ISBN : 978-979-8911-97-2

PROSIDING
SEMINAR NASIONAL KIMIA (SNK) 2016

"Pengembangan Kimia Berbasis Kearifan dan Sumber Daya Alam Lokal: Integrasi Riset, Pendidikan dan Industri"

Mataram, 10 - 11 Agustus 2016
Puri Indah Hotel & Conventions, Mataram - Lombok

PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA & ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS MATARAM
Jl. Majapahit No. 62. Mataram - NTB
www.mipa.unram.ac.id
Telp / Fax : (0370) 646506

PROSIDING SEMINAR NASIONAL KIMIA –LOMBOK 2016

"Pengembangan Ilmu Kimia Berbasis Kearifan dan Sumber Daya Alam Lokal: Integrasi Riset, Pendidikan dan Industri"

Hak Cipta Dilindungi oleh Undang-undang

Copyright@2016

ISBN: 9-789798-911972

Editor:

Prof. Ir. Surya Hadi, M.Sc, Ph.D
Prof. Dr. Yana Maolana Syah
Prof. Dr. Euis Holisotan Hakim
Prof. Dr. Syamsul Arifin Ahmad
Prof. Dr. A. Bambang Setiaji
Dedy Suhendra, Ph.D
Erin Ryantin Gunawan, Ph.D

Diterbitkan oleh:

Program Studi Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Mataram

Alamat Penerbit:

Jl.Majapahit No.62 Mataram NTB Telp. (0376) 646506

Kata Pengantar

Bismillahhirrohmanirrohim,

Puji syukur kita panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah mencurahkan segala nikmat dan kesempatan yang diberikan sehingga Buku Prosiding Seminar Nasional Kimia – Lombok 2016 dengan tema " Pengembangan Kimia Berbasis Kearifan dan Sumber Daya Alam Lokal: Integrasi Riset, Pendidikan dan Industri" yang dilaksanakan pada tanggal 10-11 Agustus 2016 di Hotel Puri Indah Mataram.

Buku Prosiding ini memuat sejumlah artikel hasil penelitian pada berbagai aspek bidang kimia yang dilakukan oleh peneliti, akademisi dan praktisi industri serta mahasiswa dari berbagai daerah di seluruh indonesia yang dikumpulkan dan ditata oleh tim kepanitiaan dari Program Studi Kimia Fakultas MIPA Universitas Mataram. Dengan disusunnya Buku Prosiding ini, diharapkan dapat bermanfaat bagi kita semua dalam mengembangkan ilmu pengetahuan demi kemajuan bangsa dan negara.

Sebagai Panitia yang berkhidmat dalam memberi pelayanan sebaik-baiknya kepada seluruh peserta untuk kelancaran dan keberhasilan Seminar Nasional Kimia ini, kami mohon maaf yang sebesar-besarnya, jika terdapat kekurangan dalam persiapan, selama penyelenggaraan seminar berlangsung maupun kekurangan dalam isi Buku Prosiding ini. Kepada segenap pihak yang membantu hingga suksesnya penyelenggaraan seminar ini, kami menyampaikan banyak terimakasih dan penghargaan setinggi-tingginya, semoga kerjasama yang baik ini dapat terus terbina di masa mendatang.

Mataram, 1 Agustus 2016
Panitia SNK-Lombok 2016
Ketua,

PANITIA SNK - FMIPA UNRAM 2016

Dr. Maria Ulfa

KELOMPOK KEAHLIAN KIMIA ORGANIK (SNK01)

SNK01-01

EFEKTIVITAS KATALIS ASAM DAN BASA DALAM REAKSI HIDROLISIS *P*-METOKSIFENILASETONITRIL

EFFECTIVENESS OF ACID BASE CATALYSIS IN HYDROLYSIS OF *P*-METHOXYPHENYLACETONITRILE

Dwimaryam Suciati[1*], Sabirin Matsjeh[2], dan Bambang Purwono[2]
[1]Politeknik ATI Padang, Jl.Bungo pasang Tabing, Padang, 25171
[2]Universitas Gadjah Mada, Bulaksumur Yogyakarta, 55281
email: dwimaryamsuciati@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis asam p-metoksifenilasetat dari p-metoksifenilasetonitril. Senyawa ini merupakan intermediet penting dalam sintesis isoflavon daidzein dan genestein, yang berguna sebagai kemopreventif kanker. Dengan melakukan variasi asam dan konsentrasi, diketahui bahwa reaksi hidrolisis p-metoksifenilasetonitril dengan asam sulfat 65% adalah yang terbaik, dengan menghasilkan asam p-metoksifenilasetat berupa padatan putih dengan titik leleh 86-89 ^oC, rendemen 31,51% dan kemurnian 84,70%. Hidrolisis senyawa nitril, p-metoksifenilasetonitril, dengan NaOH 2,5 M menghasilkan padatan putih dengan titik leleh 85-90 ^oC yang masih berupa campuran antara asam p-metoksifenilasetat dan p-metoksifenilasetamida yang belum terhidrolisis, dengan rendemen kasar 10,62%. Uji kemurnian hasil dan identifikasi struktur dilakukan dengan menggunakan kromatografi gas (GC), spektrometer GS-MS dan spektrofotometer inframerah (IR)

Kata Kunci: p-metoksifenilasetat, p-metoksifenilasetonitril, daidzein, genestein

ABSTRACT

Synthesis of p-methoxyphenyl acetic acid from p-methoxyphenylacetonitrile as intermediate compounds of synthesis daidzein and genestein isoflavones has been done. These isoflavones could be used as chemoprevention breast and prostate cancer. Acid catalyst were used in various acids and concentrations. p-Methoxyphenyl acetic acid in good yield (31.51% yield with 84.7% purity) was obtained in acid hydrolysis using 65% H_2SO_4. That white crystal has m.p. 86 – 89 ^oC. Hydrolysis using 2.5 M NaOH produced white crystal with m.p. 85 – 90 ^oC in 10.62% yield. The identification of the products were carried out by means of gas chromatography (GC), GC-MS, spectrometers and IR spectrophotometer.

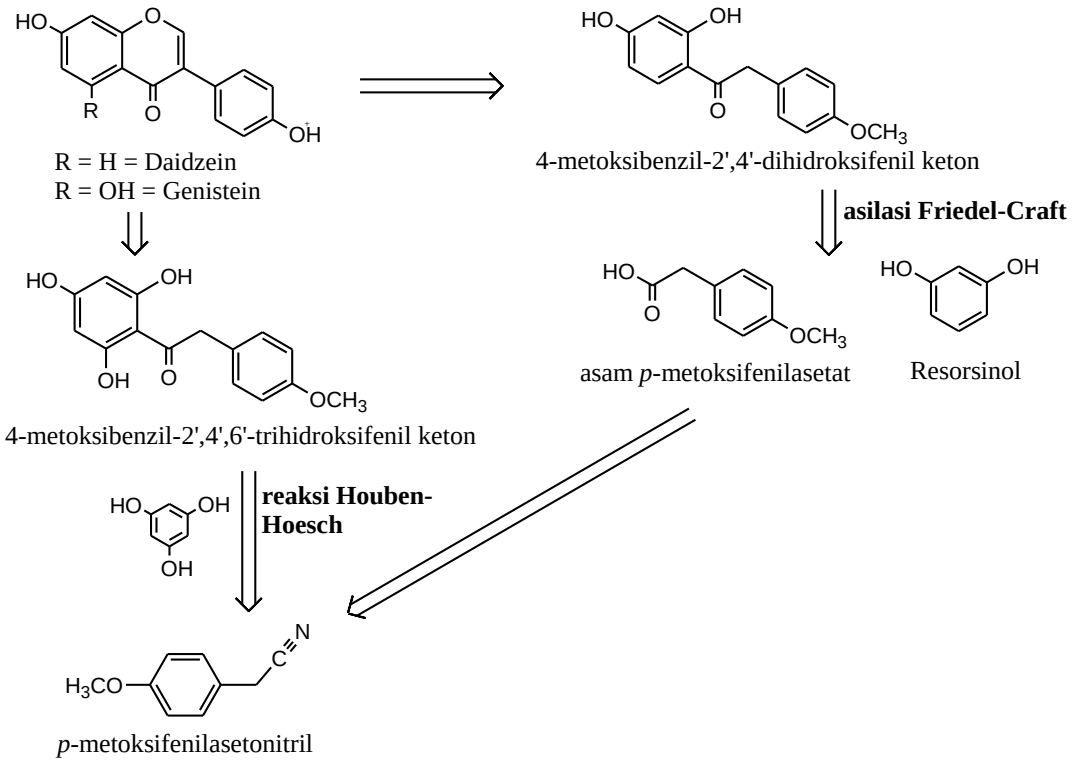
Keywods: p-methoxyphenyl acetic acid, p-methoxyphenylacetonitrile, daidzein, genestein

PENDAHULUAN

Daidzein merupakan isoflavon yang ditemukan di sejumlah tanaman herbal dan kacang-kacangan. Penelitian yang dilakukan oleh Merritt [1] dengan mengujicobakan isoflavon Daidzein kepada hewan menunjukkan bahwa isoflavon ini aman digunakan untuk pemakaian sehari-hari dan dapat berfungsi sebagai kemopreventif terhadap kanker.

Dari beberapa penelitian tentang isolasi isoflavon dari tanaman yang telah banyak dilakukan para peneliti, diketahui bahwa kandungan isoflavon terutama Daidzein dan Genistein terbesar terdapat pada kacang kedele. Liggins [2] menyatakan bahwa kandungan terbesar isoflavon dalam kacang kedele adalah: Daidzein 0,58 mg/g dan Genistein 0,84 mg/g

sampel kering. Oleh sebab itu, dapat dinyatakan bahwa tumbuhan mengandung sekitar 0,5-1,4 mg Daidzein dan Genistein/g berat kering tumbuhan tersebut (sekitar 0,05-0,14%). Hal ini menunjukkan bahwa kandungan isoflavon Daidzein dan Genistein sangat sedikit sekali dalam tumbuhan. Untuk itulah perlu dilakukan penelitian untuk mensintesis senyawa antara isoflavon Daidzein dan Genistein ini, mengingat besarnya manfaat dari isoflavon tersebut.



Gambar 1. Skema retrosintesis daidzein dan genistein dari *p*-metoksifenilasetonitril

Dari skema retrosintesis di atas, dapat dilihat bahwa asam *p*-metoksifenilasetat merupakan senyawa antara penting dalam sintesis isoflavon Daidzein. Senyawa antara penting ini dapat dihasilkan melalui senyawa *p*-metoksifenilasetonitril sebagai senyawa kunci dalam rangkaian tahapan sintesisnya dari berbagai bahan baku yang banyak tersedia di alam, seperti anetol, eugenol, dll.

Senyawa nitril dapat terhidrolisis oleh air dengan adanya asam atau basa untuk menghasilkan asam karboksilat atau anion karboksilat [3-5]. Kedua reaksi ini melalui amida sebagai intermedietnya. Pada reaksi ini ikatan rangkap tiga C-N digantikan oleh ikatan rangkap C-O. Pada kondisi asam protonasi nitrogen pada nitril menghasilkan ion nitrilium yang menyebabkan serangan nukleofilik oleh air. Penelitian tentang hidrolisis nitril ini pernah dilakukan Lerrick [6] yang mengkonversi vanilil sianida dengan HCl 2N menjadi 4-hidroksi-3-metoksibenzilkarboksilat. Hidrolisis ini dilakukan dengan refluk selama 1 jam menghasilkan produk berwarna coklat terang dengan rendemen 92%. Penelitian serupa juga pernah

dilakukan Rahmayanti [7] yang menghidrolisis senyawa 3-fenil-3-okso propionitril dengan H_2SO_4 dalam asam asetat glasial. Rahmayanti mendapatkan produk 3-fenil-3-okso propanoat yang mengalami dekarboksilasi menjadi asetofenon, karena senyawa target diperkirakan tidak stabil pada suhu tinggi.

Pada suasana basa ion hidroksida bertindak sebagai nukleofil, yang menyerang atom karbon yang bermuatan parsial positif pada gugus nitril menghasilkan anion amina yang selanjutnya mengalami protonasi membentuk amida [8]. Reaksi hidrolisis senyawa nitril pernah dilakukan dengan satu tahapan reaksi pembentukan karboksilat dengan metode "dry" hidrolisis nitril menggunakan asam ftalat atau anhidrida tanpa adanya air atau pelarut [9]. Reaksi ini dilakukan dengan menggunakan microwave, menghasilkan produk dengan rendemen mencapai 99% hanya dalam waktu 30 menit.

Dalam penelitian ini hidrolisis *p*-metoksifenilasetonitril dalam suasana asam dilakukan dengan menggunakan asam sulfat dan HCl berbagai konsentrasi serta asam asetat glasial sebagai pelarut dan direfluk selama 3,5 jam. Hidrolisis nitril dalam suasana asam ini sangat dipengaruhi dengan kekuatan asam yang digunakan. Oleh sebab itu, dalam penelitian ini dilakukan hidrolisis dengan menggunakan asam sulfat. Disamping itu, karena adanya substituen pada cincin benzena tidak mempengaruhi dalam reaksi hidrolisis ini, diharapkan metoda hidrolisis Lerrick [6] dengan HCl 2N juga dapat diterapkan. Dalam suasana basa hidrolisis *p*-metoksifenilasetonitril pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan NaOH 2,5M dengan etanol sebagai pelarut, lalu direfluks selama 3 jam.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang dibutuhkan untuk penelitian ini adalah: *p*-metoksifenilasetonitril, HCl, asam asetat, H_2SO_4, NaOH, etanol, aquades. Semua reagen adalah *proanalysis* dari Merck.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian meliputi alat gelas laboratorium (antara lain labu alas bulat leher tiga, kondenser, gelas beker, erlenmeyer, dll), pengaduk magnit, neraca analitik *Mettler AE-200*, ice bath, water bath, kromatografi gas (GC, *Hewlett Packard 5890 Series II*), kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS, *Shimadzu QP 5000*), dan spektrofotometer infra merah (FT-IR, *Shimadzu 8210 PC*).

Prosedur

Hidrolisis dengan asam.

Ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin bola, dimasukkan 10 mL larutan asam sulfat 65% diikuti dengan penambahan 5 mL asam asetat glasial dan 1 g *p*-

metoksifenilasetonitril (6,8 mmol). Campuran tersebut direfluk selama 3,5 jam sambil diaduk. Dinginkan campuran sesaat, lalu tuang ke dalam 30 mL air dingin sambil terus diaduk. Dinginkan larutan tersebut dalam *freezer* selama 2-3 hari. Endapan yang terbentuk disaring dan direkristalisasi dengan air panas. Padatan putih yang terbentuk ditentukan titik lelehnya dan dianalisis dengan spektrofotometer FT-IR dan spektrometer GC-MS.

Hidrolisis dengan basa.

Sebanyak 0,5 gram *p*-metoksifenilasetonitril (3,4 mmol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin bola. Tambahkan 10 mL larutan NaOH 2,5M ke dalam labu tersebut, diikuti dengan penambahan 5 mL etanol. Campuran direfluk selama 3 jam sambil diaduk. Dinginkan larutan dalam *freezer* semalam. Selanjutnya asamkan campuran dengan HCl, diamkan kembali di *freezer* semalam. Saring dan cuci padatan yang terbentuk dengan air. Rekristalisasi padatan yang diperoleh dengan air panas. Tentukan titik leleh dan dianalisis dengan spektrofotometer FT-IR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis asam *p*-metoksifenilasetat ini dilakukan dengan menghidrolisis *p*-metoksifenilasetonitril dengan asam kuat. Pada dasarnya hidrolisis nitril dapat dilakukan pada kondisi asam maupun basa, dimana pada kondisi basa ion hidroksida bertindak sebagai nukleofil sedangkan pada kondisi asam terjadi protonasi dari nitrogen pada gugus nitril menghasilkan ion nitrilium yang mengalami serangan nukleofilik oleh air.

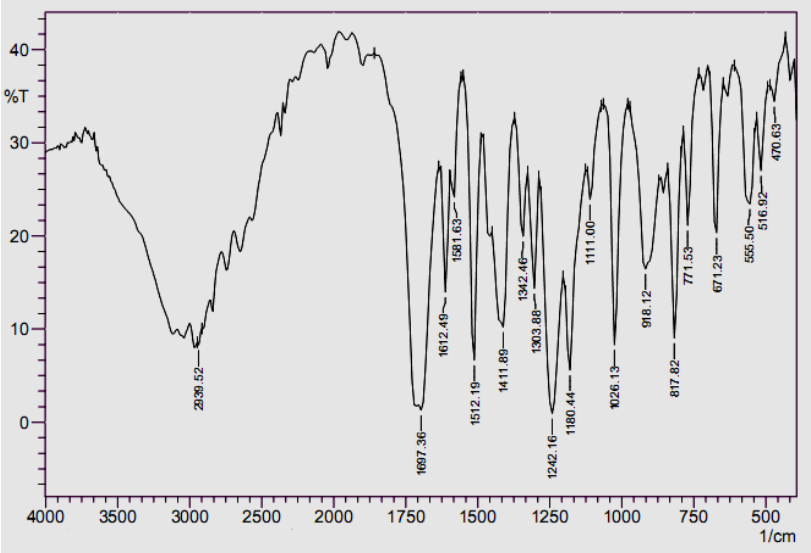
Hidrolisis dengan asam.

Pada penelitian ini dilakukan hidrolisis gugus nitril dengan asam sulfat 65 % dan penambahan asam asetat glasial yang berfungsi untuk melarutkan *p*-metoksifenilasetonitril dalam asam sulfat sehingga hidrolisis dapat berlangsung. Setelah direfluk selama 3,5 jam dan didinginkan diperoleh padatan putih dengan titik leleh 86-89 ^{o}C dan rendemen 31,51% serta kemurnian 84,70%.

Pada suasana asam, reaksi hidrolisis diawali dengan adisi nukleofilik oleh air kepada nitril yang terprotonasi, sehingga menghasilkan amida. Reaksi selanjutnya juga dimulai dengan protonasi amida yang memudahkan terjadinya adisi nukleofilik oleh air, reaksi ini diikuti oleh transfer proton dari oksigen ke nitrogen untuk membuat nitrogen menjadi gugus pergi yang baik dan memudahkan terjadi eliminasi. Tahapan reaksi hidrolisis ini adalah reversibel yang berakhir dengan terbentuknya produk protonasi NH_3 ditahap terakhir. Pada reaksi hidrolisis dengan asam kuat ini perlu dijaga suhu dan lama reaksi agar tidak terbentuk polimer, dikarenakan karakter eksotermis dari reaksi hidrolisis asam ini.

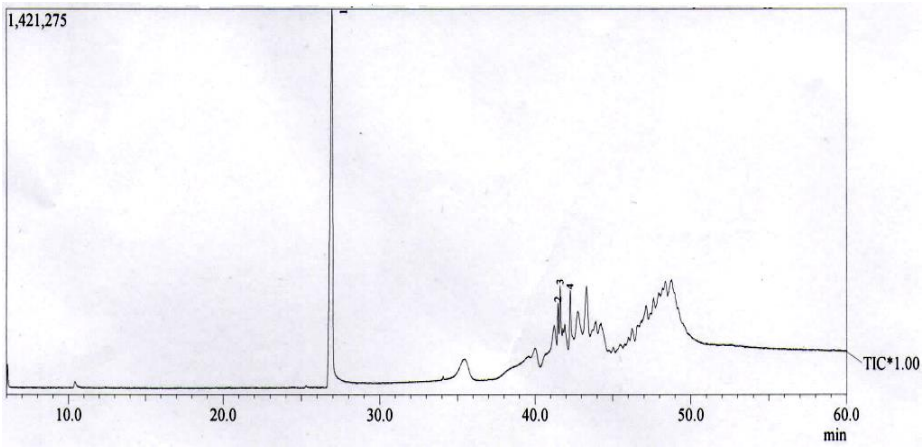
Identifikasi produk dilakukan dengan spektrofotometer infra merah (gambar 2). Dari spektrum tersebut terlihat adanya serapan dengan intensitas tinggi pada bilangan gelombang

1697,36 cm^{-1} yang berasal dari rentangan gugus karbonil (C=O), didukung oleh serapan melebar pada daerah 3400-2400 cm^{-1} yang merupakan serapan khas gugus hidroksil (-OH) pada karboksilat. Hal ini menunjukkan senyawa yang dianalisis merupakan senyawa karboksilat. Munculnya serapan tajam pada daerah 1242,16 cm^{-1} merupakan serapan akibat rentangan gugus C-O. Hilangnya serapan pada daerah gelombang 2252 cm^{-1} menunjukkan bahwa semua nitril telah bereaksi pada percobaan ini. Serapan lain yang muncul adalah serapan pada daerah 3100-3000 cm^{-1} (=C-H (C_{sp^2})), 1512,19 dan 1612,49 cm^{-1} (C=C aromatik), C-H alifatik pada daerah 2939,52 cm^{-1}, serapan pada daerah 1411,89 cm^{-1} ($-CH_2-$), 817,82 cm^{-1} (aromatik disubstitusi *para*), 1180,44 cm^{-1} (C-O-C eter), dan serapan pada daerah 2839,22 cm^{-1} akibat rentangan gugus metoksi. Dari spektra IR tersebut dapat disimpulkan bahwa senyawa produk yang dianalisis mengandung gugus karbonil (C=O), hidroksi (-OH) dari asam karboksilat, cincin benzena yang terdisubstitusi pada posisi *para*, metilen ($-CH_2-$), metoksi ($-OCH_3$), eter (C-O-C).

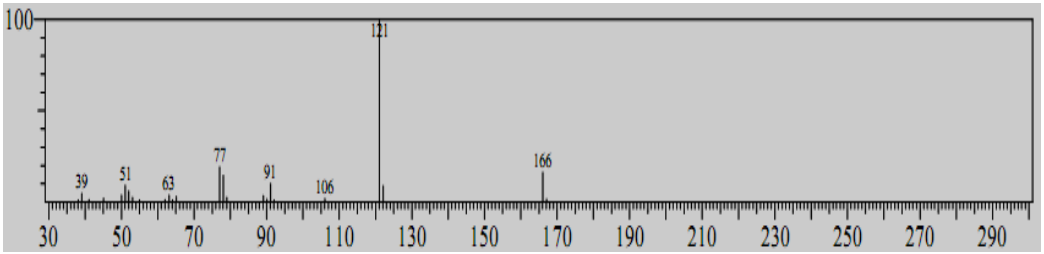


Gambar 2. Spektrum inframerah produk hidrolisis asam

Pada tahapan ini, identifikasi struktur senyawa produk juga dilakukan dengan menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS). Dari kromatogram (gambar 3) terlihat adanya beberapa puncak yang relatif kecil diantara satu puncak terbesar. Hal ini menunjukkan masih adanya pengotor pada senyawa tersebut. Puncak dengan waktu retensi 26,97 menit merupakan puncak dari senyawa produk yang diharapkan, asam *p*-metoksifenilasetat, dengan kemurnian 84,70%. Hal ini dikuatkan oleh spektrum massa (gambar 4) puncak tersebut, dimana ion molekuler ($M.^+$) dengan m/z=166 sama dengan berat molekul dari asam *p*-metoksifenilasetat.



Gambar 3. Kromatogram asam p-metoksifenilasetat



Gambar 4. Spektrum massa asam p-metoksifenilasetat

Berdasarkan data analisis di atas, dapat dikatakan bahwa reaksi hidrolisis *p*-metoksifenilasetonitril dalam suasana asam menghasilkan produk berupa asam *p*-metoksifenilasetat dengan kemurnian yang tinggi (84,7%). Namun, rendemen dari reaksi ini masih cukup rendah (31,51%), hal ini mungkin disebabkan karena hidrolisis nitril juga dipengaruhi oleh kekuatan dan konsentrasi asam.

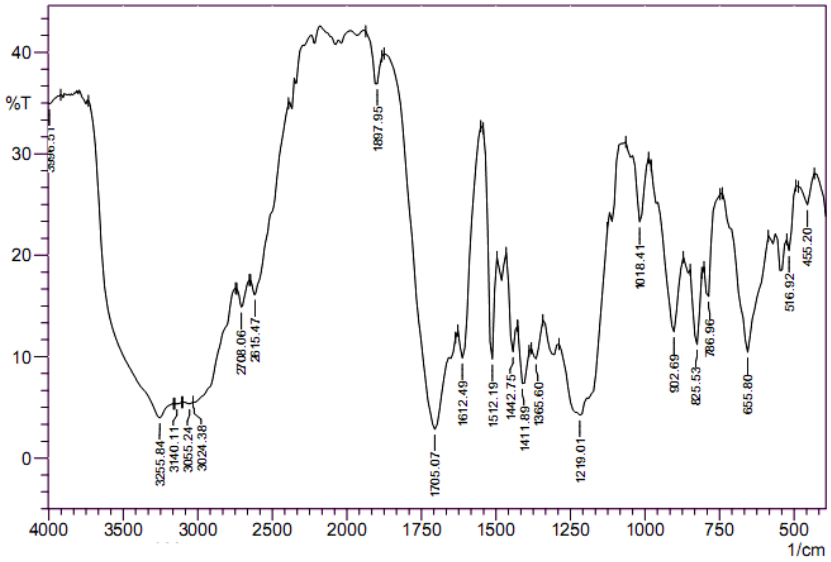
Hal ini didukung dengan fakta bahwa saat dilakukan hidrolisis dengan HCl 2 N seperti yang pernah dilakukan Lerrick [6], sama sekali tidak terbentuk karboksilat, yang terlihat dari tidak munculnya peak pada daerah sekitar 1700cm^{-1} khas serapan karbonil pada spektra inframerahnya. Saat konsentrasi HCl ditingkatkan pun (5 N dan 10 N) serta waktu refluk dibuat lebih lama tetap tidak terbentuk karboksilat yang diharapkan. Hal ini mungkin disebabkan karena HCl merupakan asam yang tidak cukup kuat untuk menghidrolisis *p*-metoksi-fenilasetonitril, dan konsentrasi HCl juga relatif rendah.

Reaksi hidrolisis yang dilakukan dengan asam sulfat dengan konsentrasi rendah seperti: 20%, 33,3% dan 40% juga tidak terbentuk asam *p*-metoksifenilasetat yang diharapkan. Setelah konsentrasi asam sulfat ditingkatkan menjadi 50% hidrolisis mulai berlangsung, tapi dengan rendemen yang masih sangat rendah (11,25%). Hidrolisis dengan asam sulfat 65% sejauh ini yang menghasilkan hasil cukup baik (31,51%). Hal ini menunjukkan bahwa hidrolisis dalam suasana asam lebih dipengaruhi oleh kekuatan asam dan konsentrasi asamnya disamping lamanya waktu reaksi atau pemanasan.

Hidrolisis dengan basa.

Reaksi hidrolisis nitril dengan basa kuat seperti NaOH ini melibatkan adisi nukleofilik dari ion hidroksida kepada ikatan polar gugus nitril sehingga membentuk anion imina. Protonasi terhadap nitrogen selanjutnya menghasilkan imina hidroksi, yang mengalami tautomerisasi dengan amida. Selanjutnya setelah terbentuk intermediet amida, terjadi adisi nukleofilik kedua dari gugus hidroksi terhadap gugus karbonil pada amida yang menghasilkan ion alkoksida tetrahedral, yang selanjutnya melepaskan ion amida sebagai gugus pergi dan menghasilkan ion karboksilat. Tahapan pengasaman dengan asam kuat seperti HCl selanjutnya menghasilkan karboksilat.

Reaksi hidrolisis *p*-metoksifenilasetonitril dengan basa ini dilakukan dengan merefluk senyawa tersebut dengan NaOH 2,5 M selama 3 jam, pada campuran ditambahkan etanol sebagai media pelarut *p*-metoksifenilasetonitril dengan larutan natrium hidroksida. Setelah pengasaman dengan HCl pekat terbentuk padatan putih dengan titik leleh 85-90 ^{o}C. Rendemen produk yang dihasilkan hanya sekitar 10,62%. Hal ini kemungkinan disebabkan kurang optimumnya waktu refluk, sehingga hidrolisis berjalan kurang optimum.



