Organic Coatings*, 90, 163–170.