Gambar 5. Spektrum inframerah produk hidrolisis basa

Analisis produk dengan spektrofotometer infra merah menunjukkan pola serapan yang hampir mirip dengan pola spektrum senyawa produk hidrolisis dengan asam di atas, yang menandakan kedua reaksi ini menghasilkan produk yang sama yaitu asam *p*-metoksifenilasetat. Spektrum infra merah pada gambar 5 dapat dilihat serapan pada daerah 1705,07 cm^{-1} yang merupakan serapan dari gugus karbonil khas dari karboksilat diikuti

serapan C-O pada daerah 1219,01 cm^{-1} serta serapan melebar pada daerah sekitar 3600-2500 cm^{-1} yang merupakan karakteristik dari rentangan gugus hidroksi pada karboksilat. Serapan pada daerah 3255,84 cm^{-1} merupakan serapan akibat rentangan gugus N-H pada amida primer. Serapan lainnya mirip dengan serapan pada spektra asam *p*-metoksifenilasetat dengan katalis asam. Berdasarkan analisis spektrum IR tersebut, dapat disimpulkan bahwa hidrolisis *p*-metoksi-fenilasetonitril dalam suasana basa belum berlangsung optimal, karena masih menghasilkan produk campuran berupa asam *p*-metoksifenilasetat dan *p*-metoksi-fenilasetamida yang belum terhidrolisis lebih lanjut.

Dari kedua reaksi di atas dapat disimpulkan bahwa hidrolisis *p*-metoksifenil-asetonitril dapat dilakukan baik dengan asam maupun basa untuk menghasilkan asam *p*-metoksifenilasetat, dengan produk hasil yang lebih tinggi diperoleh pada reaksi hidrolisis dengan asam. Kemungkinan hasil hidrolisis dengan basa ini akan dapat ditingkatkan dan dioptimasi dengan meningkatkan konsentrasi NaOH serta peningkatkan lama waktu pemanasan, karena pada hidrolisis dengan NaOH 2,5 M ini terlihat masih ada senyawa antara *p*-metoksifenilasetamida yang belum terhidrolisis atau bereaksi.

KESIMPULAN

1. Dengan melakukan variasi asam dan konsentrasi, diketahui bahwa reaksi hidrolisis *p*-metoksifenilasetonitril dengan asam sulfat 65% adalah yang terbaik, dengan menghasilkan asam *p*-metoksifenilasetat berupa padatan putih dengan titik leleh 86-89 ^{o}C, rendemen 31,51% dan kemurnian 84,70%.
2. Hidrolisis senyawa nitril, *p*-metoksifenilasetonitril, dengan NaOH 2,5 M menghasilkan padatan putih dengan titik leleh 85-90 ^{o}C yang masih berupa campuran antara asam *p*-metoksifenilasetat dan *p*-metoksifenilasetamida yang belum terhidrolisis, dengan rendemen kasar 10,62%.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Merritt, R. J. & Jenks, B. H., 2004, Safety of Soy based Infant Formulas Containing Isoflavones: the clinical evidence, *J. Nutr.* 134 (5): 1220S–1224S.

[2] Liggins, J., Bluck, L. J. C., Runswick, S., Atkinson, C., Coward, W. A. & Bingham, S. A. 2000. Daidzein and Genistein Contents of Vegetables. *Brit. J. Nutr*. 84: 717-725.

[3] McMurry, J. 2008. *Organic chemistry*, 7e. Thomson Learning, Inc. Australia.

[4] Smith, M. B. & March, J. 2001. *March Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanism, and Structure*, 5th edition. John Willey & Sons, Inc., New York.

[5] Carey, F. A. & Sundberg, R. J. 2009. *Advanced Organic Chemistry*, 5th edition. Springer, New York.

[6] Lerrick, R. I. 2008. The Synthesis of 4-Hydroxy-3-methoxybenzyl-2',4'-dihydroxyphenylketone from Vanillin. *Tesis*. Program Pascasarjana Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta.

[7] Rahmayanti, M. 2005. Sintesis 3-Fenil-3-hidroksi-propionitril sebagai Salah Satu Senyawa Antara Sintesis 8-Aminoflavon. *Tesis*. Program Pascasarjana Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta.

[8] Sastrohamidjojo, H. & Pranowo, H. D. 2009. *Sintesis Senyawa Organik*. Erlangga, Jakarta.

[9] Chemat, F. 2002. Mathews' Reaction : 'Dry' Hydrolysis of Nitriles and Amides to Carboxylic Acids. *Sixth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-6)*. 1-30 September 2002.

SNK01-02

STUDI FITOKIMIA DAN UJI AKTIVITAS SITOTOKSIK TUMBUHAN SARANG SEMUT *Hydnophytum moseleyanum* ASAL PAPUA

PHYTOCHEMICAL STUDY AND CYTOTOXIC ACTIVITY TEST OF ANT PLANT *Hydnophytum moseleyanum* FROM PAPUA

Yuli Astuti[1*], Septriyanto Dirgantara[2], Elsye Gunawan[3]
Jurusan Farmasi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Cenderawasih , Jayapura, Papua 99352

**Email : yuliastuti2758@gmail.com*

ABSTRAK

***Pendahuluan**: Tumbuhan sarang semut Hydnophytum moseleyanum (family Rubiaceae) adalah tumbuhan obat asli dari Papua yang memiliki potensi secara tradisional sebagai penguat kekebalan tubuh, mengatasi nyeri otot dan mengobati peradangan. Namun, bukti penelitian ilmiah mengenai spesies tumbuhan ini masih sangat terbatas. **Tujuan** : Menguji aktivitas sitotoksik dan analisis fitokimia tumbuhan sarang semut H. moseleyanum. **Metode:** Ekstraksi dilakukan secara maserasi dengan pelarut ekstraksi yang meningkat kepolarannya yaitu dari n-heksana, etilasetat dan etanol 96%. Penapisan fitokimia dan pengujian aktivitas sitotoksik dilakukan terhadap ketiga ekstrak dengan metode Brine Shrimp Lethality Test (BSLT). **Hasil Penelitian**: Terdapat perbedaan golongan senyawa aktif di dalam ketiga ekstrak dimana ekstrak etanol 96% memiliki potensi aktivitas sitotoksik tertinggi dengan nilai LC_{50} 109,541 ppm.*

Kata kunci :Fitokimia, Sitotoksik, Sarang semut, Hydnophytum moseleyanum

ABSTRACT

***Preface** : Ant plant (local name sarang semut) Hydnophytum moseleyanum (Rubiaceae family) are medicinal plants originated from Papua which have been used traditionally for human vitality enhancer, muscle pain and inflammation treatment. But, scientific evidence on this species was still limited. **Objective** : this research are to investigate cytotoxic activity and phytochemical aspect test of these plants. **Methods:** Extraction was performed by maceration using non polar to polar solvent extraction was done using n-hexane, ethyl acetate and ethanol 96%. Phytochemical screening and in vitro cytotoxic activity test were obtained for three extracts with Brine Shrimp Lethality Test (BSLT) method. **Results** : There is difference of active compounds from three extracts where ethanolic 96% extract showed the highest cytotoxic activity with LC_{50} value was 109,541 ppm.*

Keywords : Phytochemical, Cytotoxic, Ant plant, Hydnophytum moseleyanum

PENDAHULUAN

Salah satu tumbuhan obat tradisional yang sering digunakan masyarakat adalah tumbuhan sarang semut yang berasal dari Papua [1]. Menurut [2], tumbuhan sarang semut terdiri dari lima genus yaitu *Myrmecodia*, *Hydnophytum*, *Anthorrhiza*, *Myrmephytum* dan *Squamellaria* dengan puluhan spesies tiap genusnya namun hanya dua genus yang

berasosiasi dengan semut yaitu genus *Myrmecodia* dan *Hydnophytum*. Masyarakat setempat memanfaatkan serbuk umbi (hipokotil) tanaman sarang semut sebagai minuman seduhan seperti teh. Salah satu khasiat utamanya adalah membantu pengobatan berbagai jenis tumor dan kanker seperti: kanker otak, kanker payudara, kanker hidung, kanker lever, kanker paru-paru, kanker usus, kanker rahim, kanker kulit, kanker prostat dan leukemia. Tumbuhan sarang semut juga efektif dalam membantu penyembuhan berbagai macam penyakit lainnya, diantaranya gangguan jantung, ambien (wasir), reumatik, stroke ringan mapun berat, maag, gangguan fungsi ginjal dan prostat, pegal linu, melancarkan dan meningkatkan jumlah air susu ibu (ASI), melancarkan peredaran darah, dan memulihkan gairah seksual [3].

Tumbuhan sarang semut merupakan tumbuhan epifit yang hidupnya menempel pada tumbuhan lain, seperti pada pohon kayu putih (*Melaleuca*), cemara gunung (*Casuarina*), kaha (*Castanopsis*), dan *beech* (*Nothofagus*). Bagian tumbuhan tanaman sarang semut yang digunakan sebagai obat adalah daging hipokotil (*caudex*). Secara umum ditemukan tiga jenis semut dari genus *Iridomyrmex*. Tanaman sarang semut terbagi kedalam lima genus yaitu *Myrmecodia,Hydnophytum, Myrmephytum, Squamellaria* dan *Anthorrhiza*, namun hanya dua genus yang berasosiasi dengan semut yaitu genus Myrmecodia dan Hydnophytum. *Myrmecodia* terdiri atas 45 spesies dan *Hydnophytum* terdiri 26 spesies [2].

Penelitian yang telah dilakukan terhadap tumbuhan sarang semut *Hydnophytum moseleyanum* masih sangat terbatas, hingga saat ini peneilitian yang telah dilakukan adalah efek pemberian ekstrak etanol 70% umbi sarang semut (*Hydnophytum moseleyanum* Becc.) terhadap kadar asam urat tikus putih jantan yang diinduksi kalium oksonat [4]. Sehingga penelitian ini akan menjadi penelitian pertama dalam pengujian aktivitas sitotoksiknya terhadap larva udang *Artemia salina* L. menggunakan metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT). Berdasarkan penelitian uji sitotoksik yang sudah dilakukan terhadap tumbuhan sarang semut, fraksi air pada spesies sarang semut *Myrmecodia pendens* memiliki aktivitas sitotoksik dengan nilai 37,03 µg/ml [5], ekstrak etanol umbi sarang semut *Myrmecodia beccarii* memiliki aktivitas sitotoksik yang tinggi dengan nilai LC_{50} sebesar 22,86 ppm [6], dan uji aktivitas sitotoksik pada *Hydnophytum formicarum* ekstrak etanol terhadap sel limfosit, vero dan sel T47d secara *in vitro* [7].

Kemampuan bahan aktif untuk membunuh larva udang (*Brine shrimp*) *Artemia salina* Leach., merupakan salah satu metode yang disarankan oleh Mc Laughin & Ferrigni 1983, dalam studi senyawa antitumor dari jaringan tumbuhan, selain pengamatan kemampuan daya inhibisi bahan aktif terhadap pertumbuhan sel tumor pada kentang. Prinsip uji ini adalah komponen bioaktif selalu bersifat toksik jika diberikan pada dosis yang tinggi dan obat adalah racun dari suatu bahan bioaktif dosis rendah [8]. Toksisitas senyawa aktif dalam ekstrak tumbuhan ditentukan berdasarkan nilai konsentrasi letal (LC_{50}) pada hewan uji *Artemia salina*

Leach. merupakan konsentrasi senyawa yang mematikan 50% dari populasi hewan uji. Data mortalitas larva *A. salina* terhadap ekstrak selanjutnya diproses melalui program komputer *Probit Analysis Method* untuk memperoleh nilai LC_{50} dengan selang kepercayaan 95%. Senyawa dengan nilai LC_{50}<1000 ppm dikatakan memiliki potensi bioaktivitas [8]. Dengan demikian penelitian ini adalah penelitian pertama tentang pengujian aktivitas sitotoksik dari tumbuhan sarang semut spesies *Hydnophytum moseleyanum.*

METODE PENELITIAN

Penelitian ini meliputi beberapa tahapan kerja, yaitu penyiapan bahan, pembuatan simplisia, penapisan fitokimia, ekstraksi dan pengujian aktivitas sitotoksik dengan metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT).

Bahan

Tanaman sarang semut (*Hydnophytum moseleyanum*) asal Kabupaten Merauke, n-heksana, etil asetat, air laut, amil alkohol, besi (III) klorida, DMSO 1%, etanol 96%, HCl, natrium hidroksida 1N, pereaksi Dragendorff, pereaksi Mayer, serbuk Magnesium, telur *Artemia salina* Leach., pelat KLT silicagel F_{254}, kertas saring dan kain hitam.

Peralatan

Gelas beker (alat maserasi), spatula, batang pengaduk, wadah gelas bening atau vial, timbangan analitik, oven, evaporator, wadah penetas telur (akuarium), vortex, lampu penerang, aerator, pipet tetes dan pipet mikro (10 µl, 50 µl, 500 µl).

Prosedur

Penyiapan Bahan

Tanaman sarang semut dibersihkan dari kotoran yang menempel dengan air yang mengalir hingga bersih kemudian kulit bagian luar yang mengandung duri dibersihkan. Selanjutnya dirajang dengan ketebalan ±1 cm lalu dikeringkan menggunakan oven pada suhu ±40ºC. Setelah kering simplisia tersebut diserbuk kemudian disimpan dalam wadah bersih dan bertutup rapat kemudian ditimbang.

Ekstraksi

Metode ekstraksi menggunakan cara maserasi menggunakan pelarut yang berbeda kepolaran secara berturut-turut yaitu n-heksana, etil asetat dan etanol 96%.

Skrining Fitokimia

Penapisan fitokimia dilakukan terhadap ekstrak partisi etanol 96% meliputi pemeriksaan terhadap golongan alkaloid, flavonoid, saponin, kuinon dan tanin [9].

Uji Bioaktivitas Sitotoksik Brine Shrimp Lethality Test (BSLT)

Penetasan Kista *Artemia salina* Leach. Telur *A. Salina* Leach ditimbang ±2 gram kemudian dimasukkan ke dalam wadah penetasan telur berisi 1000 mL air laut yang telah disaring dan dipasang aerator, lalu dibiarkan selama 48 jam dengan pencahayaan lampu 30 watt agar telur menetas sempurna. Larva yang sudah menetas dipipet ke dalam botol vial percobaan dan diberi ekstrak sesuai perlakuan.

Persiapan Sampel. Larutan seri pengenceran ekstrak dibuat konsentrasi 1000 ppm dengan menimbang 50 mg dan dilarutkan dalam 50 mL pelarut sebagai larutan induk kemudian dilakukan pengenceran dengan seri 0, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 dan 200 ppm. Ekstrak yang sukar larut, dapat ditambah DMSO 1% (1-2 tetes) untuk meningkatkan kelarutan. Konsentrasi 200 ppm, 175 ppm, 150 ppm, 125 ppm, 100 ppm, 75 ppm, 50 ppm, 25 ppm dan 0 ppm masing-masing dibuat sebanyak 20 mL dengan mengambil 4 mL; 3,5 mL; 3 mL; 2,5 mL; 2 mL; 1,5 mL; 1 mL; 0,5 mL larutan baku induk 1000 ppm lalu ditambahkan pelarut etanol hingga 20 mL, sedangkan konsentrasi 0 ppm hanya berisi pelarut etanol tanpa penambahan ekstrak.

Uji Bioaktivitas. Uji bioaktivitas dilakukan dengan memasukkan 10 ekor larva udang *A. salina* Leach yang berumur 48 jam ke dalam botol vial yang telah berisi larutan ekstrak dan air laut. Untuk setiap konsentrasi dilakukan 2 kali ulangan (duplo). Sebagai kontrol adalah air laut yang tidak diberi ekstrak sampel. Botol vial percobaan disimpan dibawah pencahayaan lampu 30 watt. Pengamatan dilakukan setelah 24 jam. Jumlah larva udang yang mati dicatat kemudian dihitung persentase kematiannya. Data yang diperoleh dianalisis dengan *Probit Analysis Method* menggunakan aplikasi *software statitistical Minitab* 14 untuk menentukan LC_{50} dengan selang kepercayaan 95%.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil ektraksi maserasi 50 gram serbuk dalam 150 mL pelarut n-heksana, etil asetat dan etanol 96% secara berturut-turut menghasilkan larutan encer berwarna cokelat tua pada hasil ekstraksi akhir atau partisi etanol. Ekstrak masing-masing dimaserasi selama 3 x 24 jam. Ekstrak kemudian diuapkan untuk mendapatkan ekstrak kental menggunakan *vacuum rotary evaporator.*

Hasil penapisan fitokimia simplisia dan ekstrak tumbuhan sarang semut *Hydnophytum moselayanum* dapat dilihat pada tabel berikut.

Tabel 1. Hasil penapisan fitokimia simplisia

Golongan	Hasil
Alkaloid	-
Flavonoid	+
Tanin	+
Kuinon	-
Saponin	+

Keterangan : + terdeteksi

- tidak terdeteksi

Dari hasil penapisan fitokimia diketahui bahwa simplisia tanaman sarang semut *Hydnophytum moseleyanum* mengandung senyawa golongan flavonoid, tanin dan saponin. Simplisia tanaman sarang semut *Hydnophytum moseleyanum* tidak mengandung senyawa alkaloid dan kuinon. Pada penelitian lain menyebutkan bahwa *Hydnophytum* sp. positif mengandung golongan senyawa flavonoid, saponin dan triterpenoid/steroid [10] dan senyawa yang terkandung dalam tumbuhan sarang semut *H.moseleyanum* adalah golongan senyawa fenol, flavonoid, tanin dan saponin [4]. Terhadap sampel sarang semut yang telah diekstraksi Hasil ekstraksi menggunakan pelarut etanol 96% kemudian dilakukan penapisan fitokimia untuk mengetahui kandungan kimianya.

Tabel 2. Hasil Penapisan Ekstrak Etanol 96%

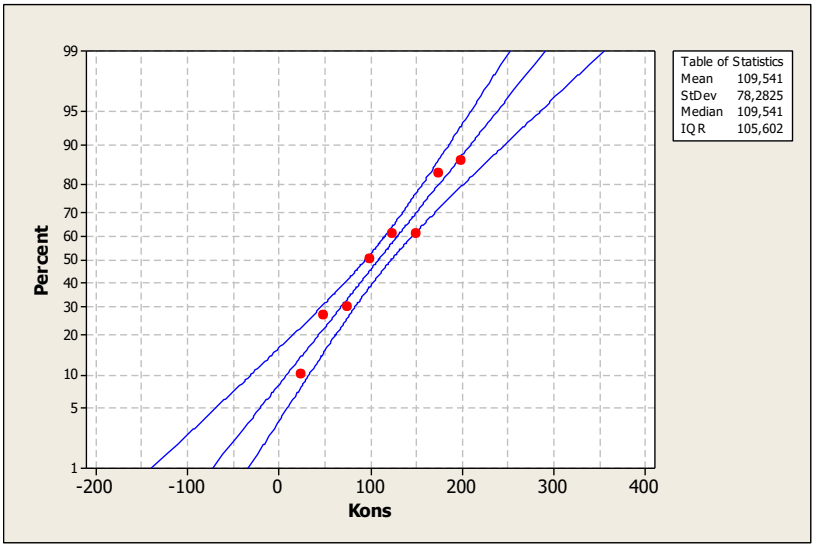
Golongan	Hasil
Alkaloid	-
Flavonoid	+
Tanin	-
Kuinon	-
Saponin	-

Keterangan : + terdeteksi

- tidak terdeteksi

Berdasarkan hasil penapisan fitokimia eksrtrak *Hydnophytum moseleyanum* diketahui hanya mengandung golongan senyawa flavonoid dan tidak mengandung golongan senyawa lain. Ekstrak yang diperoleh dilakukan uji aktivitas sitotoksik dengan metode BSLT berdasarkan nilai konsentrasi letal (LC_{50}) pada hewan uji *Artemia salina* Leach. *Lethal*

Concentration atau LC_{50} merupakan konsentrasi senyawa yang mematikan 50% dari populasi hewan uji dengan hasil seperti pada Gambar 1 dan Tabel 3. berikut:



Gambar 1. Grafik Hubungan Konsentrasi dengan Persen (%) kematian Hewan Uji

Tabel 3. Pengaruh Ekstrak Tumbuhan Sarang Semut terhadap Kematian Larva Udang *Artemia salina* Leach

Ulangan	Konsentrasi (ppm)								
	0	25	50	75	100	125	150	175	200
R1	0	1	2	4	5	5	8	8	9
R2	0	1	4	1	5	5	4	9	9
R3	0	1	2	4	5	9	6	8	8

Berdasarkan data tersebut diatas diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi ekstrak maka semakin tinggi nilai kematian larva udang. Kematian paling tinggi terdapat pada konsentrasi 200 ppm sedangkan jumlah kematian paling rendah terdapat pada konsentrasi 25 ppm. Data kematian larva udang kemudian di analisa dengan analisa probit sehingga diketahui nilai LC_{50} atau konsentrasi yang memberikan kematian kepada 50% hewan uji. Dari nillai LC_{50} dapat diketahui suatu ekstrak memiliki dikatakan memberikan potensi sebagai senyawa sitotoksik yang sering dikorelasikan sebagai senyawa yang berpotensi sebagai antikanker.

Dari kurva diatas diketahui bahwa nilai LC_{50} tumbuhan sarang semut *Hydnohytum moseleyanum* memiliki potensi sebagai senyawa sitotoksik yaitu sebesar 109,541 ppm. Suatu ekstrak dikatakan memiliki potensi sebagai senyawa sitotoksik jika nilai LC_{50} kurang dari 1000 ppm. Senyawa yang memberikan potensi sitotoksik diduga berasal dari senyawa golongan

flavonoid bila dilihat berdasarkan hasil penapisan fitokimia ekstrak *H.moseleyanum.* Berdasarkan penelitian sitotoksik sebelumnya, ekstrak etanol *Hydnophytum formicarum* memberikan penghambatan tertinggi terhadap sel T47d dengan persen inhibisi 53% [7].

KESIMPULAN

Tumbuhan sarang semut *Hydnophytum moseleyanum* memiliki kandungan senyawa flafvonoid baik pada simplisia dan ekstraknya yang diduga memberikan potensi aktivitas sitotoksik dengan nilai LC_{50} sebesar 109,541 ppm menggunakan metode BSLT.

DAFTAR PUSTAKA

[1]. Hasanuddin, Riyani S.K., Supriadi, G., Kurnia, D., dan Adhita, D. 2015. Potential of Terpenoid Bioactive Compound Isolated from Papua Ant Nest as an Alternative Ovarian Cancer Treatment. *Journal of Obstetrics and Gynecology*, 5, 406-411.

[2]. Huxley, C.R. & M.H.P. Jebb. (1993): The tuberous epiphytes of the Rubiaceae 5: A revision of Myrmecodia. *Blumea* 37:271-334

[3]. Natural. 2006. *Senyawa Aktif Bersarang di Sarang Semut*. Majalah Hal 18-19. Jakarta.

[4]. Nathasa, Y. 2012. Efek Pemberian Ekstrak Etanol 70% Umbi Sarang Semut (*Hydnophytum moseleyanum* Becc.) terhadap Kadar Asam Urat Tikus Putih Jantan yang diinduksi Kalium Oksonat. *Skripsi*. Universitas Indonesia: Depok.

[5]. Bustanussalam. 2010. Penentuan Struktur Molekul dari Fraksi Air Tumbuhan "Sarang Semut" yang Mempunyai Aktivitas Sitotoksik dan sebagai Antioksidan. *Tesis*. Bogor: Institut Pertanian Bogor.

[6]. Mardanny, M.P., dkk. 2016. Skrining Fitokimia dan Uji Aktivitas Sitotoksik dari Tumbuhan Sarang Semut (*Myrmecodia beccarii* Hook.f.) Asal Kabupaten Merauke. *Jurnal Biologi Papua* Vol.8(1) : 13-22

[7]. Darwis, D., Hertiani, T., dan Samito, E. 2014. The Effects of Hydophytum formicarum etganolc extract towards lymphocyte, vero and T47d cell poliferation in vitro. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* Vol. (06), pp. 103-109.

[8]. Meyer, B.N., Ferigni, N.R., Putnam, J.E., Jaconsen, L.B., Nichols, D.F., and Mclaughlin, J.L. 1982. Brine Shimp A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. *Planta Medica (*45):31-34.

[9]. Farnsworth, N.R. 1966. Biological and Phytochemical Screenings of Plant. *J. Pharm. Sci* 55(3):225-265.

[10]. Dirgantara, S., Dewi, K., Raya J.N., dan Simanjuntak, T.L. 2015. Studi Botani dan Fitokimia Tiga Sp. Tanaman Sarang Semut Asal Kabupaten Merauke, Provinsi Papua. *Jurnal Farmasi Sains dan Terapan*, 2015,2(2):20-23.

SNK01-03

AKTIVITAS ANTIOKSIDAN DARI FRAKSI ARTOCARPUS INTEGER (Thunb.) Merr.DENGAN METODE DPPH

ANTIOXIDANT ACTIVITY OF *ARTOCARPUS INTEGER* (Thunb.) Merr.FRACTIONBY DPPH METHOD

Zakaria[1*], Nunuk Hariani Soekamto[2], Yana Maolana Syah[3], Firdaus[2]

[1]Mahasiswa Program Doktor, Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Hasanuddin
Jl. Perintis Kemerdekaan 90245, Makassar-Indonesia
[2]Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Hasanuddin
Jl. Perintis Kemerdekaan 90245, Makassar-Indonesia
[3]Jurusan Kimia, Fakultas MIPA,Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10 Bandung, 40132, Bandung-Indonesia

Email: noek_1512@yahoo.com

ABSTRAK

Ekstraksi dan uji bioaktivitas antioksidan kayu batang Artocarpus integer (Thunb.) Merr. famili Moraceae telah dilakukan. Tumbuhan ini diambil di Luwu Utara, Sulawesi Selatan. Kayu batang dihaluskan, dimaserasi dengan metanol hingga diperoleh ekstrak kasar metanol. Ekstrak metanol kemudian dipartisi berturut-turut dalam n-heksan, kloroform, dan etil asetat sehingga diperoleh fraksi n-heksan, kloroform, etil asetat, dan metanol. Uji aktivitas antioksidan dengan metode DPPH menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada λ_{max} 500 nm. Nilai IC_{50} yang diperoleh masing-masing fraksi sebesar 11,31 µg/mL(n-heksan), 2,69 µg/mL(kloroform), 1,93 µg/mL (etil asetat),dan 10,28 µg/mL (metanol)dan untuk kontrol positif menggunakan asam askorbat nilaiIC_{50}=2,79 µg/mL. Aktivitas antioksidan tertinggi adalah fraksi etil asetat.

Kata Kunci: Aktivitas Antioksidan, Artocarpus integer (Thunb.) Merr., Moraceae

ABSTRACT

Exctraction and bioactivity test of antioxidant from stem wood Artocarpus integer (Thunb.) Merr., family Moraceae have been conducted. This plant were taken in North Luwu in South Sulawesi. The powder of stem wood was macerated in methanol to obtain the crude extract methanol. Then, methanol extract was partitioned by the n-hexane, chloroform, and ethyl acetate respectively, to obtain n-hexane, chloroform, ethyl acetate, and methanol fractions. Antioxidant activity was tested by DPPH method using UV-Vis spectrofotometry at λ_{max} 500 nm. IC_{50} values were obtainedby each fractions of 11,31 µg/mL(n-hexane), 2,69 µg/mL(chloroform), 1,93 µg/mL (ethyl acetate), and 10,28 µg/mL (methanol)with an ascorbic acid (IC_{50}=2,79 µg/mL) as positive control. The highest antioxidant activity is ethyl acetate fraction.

Keyword: Antioxidant activity, Artocarpus integer (Thunb.) Merr., Moraceae

PENDAHULUAN

Hutan tropis Indonesia merupakan salah satu hutan yang memiliki tingkat keanekaragaman hayati (*biodiversity*)terluas di dunia dan berada pada urutan kedua. Sekitar 250.000 spesies tumbuhan tingkat tinggi dunia, 30.000 spesies di antaranya terdapat di Indonesia [1]. Tumbuhan tropis mempunyai kemampuan merekayasa keanekaragaman senyawa kimia yang mempunyai berbagai bioaktivitas yang menarik.

Setiap spesies tumbuhan merupakan produsen metabolit sekunder yang sangat istimewa, sehingga keanekaragaman hayati merupakan sumber keaneragaman molekul dengan masing-masing sifat dan manfaatnya. Kemampuan ini disebabkan oleh mekanisme pertahanan diri, mengingat tumbuhan tersebut hidup di bawah kondisi iklim yang keras dan gangguan dari herbivora, serangga, dan hama penyakit [2]. Metabolit sekunder yang dihasilkan ternyata memiliki aktivitas biologis yang beragam antara lain sebagai antitumor [3,4], antimalaria [5], dan antioksidan [6].

Salah satu tumbuhan tropis yang memiliki potensi sebagai antioksidan adalah famili Moraceae [7]yang terdiri dari 75 genus dan 1850 spesies [8]. *Artocarpus* merupakan genus utama pada famili Moraceae selain *Morus*,dan *Ficus.* Genus ini terdiri atas sekitar 50 spesies dan tersebar di wilayah Indonesia, Asia Selatan, Papua Nugini, dan Pasifik Selatan [9].

Artocarpus dikenal sebagai tanaman penghasil buah yang dapat dimakan, seperti *A. integer* (cempedak), *A. heterophyllus* (nangka), dan *A. altilis* (sukun). Buah dari *Artocarpus* memiliki nilai nutrisi yang tinggi terutama pada bijinya [10]. *Artocarpus* telah lama digunakan sebagai obat tradisional. Bunga *A. communis* menyembuhkan sakit gigi, abu dari daunnya untuk sakit kulit, akarnya untuk menghentikan pendarahan [11]. Seduhan kulit batang *A. elasticus* digunakan sebagai antifertilitasbagi wanita dan pereda demam karena malaria, sedangkan getahnya dimanfaatkan sebagai obat disentri [11].

A. integer (Thunb.) Merr.,kayunya baik untuk bahan bangunan dan perahu, kulitnya digunakan untuk tambang, sedang getahnya dapat diolah menjadi lem burung [11]. *A. integer* (Thunb.) Merr.merupakan tumbuhan pangan endemik untuk Indonesia, yang tersebar di sebagian besar pulau Sumatera, Kalimantan, Jawa bagian barat, Sulawesi, Maluku, dan Irian Jaya [12].

Pada umumnya *A. integer* (Thunb.) Merr.mengandung senyawa turunan fenol terutama golongan flavonoid [2,3,13] dan senyawa non fenolik, yaitu senyawa-senyawa turunan triterpen [14,15]. Berdasarkan uraian tersebut di atas, maka telah dilakukan penelitian untuk menentukan pengaruh fraksi kayu batang *A. integer* (Thunb.) Merr. dalam penangkapan radikal bebas DPPH (2,2 diphyenil-1-picryl-hydrzyl), sebagai uji aktivitas antioksidan.

METODE PENELITIAN

Bahan

Serbuk kayu batang *A. integer* (Thunb.) Merr., pelarut n-heksan, kloroform, etil asetat, dan metanol berkualitas p.a. dan teknis yang telah didestilasi ulang.Kertas saring, plat KLT Si gel Merk Kiesegel 60 F254 0,25 mm, Larutan serium sulfat 1,5% dalam asam sulfat 2N sebagai penampak noda. DPPH untuk uji antioksidan dan asam askorbat sebagai kontrol positif.

Peralatan

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah: seperangkat alat destilasi, corong Buchner, chamber KLT, tabung reaksi, neraca analitik, rotary evaporator,Spektrofotometer UV-Vis, shaker, micropipet eppendorf.

Prosedur

Pengambilan dan Pengolahan Sampel

Sampel kayu batang *A. integer* (Thunb.) Merr. diambil dari Kabupaten Luwu Utara, Sulawesi Selatan. Sampel kayu tersebut dipisahkan terlebih dahulu antara kulit batang dan kayu batangnya. Kayu batang dikeringkan dengan cara diangin-anginkan, terlindung dari sinar matahari langsung selama 5 hari, kemudian diserut. Hasil serutan dikeringkan kembali dengan cara yang sama selama 2 hari kemudian diserbukkan dengan mesin penggiling.

Ekstraksi dan fraksinasi

Sejumlah 4,8 kg serbuk kering kayu batang *A. integer* (Thunb.) Merr., dimaserasi dengan metanol 12 liter selama 3 x 24 jam, disaring dan filtrat yang diperoleh dikumpulkan. Maserat di KLT untuk mengetahui senyawa metabolit sekunder telah terekstrak semua. Filtrat yang telah dikumpulkan, diuapkan menggunakan rotary evaporator hingga diperoleh ekstrak metanol kental. Ekstrak metanol kental dipartisi secara berturut-turut dengan n-heksan, kloroform, dan etil asetat, sehingga diperoleh fraksi n-heksan, kloroform, etil asetat, dan metanol. Masing-masing fraksi yang dihasilkan ditimbang untuk mengetahui berat totalnya, kemudian diuji aktivitas antioksidannya.

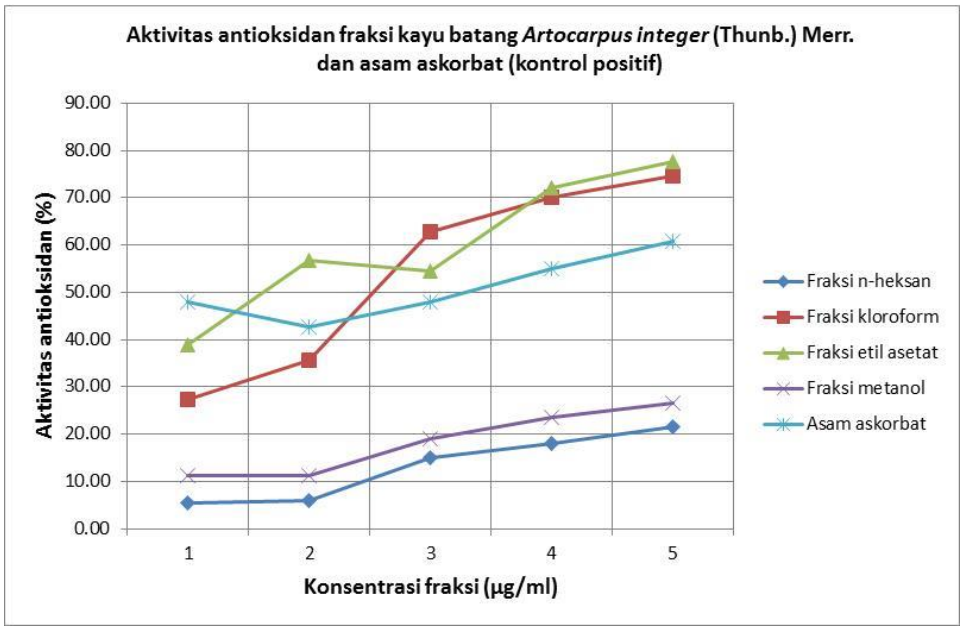
Uji Aktivitas Antioksi dan Fraksi

Uji aktivitas antioksidan dengan metode DPPH secara spektrofotometri dilakukan dengan mereaksikan sampel dengan larutan DPPH. Sejumlah 0.0099 g DPPH dilarutkan dengan metanol p.a. hingga volume 10 ml untuk memperoleh larutan DPPH 0,4 mM. selanjutnya sejumlah 25 gr fraksi n-heksan dilarutkan dengan metanol p.a.hingga volume 5 ml, diperoleh konsentrasi 5000 ppm sebagai larutan induk. Dari larutan induk dipipet 1µl, 2 µl, 3 µl, 4 µl, dan 5 µl lalu masing-masing ditambah 1 ml DPPH 0,4 mM, kemudian dicukupkan 5 ml sehingga diperoleh konsentrasi 1 µg/mL, 2 µg/mL, 3 µg/mL, 4 µg/mL, dan 5 µg/mL. Campuran tersebut dikocok dan disimpan pada suhu kamar di ruang gelap selama 30 menit. Diukur absorbansinya pada panjang gelombang 500 nm.Hal yang sama dilakukan pada fraksi kloroform, etil asetat, dan metanol. Besarnya persentase penangkapan radikal bebas dihitung dengan rumus:

$$\%\ \text{Penangkapan Radikal Bebas} = \frac{\text{Absorbansi blanko} - \text{absorbansi sampel}}{\text{Absorbansi blanko}}\ \text{x}\ 100\%$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran absorbansi sampel dilakukan pada konsentrasi 1 µg/mL, 2 µg/mL, 3 µg/mL, 4 µg/mL, dan 5 µg/mL yang dibandingkan dengan kontrol (tanpa penambahan sampel) setelah 30 menit. Data pengukuran absorbansi pada panjang gelombang 500 nm, dilakukan perhitungan % penangkapan radikal bebas untuk masing-masing fraksi.Dengan memasukkan nilai hasil perhitungan ke dalam persamaan regresi linear dengan konsentrasi (µg/mL) sebagai absis (X) dan nilai persentasepenangkapan radikal bebas sebagai ordinat (Y)sehingga diperoleh nilai IC_{50}. Nilai IC_{50} (50% inhibitory concentration) menunjukkan besarnya aktivitas penangkapan radikal bebas DPPH yang didapatkan dari analisis probit persentase penangkapan radikal bebas DPPH terhadap log konsentrasi fraksi uji.



Gambar 1. Grafik aktivitas antioksidan fraksi kayu batang *Artocarpus integer* (Thunb.) Merr. dan asam askorbat sebagai kontrol positif

Grafik aktivitas antioksidan pada fraksi n-heksan, kloroform, etil asetat, dan metanol menunjukkan dengan bertambahnya konsentrasi fraksi maka aktivitas antioksidan juga meningkat. Semakin kecil nilai IC_{50} maka akan semakin besar aktivitas antioksidannya [16]. Berdasarkan gambar 1, diperoleh persamaan regresi linear dan nilai IC_{50} sebagai berikut:

Tabel 1. Nilai IC_{50} Fraksi kayu batang *Artocarpus integer* (Thunb.) Merr.

Fraksi	Persamaan regresi linear	Nilai IC_{50}
Fraksi n-heksan	y = 4.4279x - 0.0995	11,31 µg/mL

	R^2 = 0.9407	
Fraksi kloroform	y = 12.9x + 15.3 R^2 = 0.9191	2,69 µg/mL
Fraksi etil asetat	y = 9.3069x + 32.03 R^2 = 0.9143	1,93 µg/mL
Fraksi metanol	y = 4.3556x + 5.2 R^2 = 0.9423	10,28 µg/mL
Asam askorbat (kontrol positif)	y = 3.7869x + 39.426 R^2 = 0.7238	2,79 µg/mL

Tingkat kekuatan antioksidan adalah kuat (IC_{50}<50 µg/mL), aktif (IC_{50} 50-100 µg/mL), sedang (IC_{50} 101-250 µg/mL), lemah (IC_{50} 250-500 µg/mL), dan tidak aktif (IC_{50}>500 µg/mL) [17]. Dari data hasil perhitungan diketahui bahwa seluruh fraksi kayu batang *A. integer* (Thunb.) Merr. memiliki nilai IC_{50}<50 µg/mL yang menunjukkan aktivitas antioksidan kuat, bahkan fraksi etil asetat dan fraksi kloroform lebih aktif dari asam askorbat sebagai kontrol positif.

Nilai koefisien korelasi (R^2) antara kandungan antioksidan dan kemampuan penangkapan radikal bebas dari semua fraksi termasuk tinggi, yaitu 0,9407 (fraksi n-heksan), 0,9191 (fraksi kloroform), 0,9143 (fraksi etil asetat), dan 0,9423 (fraksi metanol). Nilai yang tinggi tersebut menandakan adanya hubungan linear yang sangat kuat antara kandungan antioksidan yang terdapat dalam fraksi kayu batang *A. integer* (Thunb.) Merr. dengan kemampuan penangkapan radikal bebas DPPH.

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa sifat antioksidan dari masing-masing fraksi *A. integer* (Thunb.) Merr. mempunyai hubungan dengan penangkapan radikal bebas dantotal antioksidan. Oleh karena itu, fraksi tersebutdiperkirakan mengandung reduktan dan bereaksidengan radikal bebas untuk menjadi radikal yangstabil dan selanjutnya mengakhiri reaksi rantairadikal tersebut.

Berdasarkan penelusuran, belum ada literatur mengenai aktivitas antioksidan fraksi kayu batang *A. integer*(Thunb.) Merr.Penelitian terhadap aktivitas antioksidan dari *A. integer* adalah Ekstrak etanol daun (3,34 µg/mL) [18]. Penelitian lain dari *Artocarpus* adalahdaun *A. anisophyllus*yang memiliki aktivitas antioksidan dengan nilai IC_{50} padafraksi n-heksan 838,185 µg/mL, fraksi etil asetat 96,273 µg/mL, dan fraksi metanol 262,068 µg/mL [19],sedangkan fraksi kloroform kulit batangnya nilai IC_{50}139 µg/mlL [20]. Aktivitas antioksidan kulit kayu *A. communis*dari fraksi etil asetat termasuk kuat dengan nilai IC_{50}21,647 µg/mL [21]. Fraksi etil

asetat daun nangka (*A. heterophyllus* Lamk) tidak memiliki aktivitas antioksdian dengan nilai IC_{50} 778,76 µg/mL [22]

Dari data penelitian tersebut terlihat bahwa *A. integer* (Thunb.) Merr. Memiliki aktivitas antioksidan kuat, baik pada jaringan kayu batang maupun daunnya. Aktvitas antioksidan *A. integer* (Thunb.) Merr., juga tetap tinggi (kuat) apabila dibandingkan dengan *Artocarpus* lainnya (*A. anisophyllus, A. communis, A. heterophyllus* Lamk).

KESIMPULAN

Hasil pengujian aktivitas antioksidan kayu batang *Artocarpus integer* (Thunb.) Merr.menggunakan metode DPPH menunjukkan bahwa semua fraksi memiliki aktivitas antioksidan kuat.Kekuatan aktivitas antioksidan secara berturut-turut ditunjukkan dengan nilai IC_{50} dari fraksi etil asetat 1,93 µg/mL, fraksi kloroform 2,69 µg/mL,fraksi metanol 10,28 µg/mL,dan fraksi n-heksan 11,31 µg/mL, sementara asam askorbat sebagai kontrol positif diperoleh nilai IC_{50}=2,79 µg/mL.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih diberikan kepada Kepala Laboratorium Kimia Organik dan Kepala Laboratorium Biokimia Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Hasanuddin.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Achmad, S.A. 2006. *Keanekaragaman Sumber Alam Hayati sebagai Sumber Senyawa Kimia yang Berguna*. Makalah disampaikan dalam Seminar Nasional Kimia, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Negeri Makassar, Makassar 2 September 2006.

[2] Hakim, E. H. 2007. *Keanekaragaman Hayati Sebagai Sumber Keanekaragaman Molekul Yang Unik dan Potensial Untuk Bioindustri*. Institut Teknologi Bandung. Bandung.

[3] Nomura, T. Hano, Y. and Aida, M. 1998. Isoprenoid-substituted flavonoids from *Artocarpus*plants (Moraceae). *Heterocycles*. 47: 1179-1205

[4] Pedro, M. Ferreira, M.M. Cidade, H. Kijjoa, A. Elsa, B.R. and Nascimento, M.S.J. 1995. Artelastin is a Cytotoxic Prenylated Flovone that Disturbs Microtubules and Interferes with DNA Replication in MCF-7 Human Breast Cancer Cells. *Life Sciences*. 77: 293-311

[5] Widyawaruyanti, A.S. Kalauni, S.K. Awale, S. Nindatu, M. Zaini, N.C. Syafruddin, D. Asih, P.B.S. Tezuka, Y. and Kadota, S. 2007. New Prenylated Flavones from *Artocarpus champeden* and Their Antimalarial Activity in vitro. *Journal of Natural Medicines*. 61: 410-413

[6] Fukai, T. Satoh, K. Nomura, T. and Sakagami. 2003. Antinephritis and Radical Scavenging Activity of Prenylflavonoids. *Fitoterapia*. 74: 720-724

[7] Suhartati, T. Achmad, S.A. Hakim, E.H. dan Aimi, N. 2001. *Senyawa Fenol Beberapa Spesies Tumbuhan Jenis Cempedak Indonesia (Disertasi)*. Institut Teknologi Bandung. Bandung

[8] Hutchinson, J. 1967. *The Genera of Flowering Plants* (*Angiospermae*). Vol. II. Oxford University Press. London

[9] Lemmens, R.H.M.J. Soerianegara, I. and Wong, W.C. 1995. *Plant Resources of South-East Asia 5 (2)*. Timber trees: Minor Commercial Timbers. Bogor. 59-70

[10] Baliga, M.S. Shivasshankara, A.R. Haniadka, R. Dsouza, J. dan Bhat, H.P. 2011. Phytochemistry, Nutritional, and Pharmacological Properties of *Artocarpus heterophylus* Lam (jackfruit): A review. *Food Research International*. 44: 1800-1811

[11] Heyne, K. 1987. *Tumbuhan Berguna Indonesia II*. Departemen Kehutanan. Jakarta

[12] Jarret, F.M. 1959. Studies in *Artocarpus* and Allied Genera III a Revision of *Artocarpus* subgenus *Artocarpus*, *Journal Arnold Arboretum*. 40: 298-368

[13] Venkataraman, K. 1972. Wood Phenolics in the Chemotaxonomy of Moraceae. *Phytochemistry*. 11: 1571-1586

[14] Achmad, S.A. Hakim, E.H. Juliawaty, L.D. Makmur, L. Suyatno. Aimi, N. and Ghisalberty, E.L. 1996. A New Prenylated Flavone from *Artocarpus champeden*. *Journal of Natural Product.* 59: 878-879

[15] Altman, L.J. dan Sito, S.W. 1976. Sterols and Triterpenes from the Fruit of *Artocarpus altilis, Phytochemistry*. 15: 829-830

[16] Zuhra, C.F. Juliati, Br. Dan Herlince, S. 2008. Aktivitas Antioksidan Senyawa Flavonoid dari daun Katuk (*Sauropus androgunus*) (L) Merr.). *Jurnal Biologi Sumatra*. 7-10

[17] Jun, M.H.Y. J, Fong. X, Wan. C.S., Yang. C.T. Ho. 2003. Comparison of Antioksidant Activity of Isoflavones from Kudzu Root (*Puerarua labata*). *Journal Food Science Institute of Technologist.* 68: 2117-2122

[18] Ling, L.T. Radhakrishnan, A.K. Subramaniam, T. Cheng, H.M. and Palanisamy U.D. 2010. Assessment of Antioxidant Capacity and Cytotoxicity ofSelected Malaysian Plants. *Molecules*. 15: 2139-2151

[19] Mulyani, S. Ardiningsih, P. Jayuska, A. 2016. Aktivitas antioksidan dan antibakteri ekstrak daun mentawa (*Artocarpus anisophyllus*). J*urnal Kimia khatulistiwa.* 5(1): 36-43

[20] Rahmani, M. Hashim, N.M. Sukari, M.A. Ali, A.M. Alitheen, N.B. and Go, R. 2008. Antioxidant, Cytotoxic and Antibacterial Activity of Thirteen Species of *Artocarpus* (Moraceae). *Journal of Medicinal and Aromatic of Science*. 31:142-146

[21] Alfiani. Tiva, R. 2011. Penentuan fraksi aktif antioksidan ekstrak eti asetat kulit kayu kluwih (*Artocarpus communis* J.R. & G.) dengan metode DPPH dan penetapan kadar fenolik serta flavonoid totalnya. *Tesis*. Universitas muhammadiyah surakarta. url: http://eprints.ums.ac.id/14942/. Diakses 20 juni 2016

[22] Nasution, H. Rahmah, M. 2014Pengujian antiradikal bebas difenilpikril hidrazil (DPPH) ekstrak etil asetatdaun nangka (*Artocarpus heterophyllus* Lamk). *Jurnal Sains Dasar*. 3 (2): 137-141

SNK01-04

SINTESIS DAN KARAKTERISASI SENYAWA *(E)-3-(2-HIDROKSI-5-METOKSIFENIL)-1-(4-(TETRADESILOKSI)FENIL)PROP-2-EN-1-ON*

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOUND *(E)-3-(2-HYDROXY-5-METHOXYPHENYL)-1-(4-(TETRADECYLOXY)PHENYL)PROP-2-EN-1-ONE*

Noviany[1*] and Hasnah Osman[2]

[1]*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung, 35145, Bandar Lampung, Indonesia*

[2]*Pusat Pengajian Sains Kimia, Universiti Sains Malaysia, Minden 11800, Pulau Pinang, Malaysia*

[*] *E-mail: novyany73@gmail.com*

ABSTRAK

Suatu senyawa turunan 2'-hidroksi-retro-calkon, (E)-3-(2-hidroksi-5-metoksifenil)-1-(4-(tetradesiloksi)fenil)prop-2-en-1-on telah berhasil disintesis dan dikarakterisasi dengan IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, dan spektrometri massa. Senyawa tersebut diuji aktivitas antituberkulosis terhadap Mycobacterium tuberculosis H37Rv. Senyawa uji menunjukkan aktivitas daya hambat dengan nilai Konsentrasi Hambat Minimum (KHM) sebesar 53 µM.

Kata Kunci: 2'-hidroksi-retro-calkon, aktivitas antituberkulosis, Mycobacterium tuberculosis H37Rv

ABSTRACT

A compound of 2'-hydroxy-retro-chalcone derivative, namely (E)-3-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-1-(4-(tetradecyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one has been synthesized and fully characterized by IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, and mass spectral data. The synthesized compound was evaluated for its antituberculosis activity against Mycobacterium tuberculosis H37Rv. The tested compound inhibited the growth of the mycobacterial strain with MIC value of 53 µM.

Keywords: 2'-hydroxy-retro-chalcone derivative, antituberculosis activity, Mycobacterium tuberculosis H37Rv

INTRODUCTION

The growing number of publications on synthesis and biological evaluation of chalcones, demonstrate the growing interest in these compounds and their potential use in medicinal chemistry. The synthesis of chalcones and their derivatives have been actively investigated in the past decade and have attracted considerable attention due to their numerous biological properties. They have been shown to exhibit an impressive array of biological activities, such as antimalarial (Awasthi et al., 2009a; Cheng et al., 2000; Lim et al., 2007), anticancer (Achanta et al., 2006; Romagnoli et al., 2008; Echeverria et al., 2009; Szliszka et al., 2010; Ilango et al., 2010), antituberculosis (Lin et al., 2002), antimicrobial (Yayli et al., 2006; Andre´et

al., 2007; Kanazawa et al., 1994; Ngainia et al., 2012; Hamdi et al., 2010; Bhatia et al., 2009) etc. The physiological, bacteriostatic and anti-tumour activities of chalcones lead to modification and screening of their analogues in search for novel therapeutic agents.

Recently, the synthesis of hydroxylated chalcone derivatives with variable chain length (C_6, C_{10}, C_{12} and C_{14}) by treating benzaldehyde with 4-hydroxyacetophenone in the presence of potassium carbonate was investigated by Ngaini *et al.* (2012). All these derivatives were screened for antibacterial activity against *Escherichia coli* and were found to inhibit the growth of this strain in relevant concentrations. The results also indicated that the presence of hydroxyl groups at *meta* position with C_6 alkyl chains has considerable effect on antimicrobial activities observed.

In this study, we synthesized a new 2′-hydroxy-*retro*-chalcone derivative, (*E*)-3-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-1-(4-(tetradecyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one. This compound was screened against *Mycobacterium tuberculosis H37Rv* to evaluate the effects of alkyl chains.

Experimental Method

Materials and equipments

TLC was conducted on pre-coated Merck 60 GF_{254} silica gel plates. Column chromatography was performed on silica gel (Merck Kieselgel 60, 70–230 mesh ASTM). NMR spectra were recorded in acetone-d_6, with TMS as internal standard at 25°C, using a Bruker Avance 500 and 300 MHz spectrometer. HRESIMS spectra were performed using a Micro TOF-Q mass spectrometer. IR (KBr) spectra were recorded using a Perkin-Elmer system 2000 FT-IR spectrometer.

Procedure

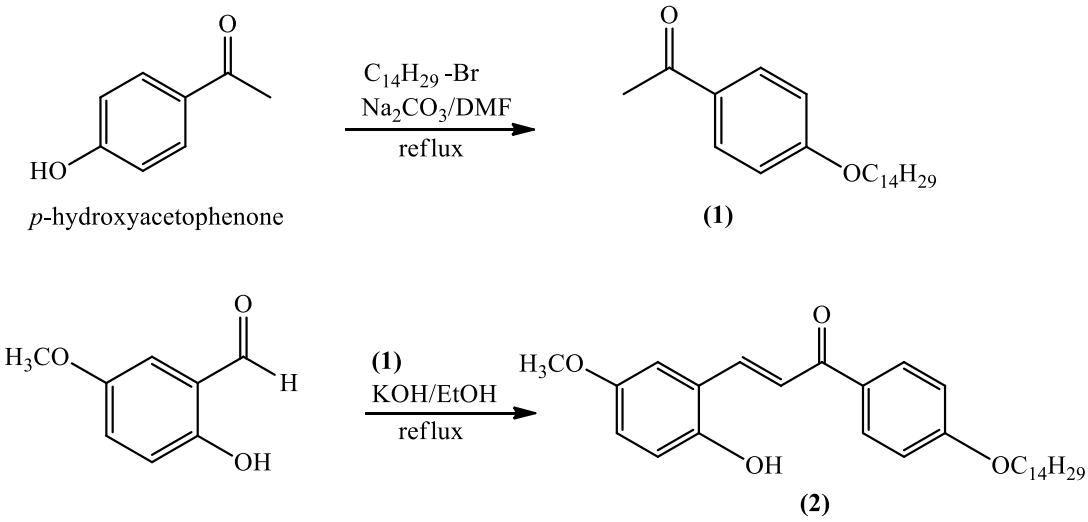
Preparation of 1-[4-(tetradecyloxy)phenyl]-ethanone (1)

The amount of 12.5 mmol of sodium carbonate was added to a stirred solution of 5 mmol of 4-hydroxyacetophenone in 100 mL dimethylformamide. The solution was stirred at room temperature for 15 minutes. 5 mmol of bromotetradecane was then added drop wise to this mixture while stirring and the reaction were heated at reflux for 5 hours. The crude products obtained were poured into cold water to get 1-[4-(alkoxy)phenyl]-ethanone) and recrystallized from EtOAc/EtOH to get the pure crystalline compounds (Scheme 1).

Synthesis of (E)-1-[4-(tetradecyloxy)phenyl]-3-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one (2)

Title compound (**2**) were obtained by the condensation of substituted acetophenone compounds (**1**) with 5-methoxysalicylaldehyde. A solution of 1-[4-(tetradecyloxy)phenyl]-ethanone (**1**) (0.5 mmol) and 5-methoxysalicylaldehyde (0.5 mmol) in absolute ethanol was

heated at 80°C. Potassium hydroxide (5 mL) was added to this solution while stirring and the mixture was refluxed for 24 hours. Then 10 % HCl was added to neutralize the reaction solution. The resulting mixture was extracted with ethyl acetate and washed with brine solution then dried over $MgSO_4$. After removal of the solvent under vacuum, crude product was purified by column chromatography using silica gel (eluent: *n*-hexane/acetone: 8:2 v/v) to afford compounds (**2**)



Scheme 1. Synthesis Route of Target Compounds

Antituberculosis activity assay

The *M. tuberculosis* inoculum was prepared from a log phase culture in Middlebrook 7H9 broth (Difco, USA) supplemented with albumin, dextrose, and catalase (ADC) and its turbidity was adjusted to McFarland standard no. 1 (approximately 3×10^7 CFU/ mL). The bacterial suspension was further diluted 1:20 in Middlebrook 7H9 broth supplemented with OADC (oleic acid, albumin, dextrose and catalase). The antituberculosis activity was performed by a colorimetric tetrazolium microplate assay (TEMA) as reported by Arshad et al.(2011).

RESULTS AND DISCUSSION

Compound **(1)** obtained as a yellow pale solid (1.4 g, 84.9%). IR KBr (v cm^{-1}): 2917 (CH-aliphatic), 1676 (C=O), 1606, 1578 (C=C-aromatic), 1253, 1174 (C-O); ^{1}H NMR (δ, ppm, 500 MHz, $CDCl_3$) data has been reported by the author (Noviany, 2015).

Compound **(2)** afforded as a yellow solid (28.2 mg, 12.1%). IR KBr (v cm^{-1}): 3426 (OH), 2920 (C-H), 1650 (C=O), 1604 (C=C); ^{1}H NMR (δ, ppm, 500 MHz, Acetone-d_6): 8.01 (1H, *d*, *J* = 16.0 Hz, H-β), 7.99 (2H, *d*, *J* = 9.0 Hz, H-2',6'), 7.76 (1H, *d*, *J* = 16.0 Hz, H-α), 7.24 (1H, *d*,

J = 3.0 Hz, H-6), 6.93 (2H, *d*, *J* = 9.0 Hz, H-3',5'), 6.80 (1H, *d*, *J* = 9.0 Hz, H-3), 6.75 (1H, *dd*, *J* = 3.0, 9.0 Hz, H-4), 3.96 (2H, *t*, *J* = 6.5 Hz, H-1''), 3.81 (3H, *s*, H-OMe), 1.64-1.69 (2H, *m*, H-2''), 1.33-1.37 (2H, *m*, H-3''), 1.23-1.27 (4H, *m*, H-4'',5''), 1.14-1.18 (16H, *m*, H-6''-13''), 0.75 (3H, *t*, *J* = 6.5 Hz, H-12''); ^{13}C NMR (δ, ppm, 125 MHz, Acetone-d_6): 188.6 (C=O), 163.9 (C-4'), 154.2 (C-5), 152.0 (C-2), 139.5 (C-β), 132.2 (C-1'), 131.5 (C-2',6'), 123.4 (C-1), 122.5 (C-α), 119.1 (C-3), 118.0 (C-4), 115.1 (C-3',5'), 113.0 (C-6), 68.9 (C-1''), 56.1 (C-OMe), 32.6 (C-12''), 30.4 (C-2''), 30.4 (C-4''-7''), 30.4 (C-8''-9''), 30.1 (C-10'',11''), 29.9 (C-9''), 26.7 (C-3''), 23.3 (C-13''), 14.4 (C-14''); MS (ESI): *m/z* (100%) 465.3016 $(M-H)^+$. $C_{23}H_{28}O_4$ $(M-H)^+$ requires 465.3016.

The synthetic route employed to prepare compound (**2**) was based on Claisen–Schmidt condensation. The synthesized compounds were identified by chromatography and characterized spectroscopically. The infra red spectroscopic analysis showed the presence of vinyl (C=C) and carbonyl (C=O) functional groups with absorptions at 1604 and 1650 cm^{-1} respectively, indicated a characteristic absorption bands of chalcone derivative (**2**), as well as other characteristic absorption bands. These absorption bands were characteristics for α,β-unsaturated ketone. The ^{1}H NMR of (**2**) exhibited the presence of two doublets of vinylic protons (CH=CH) at δ 7.76–8.01 (2H, *d*, *J* = 16.0 Hz, H-2 & H-3) and one set of long alkoxyl chains at δ 0.75 ppm and 3.96 ppm. Furthermore, the ^{13}C NMR spectroscopic analysis also confirmed structural identity, with resonances observed at δ 123.4-137.70 and 14.33-68.98 ppm. In addition, high resolution mass spectrometry (EI) showed accurate molecular ion peaks for compound (**2**). Mass spectroscopy displayed the molecular weight of the synthesized compound and fully supported structural assignment. The results of antituberculosis activity of this compounds are shown in Table 1. In the present study, the synthesized chalcone was found to be active against the mycobacterial strain with MIC values of 53 µM.

CONCLUSION

In conclusion, we have reported the synthesis, structure elucidation and biological evaluation of fourteen novel chalcone derivatives containing various alkyl chains length and different subtituents. Study of their antituberculosis activity revealed that the chalcone derivatives with a bromine substituent exhibited stronger antituberculosis activity than those with a methoxyl substituent. However, it was found that the presence of bromine and the hydrophobicity of the long alkyl chain substituent for the chalcone derivatives could be contributing factors for their antituberculosis activity. The results of this study could be useful for future efforts to synthesize and evaluate chalcone derivatives in order to enhance their antituberculosis activity.

REFERENCES

[1] Achanta, G., Modzelewska, A., Feng, L., Khan, S.R., Huang, P., 2006. Mol. Pharm. 70, 426-433.

[2] Andre´, A.W., Eko, W.S., Richard, V.M., Joseph, O.F., Richard, D.G., 2007. J. Antimicrob. Chemother. 59, 451–458.

[3] Awasthi, S.K., Mishra, N., Kumar, B., Sharma, M., Bhattacharya, A., Mishra, L.C. Bhasin, V.K., 2009a. Med. Chem. Res. 18, 407-420

[4] Bhatia, N.M., Mahadik, K.R., Bhatia, M.S., 2009. Chem. Papers 63, 456-463.

[5] Cheng, M.S., Shili, R., Kenyon, G., 2000. Chinese Chem. Lett. 11, 851-854.

[6] Echeverria, C., Santibanez, J.F., Donoso-Tauda, O., Escobar, C.A., Tagle,R.R., 2009. Int. J. Mol. Sci. 10, 221-231.

[7] Hamdi, N., Fischmeister, C., Puerta, M.C., Valerga, P., 2010. Med. Chem. Res. 19, 1-16.

[8] Ilango, K., Valentina, P., Saluja, G., 2010. Bio. Chem. Sci. 1, 354-359.

[9] Kanazawa, A., Ikeda, T., 1994. Antimicrob. Agents Chemother. 38, 945.

[10] Lin, Y.M., Zhou, Y., Flavin, M.T., Zhou, L., Niea, W., Chen, F., 2002. Bioorg. Med. Chem. 10, 2795–2802

[11] Ngainia, Z., Fadzillaha, S.M.H., Hussain, H., 2012. Nat. Prod. Res. 26, 892-902

[12] Noviany and Hasnah Osman. 2015. Semirata Proceeding bidang MIPA BKS-PTN Barat, Universitas Tanjungpura, Pontianak Hal. 152 – 161.

[13] Romagnoli, R., Baraldi, P.G., Carrion, M.D., Cara, C.L. Cruz-Lopez, O., Preti, D., 2008. Bioorg. Med. Chem. 16, 5367-5376.

[14] Yayli, N., Ucuncu, O., Yasar, A., Kucuk, M., Akyuz, E., Karaoglu, S.A., 2006. Turkish J. Chem. 30, 505-514.

SNK01-05

ISOLASI DAN KARAKTERISASI FLAVONOID DARI KULIT BATANG SURIAN *(TOONA SURENI (BLUME) MERR)*

ISOLATION AND CHARACTERIZATION FLAVONOIDS FROM THE BARK OF *TOONA SURENI* (BLUME) *MERR*

Dartini[1]*, Hazli Nurdin[2], Afrizal[2], M. Taufik Ekaprasada[1], dan Dwimaryam Suciati[1]

[1]Politeknik ATI Padang, Jl.Bungo pasang Tabing, Padang, 25171

[2]Universitas Andalas, Padang

email: dartinianwar@gmail.com

ABSTRAK

Batang surian (Toona sureni) termasuk ke dalam famili meliceae. Dari hasil uji fitokimia tanaman ini mengandung flavonoid, fenolik, tanin, terpenoid dan saponin. Dari penelusuran literatur terhadap tumbuhan Toona sureni dapat diketahui bahwa banyak penelitian yang baru diungkapkan sebatas kandungan senyawa metabolit sekunder dari daunnya saja yang bersifat sebagai antioksidan, antibakteri, antikanker, dan antiinsektisida. Tujuan dari penelitian adalah untuk memperoleh senyawa metabolit sekunder yang berasal dari kulit batang tanaman ini. Pengisolasian dilakukan secara maserasi dengan n-heksan, etil asetat dan metanol dan dikromatografi kolom dengan silica gel. Senyawa hasil isolasi selanjutnya diuji titik leleh dan ditentukan strukturnya dengan spektroskopi UV, IR, NMR, dan LC-MS. Berdasarkan analisa data hasil senyawa isolasi didapatkan struktur senyawanya adalah katekin.

Kata Kunci: Toona sureni, fitokimia, flavonoid, katekin

ABSTRACT

Toona Sureni (blume) Merr is one of species in the Meliaceae family. Phytochemical screening of the bark of Toona Sureni showed the presence of flavonoids, phenolics, tannins, terpenoids and saponins. According to preliminary examination, this research has been conducted on isolation and characterization flavonoids from the bark of Toona sureni. Isolation was done by macerated with n-hexane, ethyl acetate and methanol. Each of extracts was eluted in column chromatography (silica gel) to get a pure extract. Based on spectrum analysis of UV-vis, IR, NMR and mass spectroscopy were known that flavonoids compound in ethyl acetate exract was catechin.

Keywords: Toona sureni, phytochemical, flavonoids, catechin

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara yang kaya akan tanaman tropis dengan beberapa varietas langkanya. Total metabolit sekunder yang dihasilkan lebih sepuluh ribu dari berbagai macam spesies tanaman. Salah satu dari spesies yang telah diteliti adalah surian (*Toona Sureni)* dari famili *Meliaceae* yang juga mengandung minyak atsiri dari kulit batang dan buah [1].

Surian (*Toona Sureni)* dilaporkan mengandung tetranotriterpenoid [2-3], karotenoid [4-6], triterpenoid [7], dan metil galat [8]. Semua senyawa tersebut diisolasi dari daun surian (*Toona Sureni)*. Genus lain, *Toona Sinensis*, dilaporkan mengandung senyawa fenolik, flavonoid dan terpenoid dari kulit batangnya. Sehingga, pada penelitian ini dilakukan isolasi dan karakterisasi metabolit sekunder, flavonoid, dari kulit batang surian (*Toona Sureni).*

METODE PENELITIAN

Bahan

Sampel kulit batang *Toona sureni* yang berasal dari daerah Bukit Belimbing Kuranji Padang, Sumatera Barat, Indonesia. Yang diidentifikasi di Herbarium ANDA, Universitas Andalas.

Bahan yang digunakan adalah: plat KLT (silica gel 60 F254 Merck), silika gel E.Merck 7733, n-heksana, etil asetat, metanol, alkohol.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: peralatan gelas, seperangkat alat destilasi pelarut, rotary evaporator Heidolph WB 2000, oven, pompa vakum, kolom kromatografi biasa, lampu UV dengan λ 254 dan 356 nm, melting point apparatus (Stuart SMP10), spektroskopi UV-Vis (Shimadzu PharmaSpec UV-170), Spektroskopi IR (Thermo Scientific Nicolet iS10), seperangkat alat uji bioaktifitas (injeksi, serbet, pipet mikro, kotak plastik, dan pinset), spektroskopi massa MS JEOL JMS-700/6I, spektroskopi JEOL 600 MHz JNM-ECA (^{13}C-NMR, ^{1}H- NMR, DEPT dan NMR-2 D).

Prosedur

Sampel kering *Toona sureni* sebanyak 1500 gr dimaserasi dengan pelarut n-heksana selama 3-4 hari kemudian disaring dengan kertas saring dan dilanjutkan kembali merendamnya berulangkali dengan pelarut yang sama sampai hasil perendaman tersebut tidak berwarna lagi. Hasil maserasi n-heksan tersebut dipekatkan dengan rotary evaporator pada suhu 40 ^{o}C dan hasilnya digabung sehingga didapatkan ekstrak n-heksana. Maserasi dilanjutkan dengan pelarut etil asetat dan pelarut methanol tentunya dengan pengerjaan yang sama dengan pelarut n-heksan diatas. Sehingga didapatkan ekstrak etil asetat ekstrak methanol. Sebanyak 12 gr hasil ekstrak etil asetat dilakukan pemisahan dengan kromatografi kolom dengan menggunakan silica gel 60 (0,2-0,5 mm) dan silica gel 60 (0,063-0,200 mm) yang dielusi dengan n-heksan : etil asetat : methanol yang didasarkan pada Step Gradient Polarity (SGP). Senyawa murni yang didapatkan diukur titik lelehnya dan penentuan strukturnya dipakai metoda spektroskopi UV-Vis, IR, NMR, dan spektroskopi Massa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari perlakuan kulit batang *Toona sureni* dengan pelrut n-heksana didapatkan ekstrak kasar sebanyak 8,03 gr, dengan pearut etil asetat sebanyak 46,81 gr dan dari pelarut methanol sebanyak 92,14 gr. hal ini memerikan indikasi bhawa senyawa non-polar relatif lebih sedikit dibandingkan dengan senyawa semipolar dan senyawa polar yang terdapat pada kulit batang *Toona sureni*.

Pada pengisolasian ekstrak etil asetat dengan metoda kromatografi kolom, terdapat senyawa yang lebih murni dengan warna serbuk putih dan dimonitor dengan plat KLT, ternyata mempunyai noda tunggal dengan Rf=0,37 dan ditimbang kristalnya sehingga didapatkan beratnya 151,4 mg.

Dalam menentukan kemurnian suatu senyawa hasil isolasi dapat ditentukan dengan mengukur titik lelehnya. Dari hasil pengukuran titik leleh senyawa hasil isolasi didaptkan 102-103 ºC, dengan range titik leleh hanya 1ºC mengidentifikasikan bahwa senyawa hasil isolasi relatif murni. Berdasarkan hasil pengukuran spektroskopi UV-Vis memperlihatkan adanya serapan pada panjang gelombang maksium, λ_{max} (nm); 342,0 nm (pita I) dan 280,40 nm (pita II). Ini berarti senyawa hasil isolasi mempunyai ikatan rangkap konjugasi dan memperlihatkan dua puncak yang khas untuk golongan senyawa flavonoid. Dari hasil uji lanjutan menggunakan pereaksi geser, diantaranya NaOH, $AlCl_3$, $AlCl_3$ + HCl, NaOAC dan NaOAC + H_2BO_3. Dari hasil datanya menunjukkan bahwa senyawa hasil isolasi adalah flavonoid karena serapan pada panjang gelombang maksimum adalah 280 nm dan merupakan kromofor derivat fenol sederhana atau kelompok flavonoid. Sedangkan penambahan basa terjadi perubahan serapan ke panjang gelombang yang lebih panjang, sehingga mengidentifikasikan adanya subtituen hidroksi pada cincin aromatis [8].

Dari hasil data analisa senyawa hasil isolasi dengan menggunakan spektroskopi IR menunjukkan vibrasi antara atom O dan H hidroksi pada 3401,21 cm^{-1} yang didukung dengan adanya vibrasi antar atom C dan O alkoksi pada 1031,89 cm^{-1}. Adaya vibrasi antar atom C berikatan rangkap dua aromatis ditunjukkan pada 1628,50 dan 1522,49 cm^{-1}. Pola seperti ini menunjukkan senyawa hasil isolasi adalah suatu kerangka flavonoid.

Pada analisa spektroskopi ^{13}C-NMR senyawa hasil isolasi terdapat 15 signal yang menunjukkan banyaknya atom karbon. Sinyal ^{13}C-NMR terdapat pada pergeseran kimia 28,6 ppm sampai dengan 157,8 ppm. Terdapatnya signal pada pergeseran kimia 28,6 ppm diyakini senyawa ini mengandung gugus CH_2. Kemudian signal yang lain diatas pergeseran kimia 95,5 ppm – 157,6 ppm merupakan pergeseran kimia dari gugus aromatik. Untuk menyederhanakan jenis atom karbon analisa dapat dilakukan melalui ^{13}C-NMR DEPT 135º yang menunjukkan bahwa senyawa hasil isolasi memiliki tujuh atom karbon kuartener, tujuh atom karbon tersier serta satu atom sekunder.

Dari spektrum ^{1}H-NMR senyawa hasil isolasi memiliki sembilan proton yang terbagi menjadi tiga kelompok proton yakni kelompok proton tersier siklis aromatis yang terlihat pada pergeseran kimia 5,85 ppm – 6,83 ppm, kelompok proton tersier siklik nonaromatis terdapat pada pergeseran kimia 3,96 ppm – 4,57 ppm dan kelompok proton sekunder (CH_2) terlihat pada pergeseran kimia 2,49 ppm – 2,85 ppm.

Dari spektrum HMQC senyawa hasil isolasi dapat diketahui bahwa pada cincin C yang terdapat pada kerangka flavonoid terdapat proton H-3 pada δ 3,97 ppm berkorelasi dengan C-3 pada δ 68,8 ppm, selanjutnya proton H-2 pada δ 4,56 ppm berkorelasi dengan C-2 pada δ 82,9 ppm. Selanjutnya pada cincin A terdapat korelasi antara H-6 pada δ 5,93 ppm dengan C-6 pada δ 96,3 ppm serta korelasi antara H-8 pada δ 5,85 ppm dengan C-8 pada δ 95,5 ppm. Pada cincin B korelasi terjadi antara H-6' pada δ 6,75 ppm dengan C-6' pada δ 120,1 ppm dan korelasi antara H-2' pada δ 6,84 ppm dengan C-2' pada δ 115,3 ppm dan korelasi antara H-5' pada δ 6,77 ppm dengan C-5' pada δ 116,1 ppm. Analisa data spektrum HMQC tersebut diatas memberikan informasi bahwa cincin C memiliki proton pada C-2 dan C-3. Cincin A terdapat proton pada C-6 dan C-8 serta cincin B terdapat proton pada C-2', C-5' dan C-6'.

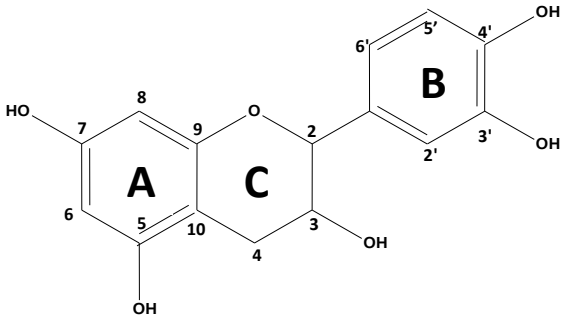
Dari beberapa data diatas dilakukan studi literatur terhadap senyawa golongan flavanol dan data pergeseran kimia senyawa hasil isolasi dibandingkan dengan senyawa katekin yang diisolasi oleh Santoni, 2009. Data perbandingan ditampilkan pada Tabel berikut.

Tabel 1. Perbandingan data ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR senyawa hasil isolasi dengan data katekin literatur

C	^{13}C-NMR (ppm)		H	^{1}H-NMR (ppm)	
	Senyawa Isolasi	Katekin Literatur		Senyawa Isolasi	Katekin Literatur
2	82,9108	82,7066	2	4,56 d	4,5738 d
3	68,8703	68,34	3	3,97 m	3,9508 t
4	28,5899	29,7102	4α	2,40 dd	2,5433 t
10	100,8810	100,6497	4β	2,84 dd	2,9246 dd
5	157,6437	157,2079			
6	96,3408	96,1496	6	5,92 d	6,0305 d
7	157,8821	156,9111			
8	95,5586	95,4602	8	5,85 d	5,8850 d
9	156,9760	157,7249			
1'	132,2526	132,1986			
2'	115,3125	120,0674	2'	6,84 d	6,9020 d

3’	146,2960	145,7086			
4’	146,3121	145,6320			
5’	116,1614	115,7204	5’	6,76 d	6,8050 d
6’	120,1294	115,2417	6’	6,75 dd	6,7680 dd

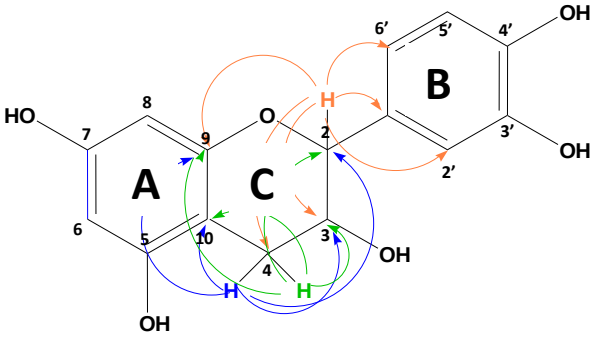
Dari Tabel diatas diketahui bahwa spektrum ^{13}C-NMR dan ^{1}H-NMR senyawa hasil isolasi identik dengan spektrum ^{13}C-NMR dan ^{1}H-NMR dengan senyawa katekin yang dilaporkan oleh Santoni, 2009. Dengan demikian data yang disajikan pada tabel tersebut diatas mendukung sekaligus memperkuat pengusulan senyawa hasil isolasi merupakan suatu flavonoid yang dikenal katekin.



Gambar 1. Struktur Senyawa Katekin

Hasil spektrum HMBC dan korelasi pada struktur dapat dilihat pada gambar berikut.

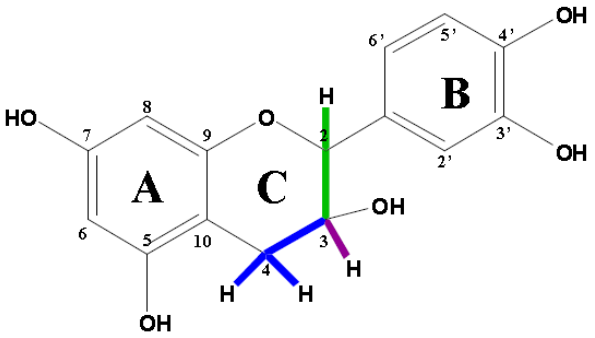
Gambar 2. Korelasi HMBC Senyawa Isolasi



Spektrum HMBC menunjukkan korelasi antara H-4 dengan C-2, C-3, C-9 dan C-10 serta antara H-2 dengan C-2, C-3, C-9, C-1’, C-2’ dan C6’. Ini membuktikan korelasi antara proton dan karbon yang berdekatan.

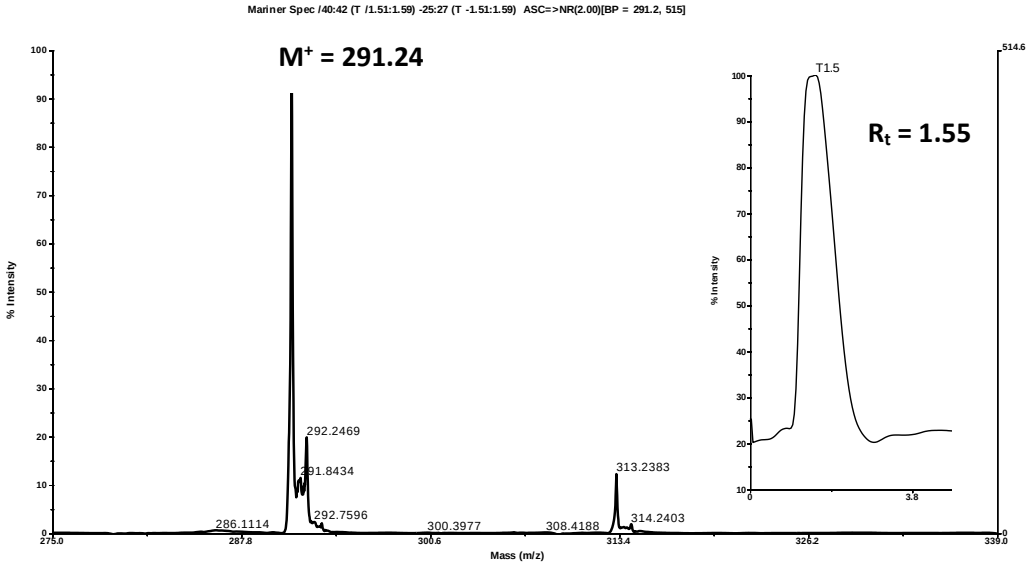
1H-1H Correlated Spectroscopy (COSY) digunakan untuk menunjukkan korelasi antar proton yang terikat pada karbon tetangga. Pada senyawa isolasi, H-2 memiliki korelasi dengan H-3 dan H-4 memiliki korelasi dengan H-3, sehingga dapat disimpulkan bahwa H-3

bertetangga dengan H-2 dan H-4. Korelasi pada strukturnya dapat dilihat pada gambar berikut.



Gambar 3. Korelasi 1H-1H COSY Senyawa Isolasi

Spektroskopi massa dilakukan untuk menentukan berat molekul dari suatu senyawa. Dalam pengukuran senyawa isolasi digunakan LC-MS ESI *positive ion*. Hasil pengukuran menunjukkan satu puncak dengan waktu retensi 1.55. Ion molekul (M^+) dari senyawa isolasi adalah 291.24, maka disimpulkan bahwa berat molekul senyawa isolasi adalah 291.24. Spektum LC-MS ditampilkan pada gambar berikut.



Gambar 4. Spektrum LC-MS Senyawa Isolasi

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan terhadap kulit batang surian (*Toona sureni* (Blume) Merr) dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil isolasi yang didapat merupakan golongan flavonoid dengan struktur katekin. Hal ini didukung oleh data dari spektroskopi

massa, spektroskopi NMR (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, HSQC, dan HMBC), IR, UV-Vis dengan pereaksi geser, dan titik leleh.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada direktur Politeknik ATI Padang, Pusdiklat Kemenperin yang telah memberikan bantuan finansial dan dukungan fasilitas dalam melaksanakan penelitian ini. Selanjutnya, kepada dosen dan karyawan Pascasarjana Kimia Universitas Andalas yang memberikan banyak bantuan dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

[1] DF Djama'an. *Toona sureni* (Blume) Merr (Informasi Singkat Benih) Indonesia Forest Seed Project (IFSP), No.24, Balai Penelitian dan Pengembangan Teknologi Pembenihan, Bogor, 2002; 1-2.

[2] W Kraus; K Kypke. *Tetrahedron Letters*, 1979, 20 (29), 2715-2716.

[3] W Kraus; K Kypke; M Bokel; W Grimminger; G Sawitzki; G Schwinger. *Liebigs Annalen*, 1982, 87-88.

[4] H Nurdin; S Ibrahim; A Darma; S Rajagukguk; MH Muchtar; Sugiyanto. *Proceeding International Symposium on the Role of Chemistry in Industry and Environment,* Andalas University, Padang, 2000, 133-137.

[5] H Nurdin; MH Muchtar; Sugiyanto; V Dewi. *International Seminar on Tropical Rainforest Plants and Their Utilization for Development.* Andalas University, Padang, 2001, 1-12.

[6] MT Ekaprasada; H Nurdin; S Ibrahim; Dachriyanus. *The Bulletin of The Indonesian Society of Natural Products Chemistry*, 2009, 9 (1-2), 21-25.

[7] PV Cuong; NT Minh; NV Hung. *Chemistry*, 2007, 45 (6A), 214 – 219.

[8] MT Ekaprasada; H Nurdin; S Ibrahim; Dachriyanus. *Indonesian J. Chem*, 2009, 9(3), 457-460.

[9] H Chang; W Hung; M Huang; H Hsu. *The American Journal of Chinese Medicine*, 2002, 30, 307-314.

[10] A Santoni; H Nurdin; Y Manjang; SA Achmad. *J.Ris Kim*, 2009, 2, 101-105.

[11] KR Markham. Techniques of Flavonoid Identification (Cara-cara Mengidentifikasi Flavonoid), diterjemahkan oleh Kosasih Padmawinata, Penerbit ITB, Bandung, 1988, 30-34.

SNK01-06
BENZOFENON GLUKOSIDA DARI EKSTRAK ETIL ASETAT BUAH MAHKOTA DEWA (*Phaleria macrocarpa (Scheff.) Boerl.*)
BENZOPHENON GLUCOSIDE FROM ETHYL ACETATE EXTRACT OF FRUIT OF MAHKOTA DEWA (*Phaleria macrocarpa (Scheff.) Boerl.*)

Susilawati[1*], Sabirin Matsjeh[2], Harno Dwi Pranowo[2] and Chairil Anwar[2]

*[1]*Prodi Pendidikan Kimia FKIP Universitas Riau, Kampus Binawidya Km 12,5 Panam Pekanbaru*

[2]Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta

e-mail : wati.susila@ymail.com

ABSTRAK

Mahkota dewa (Phaleria macrocarpa (Scheff.) Boerl.) yang termasuk kedalam famili Thymelaeaceae merupakan salah satu obat tradisional Indonesia. Konstituen kimia telah diisolasi dari ekstrak etil asetat buah mahkota dewa. Sampel diekstrak dengan metanol, dipekatkan kemudian diekstrak dengan n-heksana, khloroform dan etil asetat. Senyawa dipisahkan dan dimurnikan dengan kromatografi kolom. Senyawa diisolasi dari ekstrak etil asetat sebagai amorf bulat kecil kuning sebanyak 70 mg dengan Tl 281-289°C. Analisis TLC menunjukkan noda berfluoresensi gelap di bawah UV_{366}. Karakterisasi noda TLC menghasilkan R_f 0,16 dengan eluen n-heksana : etil asetat (3 : 7), R_f 0,6 dengan eluen etil asetat dan R_f 0,8 dengan eluen etil asetat : metanol (8:2). Senyawa ini larut dalam aseton dan DMSO. Senyawa ini positif dengan $FeCl_3$ yang menunjukkan senyawa fenolat. Senyawa diidentifikasi dengan spektroskopi UV, IR, ^{1}H NMR,^{13}C NMR dan NMR 2 dimensi (HMQC, COSY, HMBC) sebagai 6,4'-dihidroksi-4-metoksibenzofenon-2-O-β-D-glukopiranosida dengan rumus molekul $C_{20}H_{22}O_{10}$. Senyawa ini adalah sama dengan senyawa yang telah diperoleh sebelumnya dari ekstrak etil asetat kulit batang mahkota dewa.

Kata kunci : Mahkota dewa, Phaleria macrocarpa, benzofenon glukosida, 6,4'-dihidroksi-4-metoksibenzofenon-2-O-β-D-glukopiranosida

ABSTRACT

Mahkota dewa plant (Phaleria macrocarpa (Scheff.) Boerl.) which is includes into family of Thymelaeaceae is one of Indonesia's traditional medicines. Chemical constituent has been isolated from ethyl acetate extract of fruit of mahkota dewa. Sample was extracted with methanol, concentrated then extracted by n-hexane, chloroform and ethyl acetate. Compound was separated and purified with column chromatography. Compound was isolated from ethyl acetate extract as small round yellow amorphous in 70 mg (m.p. 281-289°C). Its spot gave dark fluoroscence at TLC plate (UV_{366}). Rf of 0.16 at chromatogram of TLC with eluent n-hexane : ethyl acetate (3 : 7) ; 0.60 with ethyl acetate ; 0.8 with ethyl acetate : methanol (8 : 2). This compound dissolved in aceton and DMSO. Compound was identified by UV, IR, ^{1}H NMR,^{13}C NMR and NMR 2 dimension (HMQC, COSY and HMBC) spectroscopic. The compound was identified as 6,4'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone-2-O-β-D-glucopyranoside). This compound is same with compound that been previously obtained from ethyl acetate extract of mahkota dewa bark.

Keywords : Mahkota dewa, Phaleria macrocarpa., benzophenone glucoside, 6,4'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone-2-O-β-D-glucopiranoside

PENDAHULUAN

Tumbuhan mahkota dewa (*Phaleria macrocarpa* (Scheff.) Boerl.) yang termasuk famili Thymelaeaceae cukup banyak ditemukan di Indonesia. Tumbuhan mahkota dewa tergolong pohon yang dapat hidup di berbagai kondisi, dari dataran rendah sampai dataran tinggi. Tumbuhan ini dapat ditanam di tanah pekarangan atau kebun, dapat juga di dalam pot. Budidaya pohon mudah dilakukan secara vegetatif dan generatif. Umurnya dapat mencapai puluhan tahun [1].

Berdasarkan uji fitokimia pendahuluan terhadap ekstrak metanol kasar bagian–bagian tumbuhan mahkota dewa dengan $FeCl_3$ menunjukkan adanya senyawa fenolat pada ekstrak metanol kasar buah. Senyawa fenolat atau polifenolat merupakan senyawa antioksidan alami tumbuhan.

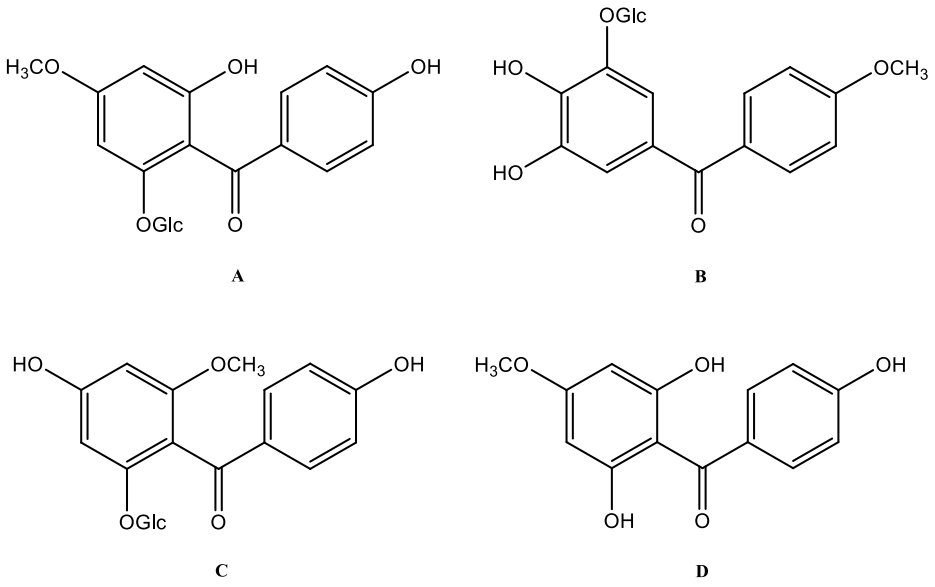
Tumbuhan Mahkota dewa (*Phaleria macrocarpa (Scheff.)Boerl.)* yang termasuk ke dalam famili Thymelaeaceae cukup banyak di Indonesia. Tumbuhan ini mempunyai nama lain *Phaleria papuana warb var wichnanmi (val) Back.* Nama dagang dalam bahasa Inggris disebut *Crown of God*. Nama daerah tumbuhan ini di Sumatera (Melayu) dan Depok (Jawa Barat) adalah *simalakama*. Di Jawa disebut juga *makutadewa*, *makuto rajo*, *makuto ratu*, *makuto mewo* [1].

Kandungan kimia mahkota dewa telah diketahui dari beberapa literatur. Benzofenon glukosida (6,4'-dihidroksi-4-metoksibenzofenon-2-O-β-D-glukopiranosida) **(A)** telah diisolasi dari ekstrak kloroform buah matang mahkota dewa. Senyawa ini dipisahkan dengan kromatografi kolom silika gel dengan metode SGP (*Step Gradient Polarity)* dan dilanjutkan pemurnian dengan HPLC [2]. Benzofenon glukosida **(A)** juga telah diisolasi dari ekstrak etil asetat buah merah mahkota dewa yang dipisahkan dengan kromatografi kolom dengan metode SGP dan dilanjutkan dengan kromatografi radial. Senyawa ini mempunyai bioaktivitas dengan DPPH (α,α-difenil-β-pikrilhidrazil) dan sel murin P-388 [3]. Benzofenon glukosida **(A)** juga telah diisolasi dari ekstrak n-butanol buah mahkota dewa secara kromatografi kolom dengan metode SGP kemudian dilanjutkan dengan isokratik [4]. Benzofenon glukosida **(A)** telah diperoleh dari ekstrak etil asetat kulit batang mahkota dewa yang memperlihatkan aktivitas inhibitornya pada sel line leukimia L1210 [5]. Senyawa ini juga telah diisolasi dari *Gnidia invoclurata,* yang juga termasuk ke dalam Thymelaceae [6].

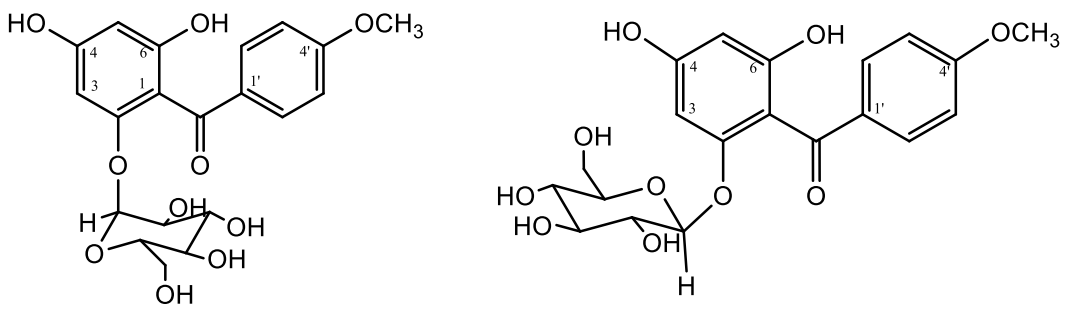
Falerin (4,5-dihidroksi-4'-metoksibenzofenon-3-O-β-D-glukopiranosida) **(**senyawa **B)** telah diisolasi dari ekstrak metanol daun mahkota dewa Senyawa ini mempunyai nilai LC_{50} kecil dengan uji *brine shrimp*. Falerin juga sitotoksik pada sel mioma NS-1 [7]. Mahkosida A

(4,4'-dihidroksi-6-metoksibenzofenon-2-O-β-D-glukopiranosida) **(**senyawa **C)** telah ditemukan dari biji mahkota dewa [8]. Aglikon benzofenon dari senyawa **A** yaitu 2,6,4'-trihidroksi-4-metoksi benzofenon **(**senyawa **D)** telah diisolasi [9]**.**

Dua senyawa isofalerin telah diisolasi dari ekstrak etil asetat dan ekstrak daun dan buah Mahkota Dewa (*Phaleria macrocarpa (Scheff.)Boerl.*) [10]. Struktur beberapa senyawa yang telah diisolasi dari mahkota dewa disajikan dalam Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Struktur benzofenon glukopiranosida dan benzofenon aglukon yang telah diisolasi dari mahkota dewa



Gambar 2. Struktur isofalerin A dan isofalerin B

Berdasarkan uraian di atas, permasalahan yang dihadapi dalam penelitian ini adalah Senyawa yang diisolasi dari buah mahkota dewa belum menunjukkan semua kelompok metabolit sekunder. Tujuan Penelitian adalah untuk mengisolasi senyawa metabolit sekunder

dari ekstrak etil asetat buah mahkota dewa dan menentukan struktur molekul senyawa hasil isolasi dengan analisis spektroskopi UV, IR, ^{1}H NMR,^{13}C NMR, NMR 2D dan MS

Dalam paper ini akan disampaikan penemuan benzofenon glukosida dari ekstrak etil asetat buah mahkota dewa. Struktur molekul senyawa hasil isolasi ditetapkan berdasarkan data spektroskopi UV, IR, NMR dan NMR 2D yang didukung oleh pembandingan data sejenis dengan yang telah dilaporkan sebelumnya.

METODE PENELITIAN

Metode penelitian terdiri dari bahan dan alat yang digunakan serta prosedur kerja.

Bahan

Sampel buah mahkota dewa, metanol (teknis, didestilasi dan p.a), *n*-heksana (teknis, didestilasi), etil asetat (teknis, didestilasi), kloroform p.a (Merck), aseton p.a (Merck), etanol (Merck), $FeCl_3$ (Merck), bubuk Mg (Merck), HCl (Merck), KOH (Merck), NH_4OH (Merck), Dragendorff (Merck), asam asetat anhidrid (Merck), asam sulfat (Merck) dan natrium sulfat anhidrat (Merck).

Bahan Tanaman

Bahan tumbuhan yang digunakan adalah buah mahkota dewa yang diperoleh di sekitar kampus UGM Yogyakarta, pada bulan Januari 2009. Tumbuhan tersebut diidentifikasi oleh staf laboratorium Taksonomi Tumbuhan Fakultas Biologi UGM.

Peralatan

Titik leleh ditentukan dengan melting point apparatus (Electrothermal 9100). Spektrum UV dan IR ditetapkan dengan spektrofotometer UV-vis (Spectronic 3000, Genesis 10) dan spektrofotometer FT-IR Shimadzu. Spektrum ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR ditentukan dengan alat JEOL JNM ECA-500 spektrometer yang beroperasi pada 500 MHz (^{1}H-NMR) and 125 MHz (^{13}C-NMR) menggunakan Tetrametil silana (TMS) sebagai standar dalam. Kolom kromatografi menggunakan silika gel 60 (70-230 mesh ASTM) (Merk) dan analisis KLT menggunakan plat KLT silika gel GF 254 (Merck).

Prosedur

Ekstraksi

Daging buah mahkota dewa kering sebanyak 0,5 kg dimaserasi 4 kali dengan metanol menghasilkan 12,5 L Destilasi vakum ekstrak metanol dilanjutkan dengan evaporasi dengan rotary evaporator hingga volume total 1,32 L.

Ekstraksi 1,32 L ekstrak metanol dengan n-heksana 6 x 320 mL. Ekstrak n-heksana berwarna kuning transparan diperoleh 1,9 L. Kemudian dilakukan ekstraksi 1,32 L residu ekstrak metanol (coklat) dengan 640 mL khloroform sebanyak 10 kali. Ekstrak khloroform berada di bagian bawah (kuning muda) sedangkan lapisan metanol di bagian atas (coklat muda). Ekstraksi residu ekstrak metanol dengan 13 x 200 mL etil asetat. Ekstrak etil asetat berada di lapisan atas (kuning tua), residu ekstrak metanol berada dilapisan bawah (coklat sampai kehitaman).

Isolasi

Ekstrak etil asetat (2,74 g) dikromatografi kolom dengan eluen etil asetat : metanol 12,5 : 1 dengan volume 4 x 270 mL, dilanjutkan dengan metanol 270 mL dan metanol : HCl 1% 300 mL, tapi tidak diperoleh kristal. Fraksi I sampai VI yang positif fenolik digabung (2,5 g) dan direkromatografi kolom dengan eluen n-heksana : etil asetat 1: 9 (3 x 500 mL) dan dilanjutkan dengan etil asetat : metanol 8 : 2 (2,5 x 500 mL). Diperoleh 11 fraksi. Fraksi II (1 g) direkromatografi dengan eluen kloroform : metanol 9:1 sebanyak 400 mL. diperoleh 46 vial atau 5 fraksi. Pada Fraksi IV terdapat endapan kuning kemudian direkristalisasi dengan metanol dan air, terdapat padatan dan cairan. Pada cairan terdapat banyak gelembung /busa, setelah kering terdapat amorf bulat-bulat kecil sebanyak 70 mg yang positif dengan positif dengan $FeCl_3$ pereaksi fenolik, larut dengan aseton dan DMSO. Setelah diKLT dihasilkan 1 noda yang berfluorisensi gelap dengan Rf 0,6 dengan eluen etil asetat, Rf 0,8 dengan etil asetat : metanol 8: 2 dan Rf 0,16 dengan n-heksana : etil asetat 3 :7.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstrak etil asetat buah dimurnikan dengan kromatografi kolom, fraksi 1-7 diperoleh positif fenolat, fraksi 8-11 negatif fenolat. Fraksi 2 dimurnikan kembali dengan kromatografi kolom ulang dan diperoleh 5 fraksi yang positif fenolat. Fraksi 2.4 diperoleh berupa amorf bulat kecil berwarna kuning sebanyak 70 mg (0,0127%) dengan titik leleh 281-289 ^oC yang larut dalam aseton dan DMSO. Senyawa ini positif dengan $FeCl_3$ yang menunjukkan senyawa fenolat. Hasil analisis TLC menunjukkan noda berfluoresensi gelap di bawah UV_{366}. Karakterisasi noda TLC menghasilkan R_f 0,16 dengan eluen *n*-heksana : etil asetat (3 : 7), R_f 0,6 dengan eluen etil asetat dan R_f 0,8 dengan eluen etil asetat : metanol (8:2).

Spektrum $UV_{(MeOH)}$ menunjukkan absorbansi maksimum pada 208, 226 dan 293 nm. Absorbansi pada 208 nm adalah puncak pelarut metanol, absorbansi pada 293 nm menggambarkan sistem aromatis yang tersubstitusi keton dalam senyawa.

Spektrum $IR_{(KBr)}$ menunjukkan pita serapan kuat pada bilangan gelombang 3363 dan 3217 cm^{-1} untuk gugus hidroksil. Pita serapan pada 2877 cm^{-1} menunjukkan kehadiran gugus C-H alifatik. Pita serapan kuat pada 1604 cm^{-1} yang didukung oleh pita serapan pada 1278 cm^{-1} menunjukkan kehadiran hidroksi aril keton/keton aromatik. Adanya gugus karbonil keton ditunjukkan oleh pita serapan pada bilangan gelombang 1651 cm^{-1}. Kehadiran C=C dalam cincin aromatik ditunjukkan oleh pita serapan pada bilangan gelombang 1440 cm^{-1}. Vibrasi dari ikatan eter aromatik ditunjukkan oleh pita serapan kuat pada 1087 cm^{-1}.

Pembuktian lebih lanjut untuk struktur senyawa hasil isolasi diperoleh berdasarkan analisis data ^{1}H-NMR dan ^{13}C-NMR pada Tabel 1. Analisis terhadap spektrum ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 500 MHz) menunjukkan bahwa senyawa hasil isolasi mengandung 20 atom H, sesuai dengan hasil integrasi spektrum. Lingkar aromatis pertama ditunjukkan oleh sinyal doublet pada δ 6,29 dan 6,12 ppm (1H, 2,0 Hz) masing-masing berasal dari H3 dan H5 yang terikat pada posisi meta satu sama lain. Lingkar aromatis kedua ditunjukkan oleh sinyal doublet ganda pada δ 7,5 ppm dan 6,7 ppm (2H, 8,4 dan 2,0 Hz) yang berasal dari H2'/H6' dan H3'/H5'. Nilai *J* 8,4 Hz menunjukkan koupling orto dan nilai *J* 2,0 Hz menunjukkan koupling meta. Sinyal singlet pada 3,7 ppm (3H) berasal dari 3 proton OCH_3 yang mempunyai lingkungan kimia yang sama.

Sinyal pada 4,9 ppm (dd, 2H) dan sinyal pada 4,5 ppm (d, 2H) berasal dari 4 proton OH pada glukosa. Hal ini juga dibuktikan oleh data HMQC dimana tidak ada korelasi antara 4,5 dan 4,9 ppm dengan karbon, berarti kedua H ini tidak berikatan dengan karbon karena ia berikatan dengan oksigen. Geseran kimia proton OH bergantung pada pelarut, temperatur, konsentrasi dan ikatan hidrogen. Pada konsentrasi tinggi dan pelarut yang tidak berikatan hidrogen lazim muncul pada 4-5,5 ppm karena adanya ikatan hidrogen antar molekul.

Proton-proton glukosa ditunjukkan oleh sinyal pada δ 4,7 ppm (d, 1H, *J* = 7,8 Hz yang berasal dari H1", δ 3,6 ppm (dd, 1H) berasal dari H2" dan sinyal pada δ 3,0 ppm (ddd, 1H) berasal dari H3". Sinyal pada δ 2,9 ppm (m, 1H) berasal dari H4". Sinyal ddd pada 3,2 ppm (1H) berasal dari H5". Sinyal doublet pada δ 3,3 ppm (1H) berasal dari H6"a, sedangkan sinyal ddd pada 3,1 ppm (1H) berasal dari H6"b.

Analisis terhadap spektrum ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 125 MHz) menunjukkan bahwa senyawa hasil isolasi mengandung 20 atom C. Ke-20 atom C tersebut terdiri dari 1 atom C keton pada δ = 192,59 ppm, 6 atom C kuartener, 11 atom C metin, 1 atom C metil dan 1 atom

C metilen. Atom C kuartener pada δ 161,97 ; 161,07 ; 156,38 ; 156,13 ; 129,8 dan 110,65 ppm. Karbon kuartener tidak memberikan sinyal pada spektrum DEPT-135. Karbon metin (CH) yang terdapat pada δ 131,79 (2) ; 115,01 (2) ; 100,64 ; 95,10 ; 92,93 ; 77,4 ; 76,6 ; 73,3 dan 69,79 ppm. Karbon metil (CH_3) terdapat pada 55,10 ppm. Karbon metin dan metil menghadap ke atas pada DEPT 135. Karbon metilen (CH_2) yang menghadap ke bawah pada DEPT-135 terdeteksi pada δ 60,81 ppm.

Data spektrum ^{1}H-^{13}C HMQC memberikan korelasi antara proton dengan karbon mana proton tersebut melekat. Contoh : H_{OCH3} (3,7 ppm) berkorelasi dengan C_{OCH3} (55,1 ppm), H2" (2,9 ppm) berkorelasi dengan C2" (73,2 ppm) dan seterusnya (Tabel 1).

Spektrum ^{1}H-^{1}H COSY merupakan spektrum autokorelasi dengan cara menghubungkan titik-titik sinyal dari proton yang terdapat pada spektrum. Seperti H3 (6,29 ppm) saling terkoupling dengan H5 (6,12 ppm) dan H2'/6' (7,5 ppm) saling terkoupling juga dengan H3'/5' (6,7 ppm).

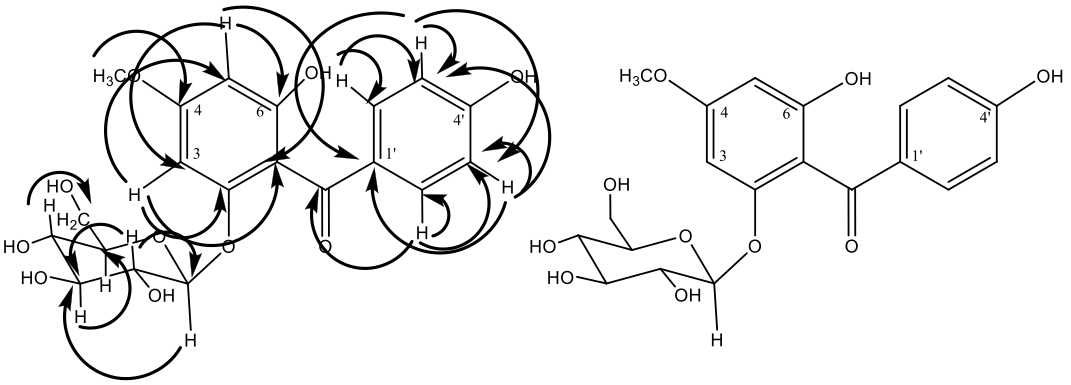
Spektrum HMBC memberikan informasi tentang korelasi antara masing-masing proton dengan atom karbon tetangganya sampai 2 ikatan (^{1}H-C-^{13}C) atau 3 ikatan (^{1}H-CC-^{13}C). Contoh : H5 (6,12 ppm) berkorelasi dengan C3 (92,9 ppm), C1 (110,6 ppm) dan C6 (156,4 ppm). Seperti juga H2'/6' (7,5 ppm) bekorelasi dengan C3'/5' (115,0 ppm), C2'/6' (131,8 ppm) dan $C_{C=O}$ (193 ppm). H2" (2,9 ppm) berkorelasi dengan C1" (100,6) dan C2' (73,2 ppm) (Tabel 1 dan Gambar 3).

Berdasarkan analisis spektroskopi diketahui bahwa senyawa hasil isolasi adalah 6,4'-dihidroksi-4-metoksibenzofenon-2-O-β-D-glukopiranosida dengan rumus molekul $C_{20}H_{22}O_{10}$ (Gambar 3), sama seperti senyawa **A** yang diperoleh Winarno dan Katrin (2009) dari ekstrak etil asetat kulit batang mahkota dewa.

Tabel 1. Data ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 125 MHz) dan ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 500 MHz) dan korelasi HMQC, COSY serta HMBC benzofenon glukosida

No Atom C	^{13}C-NMR δ (ppm)	^{1}H-NMR δ (ppm), *J* (Hz)	HMQC	COSY	HMBC
C=O	193,0	-	-	-	-
1	110,6	-	-	-	-
2	156,1	-	-	-	-
3	92,9	6,29 (d, 1H, 2,0)	C3	H5	C5, C1, C2

4	162,0	-	-	-	-
5	95,1	6,12 (d, 1H, 2,0)	C5	H3	C3, C1, C6
6	156,4	-	-	-	-
1’	129,8	-	-	-	-
2’/6’	131,8	7,5 (dd, 2H, 8,4 2,0)	C2’/6’	H3’/5’	C3’/5’, C2’/6’, $C_{C=O}$
3’/5’	115,0	6,7 (dd, 2H, 8,4 2,0)	C3’/5’	H2’/6’	C3’/C5’, C1’
4’	161,1	-	-	-	-
1”	100,6	4,7 (d, 1H, 7,8)	C1”	H_{OH1}, H_{OH2}	C3”, C6
2”	73,2	2,9 (m, 1H)	C2”	H5”, H3”	C1”, C3”
3”	76,7	3,1 (ddd, 1H)	C3”	H2”	C5”
4”	77,2	3,2 (ddd, 1H)	C4”	H6”a	C6”, C1”
5”	69,8	3,0 (ddd, 1H)	C5”	H2”	-
6”	60,8	3,3 (d, 1H)	C6”a	H4”	-
		3,6 (dd, 1H)	C6”b	-	-
OCH_3	55,1	3,7 (s, 3H)	C_{OCH3}	-	C4
OH_1		4,9 (dd, 2H)	-	H1”	C1”
OH_2		4,5 (d, 2H)	-	H1”	C3”, C1”
H_2O		3,4	-	-	C3”
DMSO-d_6	39,66	2,5 (t)	C_{DMSO}	-	C_{DMSO}
	39,49				
	39,33				



Gambar 3. Korelasi HMBC dan Struktur senyawa 6,4'-dihidroksi-4-metoksibenzofenon-2-O-β-D-glukopiranosida

KESIMPULAN

1. Senyawa yang berhasil diisolasi dari ekstrak etil asetat buah mahkota dewa adalah benzofenon glukosida (6,4'-dihidroksi-4-metoksibenzofenon-2-O-β-D-glukopiranosida)
2. Senyawa hasil isolasi ini telah pernah ditemukan pada penelitian terdahulu dari ekstrak etil asetat kulit batang mahkota dewa

DAFTAR PUSTAKA

[1] Harmanto, N., 2005, *Mahkota dewa, Gods Heritage Drugs*, ed 1, Agro Media Pustaka, Jakarta

[2] Oshimi, S., Zaima, K., Matsuno, Y., Hirasawa, Y., Iizuka, T., Studiawan, H., Indrayanto, G., Zaini, NC, Morita, H., 2008, Studies on the Constituents from the Fruit of *Phaleria macrocarpa*, *J. Nat. Med. ,* vol 62 no 2*,* April 2008

[3] Hakim, R. W., Nawawi, A., Adnyana, I.K., Achmad, S. A., Makmur, L., Hakim, E.H., Sjah, Y.M., Kitajima, M., 2004, Benzophenone Glucoside from Red Fruit Mahkota Dewa (*Phaleria macrocarpa)* and Test the Activity of DPPH and Murine Leukemia Cells P-388, *Bull. Nat. rod., Chem* (Indonesia), vol 4, pp. 67-70

[4] Tambunan R. M., and Simanjuntak, P., 2006, Determination Chemical Structures of Antioxidant Benzophenone Glycosides from n-butanol Extract of the Fruit of Mahkota Dewa (*Phaleria macrocarpa* (Scheff) (Boerl.), 2006, *Indonesian Pharmaceutical Industry Magazine*, 17(4),184-189

[5] Winarno, H., Katrin W. E, Benzophenone Glucoside Isolated from the Ethyl Acetate Extract of the Bark of Mahkota Dewa *(Phaleria macrocarpa (Scheff.) Boerl.)* and its Inhibitory Activity on Leukimia L1210 Cell Line, *Indo. J. Chem.*, 2009, 9 (1), 142-145.

[6] Ferrari, J., Terreaux, C., Sahpaz, S., Msonthi, J.D., Wolfender, L. and Hostettmann, K., 2000, Benzophenone Glycosides from *Gnidia invoclurata*, *Phytochemistry*, 54, 883-889

[7] Hartati, M.S., Mubarika, S, Gandjar, I. G., Hamann, M.T., Rao K.V., Wahyuono, S., 2005, (Phalerin, a new benzophenoic glucoside isolated from the methanolic extract of mahkota

dewa (*Phaleria macrocarpa* (Scheff.) Boerl) leaves, *Indonesian Journal of Pharmacy*, vol 16 no 1, 51-57.

[8] Zhang, Y, B., Yu, X, J., and Liu H. M., 2006, Chemical Constituents from Mahkotadewa, *J.Asian Nat. Prod. Res.*, 8, 119-123.

[9] Susilawati, Matsjeh, S., Pranowo, H. D. and Anwar, C., 2011, Antioxidant Activity of 2, 6, 4'-trihydroxy-4-methoxy Benzophenone from Ethyl Acetate Extract of Leave of Mahkota Dewa (*Phaleria macrocarpa* (Scheff.) Boerl.), *Indo. J. Chem.*, 11,2, 180-185

[10]Susilawati, Sabirin Matsjeh, Harno Dwi Pranowo, Chairil Anwar, 2015, Two Isophalerin Compounds from Ethyl Acetate of Leave and Fruit of Mahkota Dewa (*Phaleria macrocarpa (Scheff.)Boerl.*) and Its Antibacterial Activity, *Indo J. Chem.* Vol 15, no 2 179-186

[11]Creswell, CJ, Runquist, OA, Campbelll, MM, 2005, *Spectral Analysis of Organic Compounds*, ed 10, ITB, Bandung,

[12] Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T., C., 1993. *Spectrometric Identification Organic Compounds*. Ed 5. New York : John Wiley and Sons Inc.

SNK01-07

PERBANDINGAN AKTIVITAS ANTIOKSIDAN, ANTIBAKTERI, DAN TOKSISITAS DARI PRODUK EKSTRAK KERING KULIT MANGGIS

ANTIOXIDANT, ANTIBACTERIAL AND TOXICITY OF DIFFERENT MANGOSTEEN PERICARP DRY EXTRACT PRODUCTS

Syafrizayanti[1]*, Mai Efdi[2], Muhammad S. Rizaldi[1], Melysa Putri[1], Prima F. Hilman[1], dan Ikhwan R. Sudji[3]

[1]Laboratorium Biokimia, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Kampus Limau Manih, Padang 25163

[2]Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Kampus Limau Manih, Padang 25163

[2]Laboratoriom Biomedik, Fakultas Kedokteran, Universitas Andalas, Jl. Perintis Kemerdekaan No.94, PO BOX 49, Padang 25127

email: syafrizayanti@gmail.com

ABSTRAK

Produk kering ekstrak kulit manggis sudah banyak digunakan masyarakat sebagai suplemen kesehatan dan obat herbal, namun belum dapat ditemukan informasi ilmiah mengenai bioaktifitas produk-produk tersebut. Pada penelitian ini, dilakukan perbandingan aktivitas antioksidan, antibakteri dan sitotoksisitas dari produk komersil ekstrak manggis. Kemampuan antioksidan ditentukan berdasarkan aktivitas penangkapan radikal 1,1-diphenyl-2 picryhydrazyl (DPPH). Uji antibakteri dilakukan dengan metode difusi cakram terhadap Bacillus cereus, Escherichia coli, Salmonella enterica typhi, dan Staphylococcus aureus. Sel kanker payudara MCF-7 digunakan untuk uji sitotoksistas dengan menggunakan metode MTT. Empat dari lima produk ekstrak kulit manggis yang diujikan menunjukan kemampuan antioksidan dengan IC_{50} antara 30-100 µg/mL. Semua ekstrak komersil yang diujikan kurang efektif sebagai antibakteri. Hasil uji MTT menunjukan bahwa produk ekstrak kulit manggis mempengaruhi viabilitas sel secara signifikan pada IC_{50} berkisar antara 17−62 µg/mL. Dapat disimpulkan bahwa, produk ekstrak kering kulit manggis memiliki bioaktivitas sebagai antioksidan dan bersifat sitotoksik, tetapi kurang aktif sebagai antibakteri.

Kata Kunci: *ekstrak kering kulit manggis, antibakteri, antioksidan, dan sitotoksisitas*

ABSTRACT

Mangosteen pericarp extract products have been widely used as health supplements and herbal medicines, but not scientifically reported for their biological activity. In this study, the commercially available mangosteen extract was compared in term of their activity as antioxidant and antibacterial as well as cytotoxic effect. The antioxidant potential was measured on the basis of scavenging activity of the stable radical 1,1-diphenyl-2picryhydrazyl (DPPH). The products were tested against Bacillus cereus, Escherichia coli, Salmonella enterica typhi, and Staphylococcus aureus by the agar disk diffusion susceptibility method. The toxicity against MCF-7 cells was determined by using MTT assay. For DPPH free radical-scavenging, the IC_{50} of four out of five tested mangosteen dry extracts were between 30 – 100 µg/mL. All of the commercial dry mangosteen pericarp extracts showed moderate

toxicity against MCF-7 (IC_{50} between 17−62 μg/mL). As shown here, the commercial dry mangosteen pericarp extract showed antioxidant properties, affected cell viability, but was less effective as antibacterial agent.

***Keywods**: mangosteen pericarp dry extract, antibacterial, antioxidant, and cytotoxicity*

PENDAHULUAN

Indonesia memiliki keanekaragaman hayati terbesar kedua di dunia setelah Brasil. Indonesia memiliki sekitar 25.000-30.000 spesies tanaman yang merupakan 80% dari jenis tanaman di dunia dan 90% dari jenis tanaman di Asia. Sebagian besar masyarakat Indonesia terutama di daerah pedesaan menggunakan obat-obatan herbal tradisional yang dikenal sebagai jamu untuk mengobati penyakit. Jamu adalah kata dalam bahasa Jawa yang berarti obat tradisional dari tanaman [1]. Salah satu jenis produk obat herbal atau jamu yang sedang marak digunakan di Indonesia sejak beberapa tahun terakhir adalah produk ekstrak kulit manggis (*Garcinia mangostana* L.). Bagian dari *G. mangostana* seperti kulit buah, batang, dan akar telah digunakan selama ratusan tahun di Asia Tenggara sebagai obat tradisional untuk berbagai kondisi medis seperti untuk penyembuhan disentri, penyembuhan luka, penyakit kulit, dan maag kronis [2].

Metabolit sekunder utama daripada *G. mangostana* adalah turunan xanton, tannin, flavonoid, vitamin C, dan senyawa bioaktif lainnya. Kelompok senyawa ini mempunyai potensi yang besar sebagai antioksidan. Konstituen utama xanton daripada *G. mangostana* adalah α-mangostin dan γ-mangostin [3]. Ekstrak dari tiga jenis kepolaran pelarut (air, metanol dan heksan) dari perikap buah manggis menunjukan variasi aktivitas penangkapan radikal 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl (DPPH) dan hidroksil yang berbeda-beda. Ekstrak air dari perikap buah manggis menunjukan aktivitas antioksidan yang lebih tinggi dibandingkan dengan ekstrak methanol dan heksan [4].

Dari penelitian sebelumnya telah banyak dilakukan uji bioaktivitas lainnya dari ekstrak atau senyawa aktif dari kulit manggis. Ekstrak etanol dari resin, daun, dan bagian buah mampu menghambat pertumbuhan bakteri *Staphylococcus aureus* dan *Escherichia coli* [5]. Senyawa turunan xanton yang diisolasi dari ekstrak diklorometan *G. mangostana* menunjukan aktivitas antimikroba yang lebih luas dengan mampu menghambat pertumbuhan *Plasmodium falciparum, Trypanosoma brucei, Pseudomonas aeruginosa, dan Candida albicans* [6]. Senyawa xanton yang diisolasi dari *G. mangostana* juga telah dilaporkan memiliki toksisitas yang berpotensi sebagai antikanker [7]. Ekstak metanol dan heksan dari perikap buah manggis menunjukkan kemampuan sitotoksisitas yang moderat, sedangkan senyawa α-mangostin bersifat cukup toksik [4]. Potensi yang dimiliki oleh ekstrak dan senyawa aktif dari

manggis khususnya pericap buah mendorong munculnya produk jamu, makanan suplemen dan obat herbal.

Berdasarkan Surat Keputusan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia (BPOM) Nomor: HK.00.05.4.2411 tentang "Ketentuan Pokok Pengelompokan dan Penandaan Obat Bahan Alam Indonesia", menyatakan bahwa obat bahan alam Indonesia dikelompokkan menjadi jamu, obat herbal terstandar (OHT), dan fitofarmaka [8]. Ketiga jenis produk bahan alam ini dibedakan berdasarkan ada atau tidaknya pencatuman komposisi kimianya serta telah diujikan atau belum secara pre-klinis dan klinis. Hampir sebagian besar produk bahan alam yang beredar dan teregistrasi di BPOM masih dalam kelompok jamu, yang khasiatnya hanya dibuktikan secara empiris dan informasi turun menurun. Hanya saja, banyak produk jamu yang terdaftar di BPOM tersebut "sudah" mencantumkan berbagai manfaat kesehatannya seperti sebagai antikanker, antiradang, antibakteri, antioksidan, antipenuaan, dan lainnya. Namun untuk produk yang sudah memiliki label OHT kadang masih juga tidak mencantumkan komposisi kimianya. Kondisi ini juga berlaku untuk berbagai produk ekstrak kulit manggis.

Proses ekstraksi sangat menentukan konstituen senyawa aktif yang diperoleh dari suatu bahan alam. Berbagai produk ekstrak kulit manggis memiliki standar produksi dan kualitas yang berbeda-beda. Selain itu belum belum banyak dilaporkan mengenai bioaktivitas dari ekstak kering kulit manggis khususnya, baik yang tersedia sebagai makanan suplemen atau obat herbal. Dari sekian banyak produk komersial ekstrak kering kulit manggis di Indonesia, hanya satu publikasi yang menyajikan hasil potensi sitotoksisitas terhadap sel kanker dari ektrak kering kulit manggis [9]. Sebagai referensi bagi konsumen diperlukan evaluasi mengenai potensi bioaktivitas dari ekstrak kering yang tersedia sebagai produk komersial. Pada penelitian ini, dilakukan penentuan aktivitas antioksidan, antivitas antibakteri dan uji sitotoksisitas dari lima produk kering ekstrak kulit manggis yang diproduksi oleh beberapa perusahaan di Indonesia.

METODE PENELITIAN

Bahan

Sampel ekstrak manggis yang digunakan dalam penelitian ini adalah lima merk produk ekstrak kering kulit manggis yang untuk selanjutnya disebut sebagai sampel A, B, C, D, dan E. Kultur bakteri yang digunakan adalah *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, dan *Salmonella enterica typhi* S yang dikulturkan di laboratorium Biokimia, Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Andalas. Sel kanker payudara MCF-7 dikulturkan di laboratorium

Biomedik Fakultas Kedokteran, Universitas Andalas. Pelarut dan bahan kimia seperti metanol, aseton, dimethyl sulfoxida (DMSO), 1,1-Diphenyl-2-picryl-hydrazyl (DPPH), standar 0,5 McFarland, asam askorbat dibeli dari Merck. Standar antibiotik yang digunakan adalah amoxicillin (PT. Phapros Tbk., Reg. No. GKL 9119912004 A1). Bahan-bahan kultur seperti Müller-Hinton Agar, Luria-Bertani (LB) Broth, RPMI 1640 medium, Dulbecco's modified phosphatebuffered saline (PBS), trypsin-EDTA, penicilin streptomycin, fetal bovine serum (FBS) dari Thermo Fisher Scientific, dan 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5- diphenyl tetrazolium bromide (MTT) menggunakan produk dari Sigma-Aldrich. Semua reagen dan pelarut yang digunakan tersedia secara komersial dan memenuhi standard analitik.

Prosedur

Uji aktivitas antioksidan metode DPPH

Uji antioksidan ditentukan berdasarkan modifikasi metode radikal bebas DPPH yang dimodifikasi oleh W. Brand-Williams [10]. Sampel produk kering ekstrak manggis dan asam askorbat dibuat dengan konsentrasi 1 − 1000 µg/mL dalam metanol. Setiap 1 mL sampel ditambahkan dengan 3 mL larutan metanol DPPH 0,1 mM kemudian diinkubasi dalam kondisi gelap pada suhu kamar selama 30 menit. Kemudian reaksi peredaman radikal DPPH ditentukan dengan UV-Vis spektrofotometer pada panjang gelombang 517 nm. Persentase peredaman radikal DPPH dihitung sebagai persen inhibisi berdasarkan persamaan:

$$\text{Persen inhibisi} = \frac{\text{A kontrol} - \text{A sampel}}{\text{A kontrol}} \times 100\%$$

Keterangan: A = absorban pada panjang gelombang 517 nm

Absorban kontrol adalah absorban dari larutan 0,1 mM DPPH dalam etanol. Nilai IC_{50} adalah konsentrasi dimana aktivitas peredaman (*scavenging)* sebesar 50%. Sebagai standar pengujian antioksidan digunakan standar asam askorbat yang diperlakukan sama seperti sampel. Data konsentrasi dan persen inhibisi dianalisis dengan GraphPad Prism (versi 5.0) untuk menentukan IC_{50} (konsentrasi yang diperlukan untuk memperoleh efek antioksidan sebesar 50%) dengan menggunakan metode analisa Fit spline/LOWESS.

Kultur Bakteri

Kultur bakteri yang digunakan adalah *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, dan *Salmonella enterica typhi* yang dikulturkan di laboratorium Biokimia,

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Andalas. Stok gliserol dari masing-masing bakteri diremajakan dalam medium cair LB pada suhu 37 °C di inkubator shaker sampai suspensi bakteri siap digunakan saat kerapatannya setara dengan 0,5 standar MacFarland.

Uji aktivitas antimikroba

Aktivitas antimikroba ditentukan dengan metode difusi cakram Kirby-Bauer [11] Sampel produk ekstrak kulit manggis dilarutkan dengan konsentrasi kerja 100, dan 200 µg/mL dan 50 µg/mL untuk standar antibiotik amoxicillin dan kosentrasi maksimal DMSO di sampel 1 %. Sebanyak 200 µL kultur bakteri diratakan diatas permukan cawan petri yang sudah berisi media Müller-Hinton agar. Masing-masing sampel diteteskan sebanyak 20 µL diatas kertas cakram uji, dibiarkan sampai kering, kemudian diletakkan diatas cawan uji dan diinkubasi selama 24 jam pada suhu 37 °C. Diameter bening yang terbentuk disekeliling kertas cakram diukur dalam satuan mm. Berdasarkan rekomendasi uji mikroba yang diterbitkan oleh Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI), M100-S24 maka pada diameter zona bening yang terbentuk pada pengujian akan termasuk resisten (≤12 mm), intermediet (13-17) mm, dan sensitif (≥18 mm) terhadap bakteri yang diujikan.

Kultur sel MCF-7

Human breast adenocarcinoma cell line (MCF-7) dikultur dengan menggunakan medium *Roswell Park Memorial Institute* (RPMI) 1640 yang sudah ditambahkan dengan 10% fetal bovine serum (FBS) yang sudah diinaktivasi dengan panas, dan 5% penicillin/streptomycin di inkubator pada suhu 37 °C dengan kelembaban 95% dan 5% CO_2. Sel yang telah tumbuh dipanen dan ditumbuhkan kembali setiap 48 jam atau pada saat pertumbuhan sel telah mencapai 80% dari luas permukaan tempat tumbuh. Sel dipanen yang siap panen dibilas dengan menggunakan 5 mL larutan PBS yang dilanjutkan dengan menambahkan 3 mL typsin-EDTA, diinkubasi selama 5 menit pada suhu 37 °C, 5% CO_2 yang bertujuan untuk melepaskan sel dari dasar tabung pertumbuhan. Jumlah sel dihitung menggunakan hematositometer dengan menambahkan larutan *trypan blue* untuk membedakan antara sel hidup dan mati. Sel disuspensikan dalam media pertumbuhannya untuk mendapatkan jumlah yang pasti untuk langkah eksperimen berikutnya.

Uji toksisitas dengan metode MTT

Sekitar 5 x 10^3 sel ditumbuhkan dalam setiap sumur di 96-*well plate* dan diinkubasi pada temperatur 37 ^oC dan 5% CO_2 selama 24 jam. Ekstrak manggis dilarutkan dalam DMSO sebagai larutan stok. Larutan ekstrak manggis dalam rentang konsentrasi1−500 µg/mL dalam medium pertumbuhan dimasukkan ke 96-*well plate*, masing-masing 100 µL dan diinkubasi

selama 24 jam. Masing-masing konsentrasi diuji sebanyak 3x. Setelah 24 jam, media kultur dikeluarkan dan sel dibilas dengan PBS 10% kemudian dilanjutkan dengan menambahkan 100 µL larutan MTT dengan konsentrasi 5 mg/mL ke dalam setiap sumur dan diinkubasi selama 4 jam. Kemudian, media yang mengandung MTT digantikan dengan 100 µL DMSO dan dishaker selama 10−15 menit untuk melarutkan kristal biru formazan yang terbentuk. Aktivitas MTT diukur dengan menggunakan microplate reader (BioRad) pada panjang gelombang 570 nm. Cell viability dihitung dengan menggunakan persamaan dibawah ini.

$$\%\ \text{sel yang hidup} = \frac{\text{A sel dengan sampel} - \text{A sampel}}{\text{A sel} - \text{A medium}} \times 100\%$$

Keterangan: A = absorban pada panjang gelombang 570 nm

Nilai IC_{50} dari setiap ekstrak dihitung dengan menggunakan kurva empat parameter logistik (SigmaPlot® 11.0) yang mengambarkan penghambatan 50% pertumbuhan sel dibandingkan dengan kontrol positif.

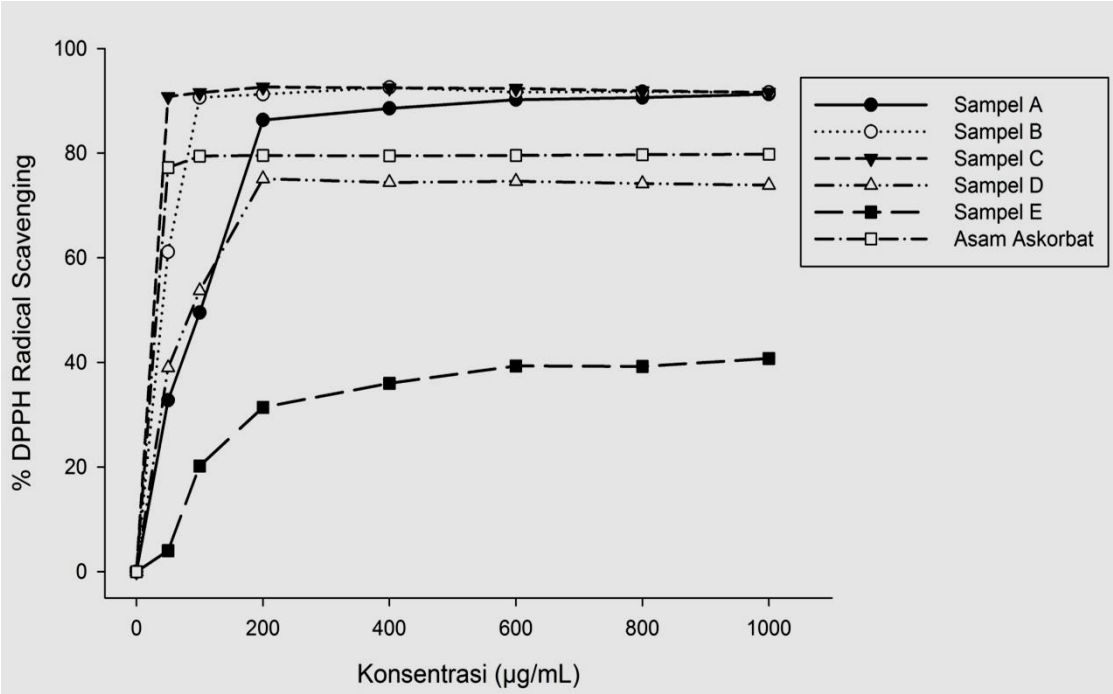
HASIL DAN PEMBAHASAN

Aktivitas antioksidan

Produk ekstrak kering kulit manggis yang dilarutkan dalam metanol menunjukan kemampuan antioksidan yang cukup tinggi, kecuali sampel E yang tidak menunjukan kemampuan untuk meredam radikal bebas DPPH (Gambar 1). Nilai IC_{50} yang dihasilkan sebanding atau bahkan ada yang lebih tinggi dari kontrol positif asam askorbat (Tabel 1). Aktivitas antioksidan sampel B (IC_{50} 42,7 µg/mL) dan C (IC_{50} 30,9 µg/mL) dapat disejajarkan dengan asam askorbat (IC_{50} 32,4 µg/mL). Kedua sampel ektrak manggis ini memiliki aktivitas yang cukup baik untuk meredam radikal bebas.

Tabel 1. Nilai IC_{50} dari produk ekstrak kering kulit manggis dan asam askorbat sebagai peredam radikal bebas DPPH.

Sampel	A	B	C	D	E	Askorbat
IC_{50} (µg/mL)	100,7	42,7	30,9	87,4	-	32,4



Gambar 1. Aktivitas antioksidan dari ekstrak kering kulit manggis sebagai nilai persen *scavenging* radikal bebas DPPH. Data merupakan rata-rata dari n=3

Kemampuan antioksidan produk ekstrak kering kulit manggis sampel B dan C masih jauh lebih rendah jika dibandingkan dengan kemampuan antioksidan ekstrak air atau metanol dari perikap buah manggis. Kemampuan peredaman radikal DPPH, ekstrak air dari kulit buah manggis yang menunjukan aktivitas yang paling kuat (IC_{50} 11 µg/mL) dibandingkan dengan ekstrak metanol (IC_{50} 14,7 µg/mL) dan heksan (41,2 µg/mL). Hal ini tidak terlalu mengherankan karena ekstrak kasar dari kulit manggis mengandung berbagai jenis senyawa aktif xanton [4].

Aktivitas antioksidan produk komersial ekstrak kulit manggis B dan C tidak jauh berbeda dengan senyawa aktif utama α-mangostin. Senyawa ini berperan sebagi antioksidan kuat dengan nilai IC_{50} 36,6 µg/mL (89,2 µM) [4,12]. Sebagian besar produk komersial ekstrak kulit manggis masih diproduksi oleh industri berskala kecil dan menengah, sehingga bisa diasumsikan belum ada standar produksi ekstrak kulit manggis. Aktivitas antioksidan dari ekstrak manggis dari beberapa pelarut menunjukan kemampuan antioksidan yang jauh lebih tinggi jika dibandingkan dengan produk ekstrak kering kulit manggis yang diujikan. Selain proses ekstraksi, proses penyimpanan, metode pengeringan dan perbedaan asal dari manggis itu sendiri juga dilaporkan akan mempengaruhi kandungan xanton seperti α-mangostin [13] .

Aktivitas antibakteri

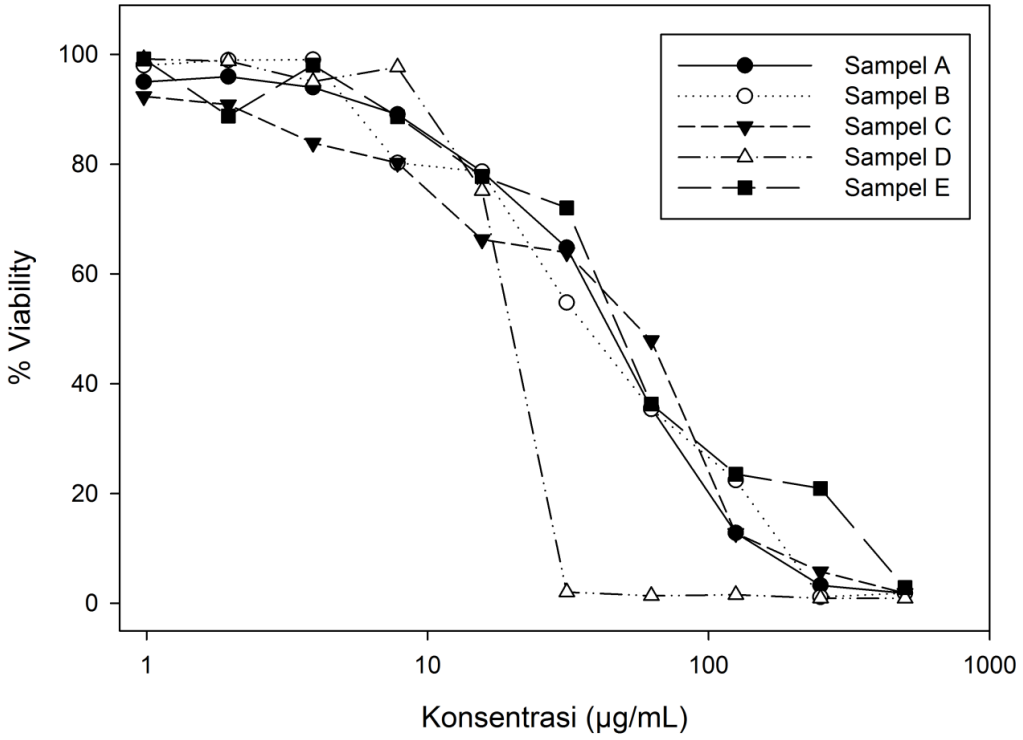
Larutan ekstrak kering kulit manggis pada konsentrasi 100 dan 200 µg/mL diujikan aktivitasnya sebagai sebagai antibakteri terhadap *E. coli*, dan *S.typhi*, *S. aureus, dan B. cereus* dengan menggunakan metode difusi cakram Kirby-Bauer dan diperoleh diameter zona inhibisi (Tabel 2). Pada dua konsentrasi tersebut produk ekstrak kulit manggis belum mampu menunjukan aktivitasnya sebagai antibakteri. Hasil yang sama ditunjukan pada uji aktivitas antimikroba yang dilaporkan oleh Priya *et al* (2010), zona inhibisi yang terbentuk tidak mencapai ukuran kategori sensitif (≥18 mm) pada konsentrasi uji 100 − 500 µg [14]. Ekstrak etanol kulit *G. mangostana* menunjukan kemampuan antibakteri yang lebih kuat dibandingkan dengan ekstrak aseton [15]. Sedangkan α mangostin yang diisolasi dari kulit batang *G. mangostana* sangat aktif menghambat *S. aureus* yang resisten meticilin dan *Enterococci* resisten vancomycin, pada konsentrasi minimum (MIC) 6,25 µg. Beberapa senyawa lain turunan xanton dari *G. mangostana juga* menunjukan kemampuannya sebagai antijamur dan antibakteri. Potensi antimikroba dari kelompok senyawa ini telah dipelajari terhadap berbagai jenis bakteri dan jamur yang telah memiliki sifat resisten terhadap antibiotik tertentu [16]. Proses produksi diperkirakan mempengaruhi jumlah dan jenis senyawa aktif yang terdapat pada ekstrak kering kulit manggis.

Kemampuan toksisitas

Kemampuan ektrak manggis komersial dalam membunuh atau menghambat pertumbuhan sel kanker payudara, MCF-7 diuji dengan menggunakan MTT assay. MTT dapat dengan mudah terserap oleh sel kanker yang masih hidup yang selanjutnya diubah menjadi kristal formazan yang berwarna biru atau ungu oleh enzim succinate dehidrogenase di mitokondria. Semakin tinggi jumlah kristal formazan yang terbentuk berbanding lurus dengan jumlah sel yang masih hidup. Aktifitas penghambatan pertumbuhan sel MCF-7 dari berbagai konsentrasi ekstrak manggis komersial dalam pelarut polar dihitung berdasarkan intensitas warna kristal formazan yang terbetuk setelah inkubasi. Empat dari lima sampel ekstrak manggis komersial yang diuji (A, B, C dan E) menunjukan nilai IC_{50} antara 17 – 62 µg/mL. Sampel D menunjukkan kemampuan penghambatan yang paling baik yaitu 17,96 µg/mL. Nilai IC_{50} dari kelima sampel yang diuji dan grafik time- and *dose-dependent manner* dapat dilihat pada Tabel 3 dan Gambar 2.

Tabel 2. Diameter zona inhibisi larutan ekstrak kering kulit manggis yang ditentukan dengan metode difusi cakram Kirby-Bauer. Data merupakan rata-rata dari n=2

		Diameter zona inhibisi (mm)			
	Dosis	*E. coli*	*S. typhi*	*S. aureus*	*B. cereus*
Sampel A	100 µg	11	10	9	0
	200 µg	11	10	12	9
Sampel B	100 µg	9	9	10	0
	200 µg	11	9	10	0
Sampel C	100 µg	11	9	10	0
	200 µg	11	9	10	0
Sampel D	100 µg	9	10	0	0
	200 µg	11	10	0	0
Sampel E	100 µg	11	10	0	0
	200 µg	11	10	0	0
Amoxicillin	50 µg	25	20	20	20
Pelarut		0	0	0	0



Gambar 2. Aktivitas ektrak kering kulit manggis dalam menghambat pertumbuhan sel MCF-7. Uji toksisitas dilakukan dengan metode MTT. Data merupakan rata-rata dari n=3

Tabel 3. Nilai IC_{50} sabagai penghambat pertumbuhan sel kanker MCF-7 dari lima produk ekstrak kering kulit manggis

Sampel	A	B	C	D	E
IC_{50} (µg/mL)	46,81	42,97	62,56	17,96	50,30

Tingkat sitoksisitas sampel yang diuji pada sel MCF-7 menunjukan kesamaan dengan *mangosteen pericarp extract* (MPE) yaitu 45 µg/mL yang diperoleh dari PT. Borobudur dengan kandungan α-mangostin 28,10% yang selanjutnya diekstrak dengan etanol 70% [9]. Ekstrak air dari perikap buah manggis tidak menunjukkan sifat toksik terhadap sel kanker payudara SKBR 3 dengan nilai IC_{50} 160 µg/mL [17]. Ekstrak metanol dan heksan menunjukan kemampuan menghambat pertumbuhan sel kanker SKBR3 dengan nilai sitotoksisitas IC_{50} 72µg/mL dan 30 µg/mL. Hal ini disebabkan karena α-mangostin tidak terdapat pada ekstrak air. Alfa-mangostin banyak terdapat pada ekstrak heksan 28,7% (w/w) dan metanol 15,5% (w/w) [4]. Ekstrak etanol *G. mangostana* juga menunjukkan kemampuan sitotoksititas

terhadap sel kanker kolon, Caco-2 dan *sel blood mononuclear* dengan nilai IC_{50} sebesar 32 µg/mL dan 4,9 µg/mL [18].

Alfa mangostin yang termasuk kelompok xanton, berdasarkan struktur dan sifat kimianya tidak larut dalam air dan memiliki tingkat kelarutan yang berbeda-beda dengan berbagai pelarut non-polar [16]. Keberadaan α-mangostin dalam ektsrak manggis sangat berperan sebagai senyawa anti-kanker dalam hal menurunkan viabilitas sel kanker. Kondisi ini menjadikan proses ekstraksi menjadi sangat penting dalam proses pembuatan obat herbal yang berkualitas.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa dari pengujian bioaktivitas produk ekstrak kering kulit manggis yang tersedia secara komersil menunjukan variasi kemampuan antioksidan dan sitotoksitas dengan nilai IC_{50} untuk masing-masing bioaktivitas adalah pada rentang 30 − 100 µg/mL dan 17 − 62 µg/mL. Namun, produk ekstrak kulit manggis tidak menunjukan aktivitas antibakteri yang cukup baik. Proses produksi dari ekstrak kering kulit manggis akan mempengaruhi kandungan senyawa aktif yang diharapkan manfaatnya.

DAFTAR PUSTAKA

[1]. Riswan S, Sangat-Roemantyo H. Jamu as traditional medicine in Java, Indonesia. *South Pacific Study*, 23(1), 1-10 (2002).

[2]. Farnsworth R, Bunyapraphatsara N. Garcinia mangostana Linn. *Thai Medicinal Plants. Prachachon Co., Ltd.: Bangkok*, 160-162 (1992).

[3]. Obolskiy D, Pischel I, Siriwatanametanon N, Heinrich M. Garcinia mangostana L.: a phytochemical and pharmacological review. *Phytotherapy research*, 23(8), 1047-1065 (2009).

[4]. Ngawhirunpat T, Opanasopi P, Sukma M, Sittisombut C, Kat A, Adachi I. Antioxidant, free radical-scavenging activity and cytotoxicity of different solvent extracts and their phenolic constituents from the fruit hull of mangosteen (Garcinia mangostana). *Pharmaceutical biology*, 48(1), 55-62 (2010).

[5]. Cunha BL, Franca JP, Moraes AA *et al.* Evaluation of antimicrobial and antitumoral activity of Garcinia mangostana L. (mangosteen) grown in Southeast Brazil. *Acta cirurgica brasileira / Sociedade Brasileira para Desenvolvimento Pesquisa em Cirurgia*, 29 Suppl 2, 21-28 (2014).

[6]. Al-Massarani SM, El Gamal AA, Al-Musayeib NM *et al.* Phytochemical, antimicrobial and antiprotozoal evaluation of Garcinia mangostana pericarp and alpha-mangostin, its major xanthone derivative. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 18(9), 10599-10608 (2013).

[7]. Pedraza-Chaverri J, Cárdenas-Rodríguez N, Orozco-Ibarra M, Pérez-Rojas JM. Medicinal properties of mangosteen (Garcinia mangostana). *Food and chemical toxicology*, 46(10), 3227-3239 (2008).

[8]. Obat BP. Regulation of National Agency of Drug and Food Control number HK. 00.05. 4.2411 on provision of grouping and labelling of Indonesian natural products. (2004).

[9]. Setiawati A. Anticancer activity of mangosteen pericarp dry extract against MCF-7 breast cancer cell line through estrogen receptor-α. *INDONESIAN JOURNAL OF PHARMACY*, 25(3), 119 (2014).

[10]. Brand-Williams W, Cuvelier M, Berset C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. Lebensmittel Wissenschaft and Technology 28, 25-30. (Ed.^(Eds) (1995)

[11]. Bauer AW, Kirby WM, Sherris JC, Turck M. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. *American journal of clinical pathology*, 45(4), 493-496 (1966).

[12]. Jung H-A, Su B-N, Keller WJ, Mehta RG, Kinghorn AD. Antioxidant xanthones from the pericarp of Garcinia mangostana (Mangosteen). *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(6), 2077-2082 (2006).

[13]. Suttirak W, Manurakchinakorn S. In vitro antioxidant properties of mangosteen peel extract. *Journal of Food Science and Technology*, 51(12), 3546-3558 (2014).

[14]. Priya V, Jainu M, Mohan SK, P S, Gopan CS. Antimicrobial Activity of Pericarp Extract of *Garcinia Mangostana* Linn. *International Journal of Pharma Sciences and Research*, 1(8) (2010).

[15]. Samprasit W, Opanasopit P, Sukma M, Kaomongkolgit R. Antibacterial activity of Garcinia mangostana extracts on oral pathogens. *Minerva stomatologica*, 63(7-8), 249-257 (2014).

[16]. Pedraza-Chaverri J, Cardenas-Rodriguez N, Orozco-Ibarra M, Perez-Rojas JM. Medicinal properties of mangosteen (Garcinia mangostana). *Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association*, 46(10), 3227-3239 (2008).

[17]. Moongkarndi P, Jaisupa N, Samer J *et al.* Comparison of the biological activity of two different isolates from mangosteen. *The Journal of pharmacy and pharmacology*, 66(8), 1171-1179 (2014).

[18]. Okonogi S, Duangrat C, Anuchpreeda S, Tachakittirungrod S, Chowwanapoonpohn S. Comparison of antioxidant capacities and cytotoxicities of certain fruit peels. *Food Chemistry*, 103(3), 839-846 (2007).

SNK01-08

UJI AKTIVITAS DAN MEKANISME PENGHAMBATAN ANTI-FUNGI KATEKIN GAMBIR (*Uncaria gambir, Roxb*) PADA BEBERAPA FUNGI

(ANTIFUNGAL ACTIVITY TEST AND MECHANISMS INHIBITION OF CATECHINS OF GAMBIER (Uncaria gambir, Roxb) ON SOME FUNGUS)

Muhammad Yanis Musdja[1]*, Fika Fauziah1, Andria Agusta[2]

[1]Program Studi Farmasi Fakultas Kedokteran dan Ilmu Kesehatan UIN Jakarta
Jl. Kerta Mukti, Pisangan, Ciputat, Tangerang Selatan(15411)
[2]Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Jl. Raya Bogor Km. 46, Cibinong, Bogor (16003),

email: myanis88@gmail.com

ABSTRAK

PENDAHULUAN : Indonesia adalah negara penghasil utama gambir (*Uncaria gambir*, Roxb) untuk dunia, yakni sekitar 80 %. Kandungan utama Gambir adalah Katekin, namun potensi gambir belum banyak diketahui termasuk untuk obat-obatan, secara tradisional, Gambir telah digunakan oleh masyarakat sebagai anti-mikroba, anti-diare, obat luka bakar dan anti-jamur. **TUJUAN** : Untuk mengetahui aktivitas dan mekanisme penghambatan anti-jamur dari Katekin pada beberapa jamur. **BAHAN DAN METODE :**. Gambir yang diperoleh dari Payakumbuh, di partisi dengan air dan etil asetat, dan di-isolasi dengan kromatografi kolom silika gel menggunakan campuran kloroform dan metanol (4 : 1). Uji antijamur katekin dilakukan pada *C. albicans, S. cerevisiae, F. oxysporum, A. niger*, dan *A. flavus*. Mekanisme kerja katekin pada jamur diamati dari : kebocoran ion-ion logam (Ca^{2+} dan K^{+}) dengan AAS, kebocoran protein dan asam nukleat dengan spektrofotometri UV VIS pada 260 nm dan 280 nm. Perubahan morfologi sel jamur dengan Scanning Electron Microscop (SEM). **HASIL DAN KESIMPULAN** : Kandungan katekin dari gambir didapatkan sekitar 44, 7%. Uji aktivitas anti jamur lebih potensial untuk *S. cerevisiae* dengan nilai MIC 12,5 mg/ml. Terjadi peningkatan kebocoran ion Ca^{2+} dari dosis 1 MIC ke 2 MIC yakni dari 5,96 ppm menjadi 6,36 ppm dan peningkatan Kebocoran ion K^{+} dari 88,5 ppm menjadi 89,4 ppm. Peningkatan absorban dari 1 MIC ke 2 MIC pada 260 nm dari 0,747 ke 0,873 dan pada 280 nm dari 0,895 ke 0,957. Hasil pengamatan morfologi sel jamur dengan SEM menunjukkan terjadinya plasmolisis dan koagulasi pada sel Jamur. Katekin tidak efektif terhadap *C. albicans, F. oxysporum, A. niger, dan A. flavus.*

***Kata Kunci**: Katekin, Gambir, Antifungi.*

ABSTRACT

INTRODUCTION: Indonesia is the main producer countries of gambier (*Uncaria gambir*, Roxb) to the world, which is around 80%. The main content of gambier is catechins, but the potential gambier is not widely known, including for drugs, traditionally, Gambier has been used by the people as an anti-microbial, anti-diarrhea, burn treatment and anti-fungal. **OBJECTIVES:** To know the activity and mechanism of inhibition anti-fungus of catechins on some fungal. **MATERIALS AND METHODS:** Gambier was obtained from Payakumbuh and partitioned with water and ethyl acetate. Then isolated by column chromatography silica gel using a mixture of chloroform and methanol (4: 1). Antifungal Test of catechins was conducted on *C. albicans, S. cerevisiae, F. oxysporum, A. niger and A. flavus*. Mechanism of action of catechins on fungi was observed from the leakage of metal ions (Ca^{2+} and K^{+}) by using AAS. The leakage of proteins and nucleic acids by using UV-VIS spectrophotometry at 260 nm and 280 nm. The changes of fungal cell morphology by Scanning Electron Microscope (SEM). **RESULTS AND CONCLUSION:** Catechin of Gambier was obtained of around 44, 7%. Anti-fungal activities Test of catechins more potent for *S. cerevisiae* with MIC values of 12.5 mg / ml. There was an increase the leakage of Ca^{2+} ion from dose 1 MIC to 2 MIC, namely from 5.96 ppm to 6.36 ppm and an increase in leakage of K^{+} ion from 88.5 ppm to 89.4 ppm. The increase in absorbance of 1 MIC to 2 MIC at 260 nm from 0.747 to 0.873. Results of the observation of fungal cell morphology by SEM showed the occurrence the plasmolysis and coagulation in cell of fungus. Catechins are not effective against *C. albicans, F. oxysporum, A. niger and A. flavus.*

***Keywods**: Catechins, Gambier, Antifungal*

PENDAHULUAN

Indonesia adalah negara pengekspor gambir terbesar di dunia, sekitar 80% dari produksi gambir dunia berasal dari Indonesia, karena gambir Indonesia dianggap paling baik mutunya di dunia, (Amos, 2010). Secara tradisional oleh masyarakat gambir digunakan untuk mengobati penyakit infeksi, seperti diare, radang tenggorokan, sariawan, dan luka bakar (Depkes RI, 1989).

Kemudian oleh masyarakat gambir juga digunakan sebagai salah bahan untuk menyirih, dimana sebagian besar masyarakat mempercayai, bahwa menyirih dapat menimbulkan perasaan nyaman, menghilangkan bau mulut, mencegah sakit gigi, pembersih mulut dan gigi, menguatkan gigi, meningkatkan selera makan, mengobati penyakit infeksi, mengobati penyakit cacing, meningkatkan daya tahan tubuh, memperbaiki pencernaan, menghilangkan sakit kepala, mengobati nyeri sendi, mencegah diabetes, menghilangkan konstipasi, menyembuhkan inflamasi, sebagai aprodisiaka dan lain-lain. (Atwal et al, 1996; Rooban et al, 2006)

Kandungan utama gambir adalah (+)-katekin, selama ini senyawa (+)-katekin diketahui mempunyai efek sebagai antibakteri (Sandar et al, 2011). Kandungan katekin total daun gambir 13,7 % sedangkan kandungan (+)-katekin daun gambir 9,4% Kandungan utama bongkahan gambir adalah katekin (40 - 60%), zat penyamak (22 - 50%), serta sejumlah alkaloid seperti gambirtannin, turunan dihidro dan okso-gambirtannin. (Anggraini et al, 2011). Taniguchi et al (2008) menemukan 9 jenis katekin pada gambir, yakni, (+)-katekin, (-)-epikatekin Gambiriin A1, Gambiriin A2, Gambiriin B1, Gambiriin B2, Katekin-(4α-8)-ent-epikatekin, Gambirflavan D1 dan Gambirflavan D2.

Tanaman gambir merupakan tumbuhan perdu, memanjat, batang bulat, tidak berambut, punya kait di antara dua tangkai daun yang berhadapan, kecil, pipih, daun penumpu agak besar dan bulat., tabung mahkota pipih, merah, berambut halus, lobus mahkota krem keputihan, daun pelindung tidak berambut, lanset. Buah berbentuk kapsul, sempit dan panjang, terbagi menjadi 2 belahan. Memiliki banyak biji, kecil, halus, berbentuk jarum dan bersayap, panjang 0,4 cm, berwarna kuning. (Direktorat Obat Asli Indonesia, 2007).

(a)

(b)

Gambar 1. Tanaman Uncaria gambir (a) dan bongkahan gambir (b)

Hasil penelitian yang dilakukan oleh Muhammad Yanis (2011) tentang campuran bahan menyirih dan gambir, menunjukkan bahwa campuran bahan menyirih dan gambir mempunyai khasiat sebagai antibakteri pada beberapa bakteri Gram positif dan bakteri Gram negatif serta berkhasiat sebagai imunomodulator. Namun khasiat Gambir sebagai anti jamur belum ditemukan ada yang meneliti. Oleh karena itu penelitian ini adalah untuk mengaetahui apakah gambir juga berkhasiat sebagai antijamur.

METODE PENELITIAN

1. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain seperangkat alat kromatografi kolom, Erlenmeyer, gelas ukur, tabung reaksi, batang pengaduk, cawan petri, jarum ose, kapas steril, spatula, mikropipet, batang L, bunsen, pinset, alumunium foil, timbangan analitik, hot plate, vortex, autoklaf, inkubator, LAF (Laminar Air flow), lemari pendingin, shaker inkubator, sentrifus, tabung effendorf, Spektrofotometer UV, AAS dan Mikroskop elektron.

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah gambir yang berasal dari daerah Payakumbuh Sumatera Barat, (+)-katekin, DMSO 10%, methanol 20%, aseton, silica gel, medium Nutrien Potato Dextrose Agar (PDA), medium Potato Dextrose Broth (PDB), kertas cakram, buffer fosfat, aquadest steril, glutaraldehid 2 %, buffer caccodhilate, osmium tetraoksida 1 %, alcohol 50%, alkohol 70 %, alkohol 80%, alkohol 95 % dan emas.

Jamur yang digunakan adalah Candida albicans (LIPIMC), Aspergillus niger (LIPIMC 759), Aspergillus flavus (LIPIMC 745), Fusarium oxysporum (LIPIMC 762), dan Saccharomyces cerevisiae (LIPIMC) yang diperoleh dari Laboratorium Mikrobiologi, Puslit Biologi LIPI.

2. Isolasi Katekin

Serbuk gambir sebanyak 500 gram dilarutkan dalam aquadest kemudian dipanaskan. dan disaring. Ekstrak air gambir yang diperoleh dibagi dua. 500 ml untuk sampel ekstrak air gambir, 500 ml sisanya difraksinasi dengan etil asetat pelarutnya diuapkan dengan rotary evaporator hingga diperoleh ekstrak kering untuk kromatografi kolom. Ekstrak kering etil asetat tersebut disuspensikan dalam kolom dengan cairan pengelusi kloroform dan metanol (4:1) Hasil fraksi yang didapat dilakukan KLT untuk analisis (+)-katekin yang dibandingkan dengan standar (+)-katekin. Hasil KLT fraksi yang mempunyai nilai Rf yang sama dengan standar (+)-katekin dinyatakan sebagai (+)-katekin

3. Uji Aktivitas Antijamur

Alat-alat yang akan digunakan disterilkan dan pengujian dilakukan secara aseptis di dalam lemari aseptis menggunakan lampu UV

Untuk uji aktivitas antijamur dibuat Medium Potato Dextrose Agar (PDA) dengan menimbang 39 gram PDA dan dilarutkan dalam 1 L aquadest lalu dipanaskan sampai mendidih sehingga larut, kemudian disterilkan dalam autoklaf pada suhu 121 °C selama 15 menit. Untuk pembuatan Potato Dextrose Broth (PDB) dilkukan dengan menimbang 24 gram PDB dan dilarutkan dalam 1 L aquadest lalu dipanaskan sampai mendidih sehingga larut. Kemudian disterilkan dalam autoklaf pada suhu 121 °C selama 15 menit.

Larutan uji dibuat dengan melarutkan katekin dalam aseton (pengujian zona hambat) dan dalam methanol 20% (pengujian MIC). Untuk penentuan zona hambat antijamur, konsentrasi larutan uji yang dibuat sebesar 350 mg/ml untuk penentuan zona hambat jamur. Sedangkan untuk penentuan nilai MIC konsentrasi larutan uji yang digunakan adalah 2,5 mg/ml; 5 mg/ml; 7,5 mg/ml; 10 mg/ml; 12,5 mg/ml; 15 mg/ml; 17,5 mg/ml; 20 mg/ml; 22,5 mg/ml; dan 25 mg/ml.

Untuk Pembuatan Stok Jamur. Jamur uji diinokulasi dalam media agar PDA yang dibuat membentuk agar miring dengan cara menggoreskan masing-masing jamur menggunakan jarum ose steril ke dalam 5 ml media agar miring PDA dan diinkubasi pada suhu ruang selama waktu tumbuh optimum masing-masing jamur.

Pembuatan Suspensi Jamur dilakukan dengan membiakan jamur yang telah diremajakan, lalu diambil sebanyak 1 ose dan disuspensikan ke dalam tabung reaksi yang berisi 5 ml media cair PDB kemudian diinkubasi dengan shaker inkubator pada suhu ruang °C selama waktu tumbuh optimum masing-masing jamur. Lalu jumlah jamur yang terdapat dalam suspensi dihitung dengan menggunakan metode cawan hitung.

Penentuan Diameter Daerah Hambat (+)- katekin dilakukan terhadap *Candida albicans, Saccharomyces cerevisiae, Aspergillus niger, Aspergillus flavus* ,dan *Fusarium oxysporum* dengan metode difusi agar menggunakan kertas cakram. Media agar PDA yang sudah dicairkan sebanyak 20 ml dituang ke dalam cawan petri steril dan dibiarkan menjadi padat. Setelah memadat, suspensi dari setiap jamur sebanyak 0,1 ml disebar ke permukaan agar secara merata pada cawan yang berbeda. Kertas cakram steril diletakkan di atas medium agar dan ditetesi larutan uji sebanyak 20 µl. Untuk kontrol negatif digunakan pelarut DMSO 10% dan aseton sebanyak 20 µl pada setiap jamur uji. Masing-masing cawan petri diinkubasi pada suhu ruang selama waktu tumbuh optimum masing-masing jamur. Aktivitas antijamur diamati berdasarkan diameter daerah hambat yang terbentuk di sekeliling kertas cakram. Pengujian dilakukan secara duplo.

Penentuan MIC (Minimum Inhibitor Concentration) (+)-katekin dilakukan dengan metode makrodilusi dengan menggunakan petridish. Untuk pengujian MIC dengan metode makrodilusi masing-masing petridish diisikan medium PDA yang telah mengandung seri konsentrasi sampel uji 2,5 mg/ml; 5 mg/ml; 7,5 mg/ml; 10 mg/ml; 12,5 mg/ml; 15 mg/ml; 17,5 mg/ml dan 20 mg/ml; 22,5 mg/ml; dan 25 mg/ml, kemudian ditotol suspensi jamur dan di inkubasi selama waktu tumbuh optimum masing-masing jamur pada suhu ruang. Setelah proses inkubasi, diamati masing-masing seri konsentrasi larutan uji terdapat pertumbuhan atau tidak. Untuk kontrol digunakan empat macam kontrol yaitu

a. kontrol media, hanya berisi media PDA
b. kontrol negatif, berisi media PDA dan pelarut
c. kontrol bakteri, berisi media PDA dan suspensi jamur
d. Kontrol pelarut, berisi media PDA, suspensi bakteri dan pelarut

Dari prosedur ini diperoleh nilai MIC katekin. Nilai MIC dinyatakan sebagai konsentrasi terkecil dari sampel uji yang dapat menghambat pertumbuhan jamur uji.

Analisis Kebocoran Protein dan Asam Nukleat dilakukan berdasarkan metode Carson et al., 2002, yakni dengan menggunakan spektrofotometer dan pengukuran absorbansi dilakukan pada panjang gelombang 260 nm (untuk kandungan nitrogen dari asam nukleat) dan panjang gelombang 280 nm (untuk kandungan nitrogen dari protein). Suspensi jamur uji sebanyak 10 ml, yang telah ditumbuhkan selama 24 jam dalam media PDB, disentrifus dingin dengan kecepatan 3500 rpm selama 20 menit. Filtrat dibuang lalu endapan sel disuspensikan dengan 9,5 ml buffer fosfat pH 7,0. Selanjutnya ditambahkan sampel uji dengan dosis 1 MIC, 2 MIC dan kontrol, diinkubasi dalam shaker inkubator selama 48 jam. Setelah diinkubasi, suspensi disentrifus dengan kecepatan 3500 rpm selama 15 menit, lalu disaring untuk memisahkan supernatan dari sel. Cairan supernatan diambil dan diukur absorbansinya pada

panjang gelombang 260 nm dan 280 nm dengan menggunakan spektrofotometer UV. Pellet jamur dikoleksi untuk difoto dengan SEM

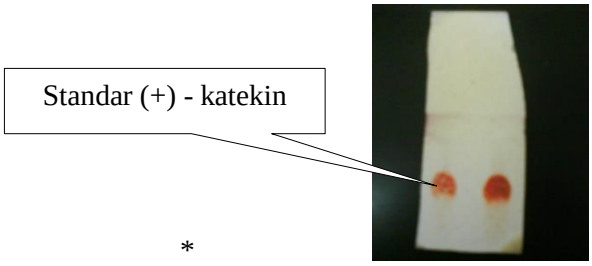
Analisis Kebocoran Ion-Ion Logam dilakukan dengan mengukur kebocoran ion-ion-ion Ca2+ dan K+ yang keluar dari membran sel jamur akibat perlakuan dengan sampel. Kebocoran ion-ion ini dideteksi dengan menggunakan AAS.

Analisis Perubahan Morfologi Sel dilakukan metode (Carson et al., 2002) yakni dengan merendam sediaan uji dengan glutaral dehid 2% selama minimal 4 jam . Selanjutnya di sentrifuse dan supernatan dibuang, pellet direndam kembali dengan tannin acid 2% dalam buffer chocodilate selama 12 jam. Selanjutnya disentrifuse dan supernatan dibuang, pellet direndam dalam caccodylate buffer selama 10 menit sebanyak 2 kali. Kemudian disentrifuse dan supernatant dibuang, pellet lalu direndam dalam 1 % larutan osmium tetraoksida selama 1 jam. Kemudian disentrifuse kembali dan dibuang supernatannya. Pellet dicuci dengan etanol 50% dingin, dibiarkan selama 10 menit, disentrifuse kemudian dibuang supernatannya. Pellet dicuci kembali dengan etanol 50%, 70%, 80% dan 95% masing-masing selama 10 menit. Kemudian dicuci dengan etanol absolut selama 10 menit sebanyak 2 kali, setelah itu disentrifuse lalu buang supernatan. Pellet ditambahkan tert butanol selama 10 menit dilakukan sebanyak 2 kali. Sedikit tert butanol ditambahkan pada endapan sel dan apusan sel dioleskan pada slip gelas. Slip gelas yang digunakan dicuci terlebih dahulu dengan etanol absolut. Slip gelas yang telah dicuci kemudian diolesi dengan sel, dilapisi dengan emas dalam kondisi vakum dan diamati dengan menggunakan mikroskop elektron tipe JSM-5310LV.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Isolasi dan Identifikasi (+)-Katekin

Hasil dari KLT didapatkan beberapa fraksi yang digabungkan, yaitu : 1-8, 9-10, 11-28, 29-40, 41-75. Setelah setiap fraksi digabungkan dan kemudian dihilangkan pelarutnya kemudian dilakukan KLT lagi untuk memastikan, yang didapatkan hasil bahwa dari fraksi 9-40 merupakan senyawa katekin. Persentase kadar (+)-katekin yang didapat sebesar 22,54%.



Gambar 2. Kromatogram Lapis Tipis gabungan fraksi kromatografi kolom.dibandingkan Standar (+) - katekin

2. UJI AKTIVITAS ANTIJAMUR KATEKIN

Sensitivitas antijamur katekin terhadap lima jamur dapat dilihat dengan mengukur diameter daerah hambat (DDH) pertumbuhan jamur disekitar kertas cakram yang terlihat jernih. Berdasarkan hasil pengujian yang disajikan dalam Tabel 1 dapat diketahui bahwa gambir dan katekin pada konsentrasi 350 mg/ml yang diteteskan sebanyak 20 µl pada kertas cakram 6 mm tidak terdapat zona bening yang menandakan adanya zona hambat sampel uji terhadap jamur uji. Kelima jamur uji tetap dapat tumbuh disekitar cakram yang telah dijenuhkan dengan sampel uji.

Tabel 1. Aktivitas Gambir dan Katekin terhadap 5 jamur

No.	Bakteri Uji	Diameter Hambat (mm)*
1.	*Candida albicans*	-
2.	*Saccharomyces cerevisiae*	-
3.	*Fusarium oxysporum*	-
4.	*Aspergillus niger*	-
Kontrol pelarut		

Keterangan : * = hasil dari 3 kali ulangan

2. PENENTUAN MIC (MINIMUM INHIBITORY CONCENTRATION)

Penentuan nilai MIC berdasarkan konsentrasi sampel uji pada zona hambat. Seri konsentrasi yang digunakan dibawah dan diatas konsentrasi yang digunakan pada zona hambat. Hasil dari pengujian MIC sampel uji dengan seri konsentrasi 2,5 mg/ml; 5 mg/ml; 7,5 mg/ml; 10 mg/ml; 12,5 mg/ml; 15 mg/ml; 17,5 mg/ml; 20 mg/ml; 22,5 mg/ml dan 25 mg/ml bahwa *Saccharomyces cerevisiae* menunjukan nilai MIC untuk untuk (+)-katekin pada 12,5 mg/ml seperti terlihat pada Tabel 2

Tabel 2. Penentuan nilai MIC (+)-katekin

C / Isolat	mg/ml 2,5	mg/ml 5	mg/ml 7,5	mg/ml 10	mg/ml 12,5	mg/ml 15	mg/ml 17,5	mg/ml 20	mg/ml 22,5	mg/ml 25
C.albicans	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
S.cerevisiae	√	√	√	√	-	-	-	-	-	-
F.oxysporum	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
A.niger	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
A.falvus	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√

Keterangan √ : Tumbuh

\- : Tidak Tumbuh

Untuk analisis mekanisme antijamur , digunakan konsentrasi 1 MIC dan 2 MIC, yaitu sebesar 7,5 mg/ml dan 15 mg/ml untuk gambir dan 12,5 mg/ml dan 25 mg/ml untuk (+)-katekin.

3. HASIL KEBOCORAN PROTEIN DAN ASAM NUKLEAT

Pemberian (+)-katekin pada beberapa dosis MIC mengakibatkan terjadinya kerusakan sel yang diamati dengan adanya kebocoran protein dan asam nukleat dari sel jamur. (+)-katekin menyebabkan kebocoran sel yang diamati dengan adanya peningkatan nilai absorbansi pada panjang gelombang 260 nm dan 280 nm. Senyawa-senyawa yang memberikan serapan pada panjang gelombang 260 nm adalah asam nukleat (RNA dan DNA), sedangkan pada panjang gelombang 280 nm diidentifikasi sebagai protein.

Table 3. Hasil Spektrofotometri UV VIS (+)-Katekin *S. cerevisiae*

Panjang Gelombang	Absorbansi		
	Kontrol	1 MIC	2 MIC
260 nm	0,693	1,575	1,816
280 nm	0,870	2,032	2,658

Dari Tabel 3 dapat diketahui bahwa pemberian (+)-katekin pada konsentrasi 1 MIC terhadap *S. cerevisiae* menyebabkan peningkatan absorbansi asam nukleat, dimana nilai absorbansi 1 MIC lebih tinggi daripada kontrol dan meningkat lagi pada 2 MIC. Peningkatan absorbansi asam nukleat sejalan dengan peningkatan absorbansi protein. Bila dibandingkan dengan peningkatan absorbansi asam nukleat maka peningkatan absorbansi untuk protein lebih tinggi.

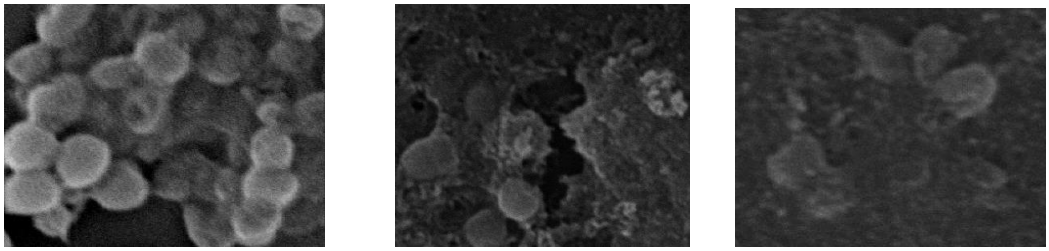
4. HASIL KEBOCORAN ION-ION LOGAM

Table 4. Data Kebocoran ion Ca^{2+} dan K^{+}

Konsentrasi	Data ion Ca^{2+}	Data ion K^{+}
	(+)-katekin	(+)-katekin
Kontrol	1,57	-
Kontrol	-	85,7
1 MIC	5,96	88,5
2 MIC	6,36	89,4

5. PERUBAHAN MORFOLOGI SEL *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*

Pemberian gambir pada konsentrasi 1 MIC dan 2 MIC terhadap *Saccharomyces cerevisiae* menyebabkan terjadinya perubahan morfologi sel yang dapat diamati dengan Scanning Electron Microscope (SEM), seperti yang terlihat pada gambar. Dari gambar terlihat adanya perbedaan antara sel kontrol (yang tidak diberi perlakuan atau gambar a) dengan sel hasil perlakuan.



(A) (B) (C)

Gambar 3. Morfologi sel *S. cerevisiae* kontrol (A), sel *S. cerevisiae* setelah perlakuan dengan (+)-katekin 1 MIC (B), sel *S. cerevisiae* setelah perlakuan dengan (+)-katekin 2 MIC (C), .

Pada gambar 3 kelihatan kerusakan yang ditimbulkan oleh dosis 2 MIC jauh lebihbesar dari 1 MIC dibandingkan tanpa diberikan (+)-katekin (A) pada S. cerevisiae. Pengaruh dari pemberian (+)-katekin terhadap kebocoran sel jamur dapat diketahui dengan adanya peningkatan nilai absorbansi pada panjang gelombang 260 nm untuk metabolit seluler dan 280 untuk protein (Miksusanti, 2008) dan adanya kebocoran ion-ion logam (Ca2+ dan K+). Adanya peningkatan dari pelepasan ion K+ pada sel merupakan indikasi terjadinya kerusakan permeabilitas membrane (Cox et al, 2001). Dari data kebocoran ion-ion serta protein dan asam nukleat menunjukan telah terjadi kerusakan yang permanen dan perubahan permeabilitas dinding sel. Kebanyakan zat antimikroba yang bekerja merusak membrane sitoplasma mempunyai kemampuan mengeluarkan material-material sel seperti ion, asam nukleat dan protein (Miksusanti, 2008).

Hasil penelitian Muhammad Yanis (2011) menemukan bahwa aktivitas antibakteri (+)-katekin rata-rata lebih kuat dari ekstrak gambir terhadap bakteri yang diuji yakni 5 bakteri Gram positif *B. subtilis, S aureus, S epidermidis, St s mutans dan St viridans* serta 5 bakteri Gram negatif; *E coli, S flexneri, P aeruginosa, P mirabilis dan P vulgaris*. Kemudian Muhammad Yanis juga menemukan bahwa (+)-katekin juga bersifat Imunomodulator. Sedangkan Labro (2000) menyatakan bahwa senyawa yang mempunyai khasiat sebagai antibakteri dan imunomodulator lebih ideal untuk mengobati penyakit ideal untuk mengobati penyakit infeksi, karena antibakteri dengan imunomodulator dapat bersinergi.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Gambir (Payakumbuh) mengandung kadar (+)-katekin sekitar 22,54%.
2. Senyawa (+)-katekin yang diujikan kepada jamur *S. cerevisiae, C. albicans, A. niger, A. flavus,* dan *F.oxysporum,* hanya efektif terhadap *S. cerevisiae* dengan nilai Minimal Inhibitory Concentration (MIC) 12,5 mg/ml.
3. Dari hasil pengujian Senyawa (+)-katekin dengan penentuan kebocoran kebocoran protein dan asam nukleat serta kebocoran ion-ion logam Ca^{2+} dan K^{+} menunjukkan bahwa senyawa (+)-katekin bekerja merusak permiabilitas sel. Sedangkan pengamatan menggunak *Scanning Electrone Microscope* (SEM) menunjukkan kerja senyawa (+)-katekin bersifat bakterisid

DAFTAR PUSTAKA

[1] Amos, (2010), Kandungan Katekin Gambir Sentra Produksi di Indonesia, Jurnal Standardisasi, 12 (3), 149 – 155.

[2] Departemen Kesehatan RI., (1989), Vademekum Bahan Obat Alam, Jakarta, Direktorat Jenderal Badan Pengawasan Obat dan Makanan, 274 – 275.

[3] Atwal G.S., Warnakulasuriya K.A.A.S. and Gelbier S., (1996), Betel-quid Chewing Habits among a Sample of South Asians, J. dent. Res., 75, 115 - 117.

[4] Rooban T., Mishra G., Elizabeth J., Ranganatan K., Saraswathi R., (2006), Effect of Habitual Areca nut Chewing on Resting Whole Mouth Salivary Flow Rate and pH, Indian J. Med Sci, 60 (3), 95 – 105.

[5] Sandar H.K., Bimlesh K., Sunil P., Tiwari P., Salhan M., Sharma P., (2011), A review of Phytochemistry and Pharmacology of Flavonoids, J. Int. Pharmaceutica Sci., 1 (1), 248 – 260.

[6] Anggraini T., Tai A., Yoshino T. and Itani T., (2011), Antioxidative Activity and Catechin Content of Four Kinds of Uncaria gambir Extracts from West Sumatra, Indonesia, African J. of Biochem Res., 5 (1), 33 – 38.

[7] Wardani P. L., (2009), *Efek Penyembuhan Luka Bakar Gel Ekstrak Etanol Daun Sirih (Piper betle) Pada Kulit Punggung Kelinci*, Surakarta. Universitas Muhammadiyah Surakarta, 1, 4 - 7

[8] Taniguchi S., Kuroda K., Yoshikado N., Doi K.I., Tanabe M., Shibata T., Yoshida T., Hatano T., (2008) New *Dimeric Flavans From Gambir, an Extract* of *Uncaria gambir*, Japan, The Japan Institute of Heterocyclic Chemistry, Okayama University, 1-11.

[9] Departemen Kesehatan RI., (2002), Buku Panduan Teknologi Ekstrak, Direktorat Jenderal Badan Pengawasan Obat dan Makanan, 11 – 15.

[10] Direktorat Obat Asli Indonesia, 2007).

[11] Carson C.F., Mee B.J., and Riley T.V., (2002), Mechanism of Action of Tea Tree Oil on Staphylococcus aureus Determined by Time Kill, lyses, Leakage, and Salt Tolerance Assays and Electron Microscopy. Antimicrobial Agent and Chemotherapy 6, 1914 - 1920.

[12] Miksusanti, Laksmi B.S., Pontjo B. dan Mulyadi G.T., (2008). Kerusakan Dinding Sel Escherichia coli K1.1 oleh Minyak Atsiri Temu Kunci (Kaempferia pandurata), Berita Biologi, 9, 1 - 8.

[13] Cox S. D., Mann C.M., Markham J.L., Gustafson J. E., Warmington J. R. and Wyllie S.G., (2001), Determining the Antimicrobial action of Tea Tree Oil. Molecules 6, 87 - 91.

[14] Muhammad Yanis Musdja, (2012) Efek Imunomodulator, Aktivitas Antibakteri Bahan Dan Campuran Bahan Menyirih Serta Perbandingan Komposisi Minyak Atsiri Daun Sirih Dengan Campuran Bahan Menyirih, Disertasi Fakultas Kedokteran, Univ. Indonesia.

SNK01-09

KONVERSI KOMPONEN LAIN PADA MINYAK PERMEN (*Mentha piperita*) MENJADI MENTOL

CONVERSION OF THE OTHER COMPONENTS IN PEPPERMINT OIL (*Mentha piperita*) TO MENTHOL

Lela Lailatul Khumaisah[1]*, Oki Nurhidayat[2], Asep Kadarohman[2] dan Gebi Dwiyanti[2]

1) Program Studi Kimia Universitas Muhammadiyah Sukabumi
Jalan R. Syamsudin, SH. No. 50 Sukabumi 43113

2) Jurusan Pendidikan Kimia, FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia
Jalan Dr. Setiabudhi No. 229 Bandung 40154

** lelakhumaisah@ummi.ac.id*

Abstrak

Mentol merupakan komponen utama penyusun minyak permen hasil destilasi uap tanaman Mentha piperita atau Mentha arvensis dengan kandungan antara 20-78%. Penggunaan mentol di Indonesia dari tahun ke tahun semakin meningkat sejalan dengan semakin banyaknya ragam bahan yang menggunakan mentol, baik sebagai bahan utama maupun sebagai bahan aditif. Menton, piperiton, dan mentil asetat merupakan senyawa yang terkandung dalam minyak permen selain mentol sebagai komponen utama. Senyawa-senyawa tersebut memiliki kemiripan struktur molekul dengan mentol. Oleh karena itu, telah dilakukan konversi komponen lain minyak permen menjadi mentol. Metode penelitian dilakukan dengan sistem refluks menggunakan logam natrium (Na) dan etanol dengan perbandingan yang sama pada suhu tertentu. Hasil refluks diuapkan dengan rotary evaporator, setelah itu dilakukan pemisahan senyawa etoksida yang mungkin terbentuk setelah reaksi dari fasa air menggunakan corong pisah dengan volume 10 ml air sebanyak 3 kali. Minyak permen hasil reaksi dianalisis dengan spektrometri GC dan GC/MS lalu dibandingkan dengan minyak permen awal. Berdasarkan hasil yang diperoleh, kadar mentol yang optimum diperoleh dari penambahan logam Na sebesar 0,6 gram pada suhu 30^{0}C dan volume etanol 30 ml, yaitu sebesar 62,58% puncak area. Hasil konversi ini cukup signifkan dimana kadar mentol awal adalah 23,64%.

Kata kunci : Mentha piperita, Mentha arvensis, minyak permen, mentol, konversi

Abstract

Menthol is the main component of peppermint oil produced by steam distillation of Mentha piperita or Mentha arvensis (cornmint oil) with a content 20-78%. The use of menthol in Indonesia is increasing from year to year as more variety of materials using menthol, either as the main ingredient or an additive. Menton, piperiton, and menthyl acetate is the other compounds of peppermint oil, besides menthol as the main component. The compounds have similar molecular structure with menthol. Therefore, we conducted conversion of another component of peppermint oil to menthol. The research method was conducted with reflux using sodium metal (Na) and ethanol with the same ratio at a temperature. This results evaporated and then separated using a funnel for removing ethoxide may be formed after reaction from the aqueous phase with 10 ml water for 3 times. The results were analyzed by GC and GC/MS spectrometry and compared with the initial peppermint oil as control. Based on the results, the optimum content of menthol obtained from the addition 0.6 grams Na at 30^{0}C and 30 ml ethanol, is equal to 62.58% peak area. This conversion gives a significant result, where the content of initial menthol in peppermint oil is just 23.64%.

Keywords: Mentha piperita, Mentha arvensis, peppermint oil, menthol, conversion

I. PENDAHULUAN

Kebutuhan minyak permen dan mentol di Indonesia dari tahun ke tahun semakin meningkat. Minyak permen dan mentol biasanya digunakan sebagai bahan obat-obatan, minyak angin, balsam, pasta gigi dan sampo. Minyak permen dihasilkan dari destilasi uap tanaman *Mentha arvensis* atau *Mentha piperita*. Waktu destilasi bervariasi tergantung jumlah daun yang diproses dan ukuran ketel destilasi yang digunakan. Produksi terna basah rata-rata 20-25 ton/ha dengan rendemen 0,6% (terna basah) dan 0,2% (terna kering angin). Minyak yang diperoleh kemudian ditentukan sifat fisika-kimianya dan komponen yang terkandung. Minyak permen mempunyai sifat mudah menguap, tidak berwarna, berbau tajam, dan menimbulkan rasa hangat diikuti rasa dingin menyegarkan. Seperti minyak atsiri lain, hasil dan kandungan kimia minyak permen tergantung pada interaksi genotif dan lingkungan, metode destilasi, cara dan lama penyimpanan, umur tanaman, waktu pemanenan, dan musim [1,2].

Negara penghasil minyak permen adalah RRC, Brazilia, Taiwan dan India. Minyak yang sudah diisolasi mentolnya disebut *dementholized oil* (DMO). DMO dapat digunakan sebagai substitusi minyak permen (*peppermint oil*) yang dihasilkan dari *Mentha piperita.* Mentol pada minyak permen dapat diisolasi dengan cara pendinginan. Proses ini didasarkan pada sifat fisika yang dimiliki oleh mentol yang membeku pada suhu -20^{0}C, sedangkan komponen lain baru akan membeku bila suhu lebih kecil daripada -20^{0}C. Minyak permen yang telah didinginkan pada suhu -25^{0}C dipres sambil dihisap dengan pompa vakum. Pada proses filtrasi ini diperoleh padatan kristal mentol. Proses pendinginan lazim diulangi, sehingga diperoleh produk mentol semaksimum mungkin.

Sastrohamidjojo (1981) [3] mengemukakan bahwa minyak permen hasil destilasi uap tumbuhan *Mentha arvensis*, selain mengandung (-) mentol sebagai komponen utama juga mengandung beberapa senyawa yang mempunyai struktur mirip seperti (-) menton, (+) isomenton, piperiton, dan (-) mentil asetat. Pada tahun berikutnya, Sastrohamidjojo (1990) [4] telah berhasil meningkatkan kadar (-) mentol dalam minyak permen dengan cara saponifikasi (-) mentil asetat menjadi (-) mentol. Pada penelitian lebih lanjut, Sastrohamidjojo dkk. (2000) [5] menemukan mengenai kondisi optimal saponifikasi (-) mentil asetat menjadi (-) mentol menggunakan kelebihan basa 10%, pelarut etanol dengan perbandingan 1:10 minyak permen yang akan disaponifikasi dan lama waktu refluks 3 Jam. Pada kondisi ini semua (-) mentil asetat berubah menjadi (-) mentol melalui satu kali proses (*one pot reaction*).

Dunathan (1963) [6] dan Barry (1973) [7] mengemukakan bahwa (-) menton dapat diubah menjadi (-) mentol dengan menggunakan pereaksi $NaBH_4$. Selain itu, dari hasil penelitian Kadarohman pada tahun 2005 [8], diperoleh peningkatan kadar mentol yang semula 77,49% menjadi 99,34%. Hasil rekristalisasi dengan etanol diperoleh mentol dengan kemurnian 99,67%.

Adanya kemiripan gugus fungsi (karbonil keton), serta kemiripan struktur antara menton, isomenton, piperiton dan mentil asetat, maka ada kemungkinan senyawa-senyawa ini dapat diubah menjadi mentol dengan senyawa hidrida. Oleh karena itu dilakukan konversi senyawa menton, isomenton, piperiton, dan mentil asetat yang terkandung dalam minyak permen menjadi mentol dengan menggunakan logam natrium dan etanol.

II. METODE PENELITIAN

1. Bahan

   Bahan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari minyak permen dari ekstrak tanaman *Mentha pipperita*, etanol, aquades, natrium sulfat anhidrat, logam natrium, dan vaselin.

2. Alat

   Alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya spatula, batang pengaduk, kaca arloji, gelas kimia, gelas ukur, labu dasar bulat, set alat destilasi bertingkat, set alat refluks, corong pisah, pipet tetes, kertas saring, corong, termometer, neraca analitik, *magnetic stirrer*, *hotplate*, *stirrer,* botol vial, *rotary evaporator*.

Alat instrumen yang digunakan untuk analisis adalah GC dan GC/MS merek Shimadzu dengan kondisi parameter yang digunakan sebagai berikut:

Tabel 1. Parameter Pengukuran Analisis Sampel dengan Spektrometri GC

Parameter	Keterangan
Merek alat	Shimadzu 2010
Detektor	FID 1
Suhu kolom	60^0C
Laju Kolom	1,31mL/min
Suhu detektor	300^0C
Suhu injektor	310^0C
Waktu analisa	30 menit

Volume injeksi	0,20 µL

Tabel 2. Parameter Pengukuran Analisis Sampel dengan Spektrometri GC/MS

Parameter	Keterangan
Merk Alat	Shimadzu 2010
Detektor	FID 1
Suhu Kolom	60^0C
Laju Kolom	1,31mL/min
Suhu Detektor	230^0C
Suhu Injektor	280^0C
Waktu Analisa	30,75 menit
Volume injeksi	0,20µL

Prosedur

1) Analisis Awal Minyak Permen

Tahap awal penelitian dimulai dengan melakukan analisis pada minyak permen menggunakan GC dan GC/MS untuk perbandingan atau sebagai kontrol.

2) Refluks

Minyak permen ditambahkan dengan logam natrium dan etanol kemudian dilakukan refluks selama 3 jam. Selanjutnya dilakukan evaporasi untuk menghilangkan pelarut dan dilanjutkan dengan ekstraksi untuk menghilangkan senyawa etoksida (C_2H_5ONa). Minyak hasil proses ini kemudian dianalisis menggunakan instrumen GC. Kemudian kedua hasil, yaitu hasil GC minyak sebelum direfluks dibandingkan dengan hasil GC minyak sesudah direfluks.

3) Tahap Optimasi

a) Optimasi Suhu

Sebelum proses refluks dimulai, etanol yang akan digunakan ditambahkan 1% natrium sulfat (Na_2SO_4) dari volume etanolnya. Dimasukkan larutan etanol dan minyak permen ke dalam labu dasar bulat leher tiga dengan perbandingan 1:1, kemudian ditambahkan 0,6 gram logam natrium kering ke dalam campuran tersebut. Campuran etanol dan minyak permen kemudian direaksikan selama 3 jam dengan variasi suhu yang berbeda yaitu pada 25, 30, 45, dan 60^0C. Setelah proses refluks selesai, campuran etanol dan minyak permen kemudian

dievaporasi dengan menggunakan alat evaporator selama 15 menit. Setelah dievaporasi, campuran etanol dan minyak permen kemudian diekstraksi dengan air dengan perbandingan 1:1 dengan menggunakan corong pisah. Hasilnya kemudian dianalisis menggunakan insturmen GC, kemudian hasil analisis dari GC dibandingkan untuk mengetahui suhu optimum.

b) Optimasi Jumlah Natrium

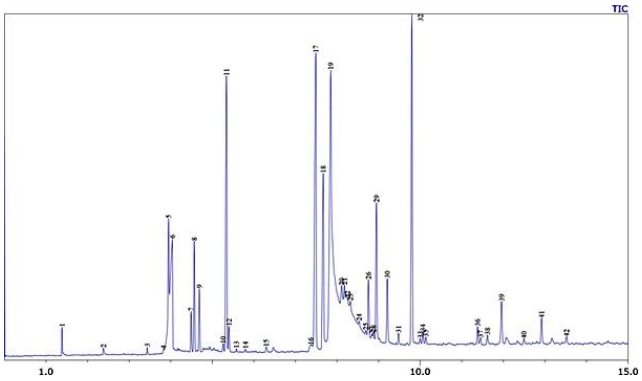
Pada tahap ini, telah diperoleh data suhu optimum. Sebelum proses refluks dimulai, etanol yang akan digunakan ditambahkan 1% natrium sulfat (Na_2SO_4) dari volume etanol. Dimasukkan larutan etanol dan minyak permen ke dalam labu dasar bulat leher tiga dengan perbandingan 1:1, campuran etanol dan minyak permen direaksikan pada suhu optimum selama 3 jam dengan variasi penambahan logam natrium yang berbeda yaitu sebanyak 0,2, 0,4, 0,6, dan 0,8 gram. Setelah proses refluks selesai, campuran etanol dan minyak permen kemudian dievaporasi dengan menggunakan alat evaporator selama 15 menit. Setelah dievaporasi, campuran etanol dan minyak permen kemudian diekstraksi dengan air dengan perbandingan 1:1 dengan menggunakan corong pisah. Hasilnya dianalisis menggunakan insturmen GC, kemudian hasil analisis dari GC dibandingkan untuk mengetahui jumlah natrium optimum.

c) Optimasi Volume Etanol

Pada tahap ini, telah diperoleh data suhu dan jumlah natirum optimum. Sebelum proses refluks dimulai, etanol yang akan digunakan ditambahkan 1% natrium sulfat (Na_2SO_4) dari volume etanol yang akan digunakan. Pada tahapan ini digunakan variasi volume etanol yang digunakan, yaitu 10, 20, 30, dan 40 ml. Campuran etanol dan minyak permen direaksikan pada suhu optimum selama 3 jam dengan penambahan jumlah natrium optimum. Setelah proses refluks selesai, campuran etanol dan minyak permen kemudian dievaporasi dengan menggunakan alat evaporator selama 15 menit. Setelah dievaporasi, campuran etanol dan minyak permen kemudian diekstraksi dengan air dengan perbandingan 1:1 dengan menggunakan corong pisah. Hasilnya kemudian dianalisis menggunakan insturmen GC, kemudian hasil analisis dari GC dibandingkan untuk mengetahui jumlah natrium optimum.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

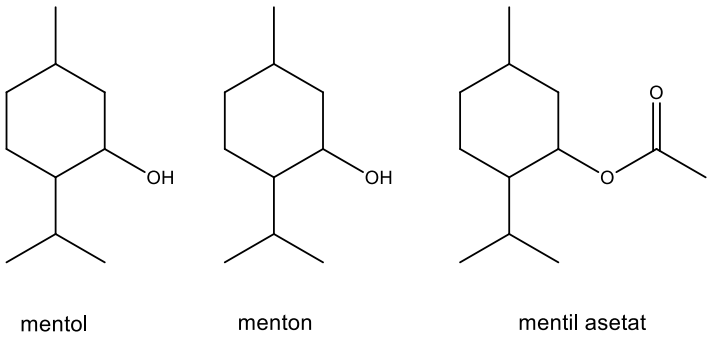
Hasil analisis komponen minyak permen (*Mentha piperita*) sebelum dilakukan reaksi hidrogenasi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Hasil GC/MS minyak permen awal.

Dari Gambar 1 terlihat bahwa minyak permen yang berasal dari *Mentha piperita* memiliki 42 komponen, puncak dengan persentasi terbesar adalah puncak nomor 19 yang muncul pada waktu retensi 7,8 menit. Berdasarkan pola fragmentasi yang sesuai dengan *data base* yang ada, diketahui bahwa komponen tersebut adalah mentol (23,64%). Adapun komponen lain yang memiliki kelimpahan yang cukup besar adalah menton (12,52%) dan mentil asetat (10,06%). Sehingga kedua komponen inilah yang akan dikonversi menjadi mentol.

Berikut struktur molekul dari ketiga senyawa yang merupakan komponen utama minyak permen (*Mentha piperita*) yang diperoleh dari hasil analisis GC/MS.



Gambar 2. Struktur molekul mentol, menton dan mentil asetat.

Selanjutnya penelitian dilakukan dengan metode refluks (Gambar 3) pada minyak permen dengan penambahan etanol dan logam Na (natrium).

Gambar 3. Proses refluks.

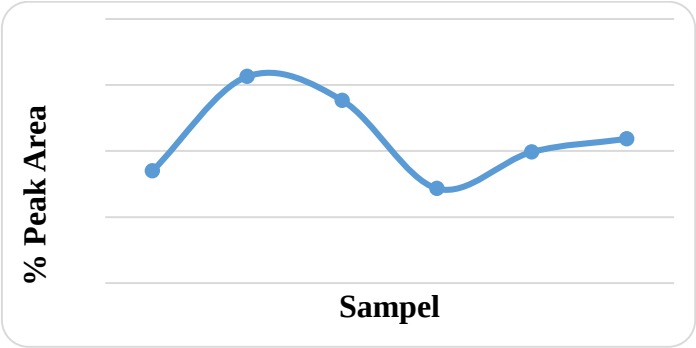
Hasil refluks diuapkan dengan menggunakan *rotary evaporator* untuk menghilangkan pelarut etanol. Setelah itu, dilakukan pemisahan senyawa etoksida yang mungkin terbentuk setelah reaksi dari fasa air (Gambar 4).

Gambar 4. Proses pemisahan senyawa etoksida.

Untuk memperoleh hasil yang maksimum, dilakukan optimasi dengan berbagai variabel, diantaranya suhu dan jumlah logam Na. Data hasil tersebut dapat dilihat pada Tabel 3 dan Gambar 5 berikut.

Tabel 3. Hasil Hidrogenasi pada Variasi Suhu

Minyak permen			Luas area (%) optimasi pada suhu				Nama Senyawa
puncak ke-	Waktu retensi	luas area	25^{0}C	30^{0}C	45^{0}C	60^{0}C	
11	7,410	19,72	11,8	9,92	15,32	9,43	menton
14	7,836	35,78	31,78	62,58	55,30	28,64	mentol
18	9,624	4,45	0,99	1,09	0,91	3,39	mentil asetat



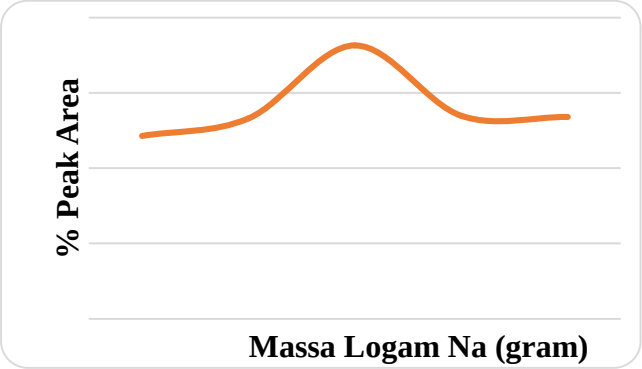
Gambar 5. Grafik optimasi suhu.

Berdasarkan Tabel 3 dan grafik di atas, suhu yang menghasilkan kadar mentol yang paling tinggi adalah 30^{0}C. Setelah suhu di atas 30^{0}C, kadar mentol justru menurun kemudian mengalami peningkatan kembali pada suhu 75^{0}C dan 90^{0}C.

Adapun massa logam Na yang menghasilkan kadar mentol yang paling optimum adalah sebanyak 0,6 gram (Tabel 4 dan Gambar 6).

Tabel 4. Hasil Hidrogenasi pada Variasi Jumlah Natrium

Minyak permen			Massa Na / Luas area (%)				Nama senyawa
Puncak ke-	Waktu retensi	Luas area	0,2 g	0,4 g	0,6 g	0,8 g	
11	7,410	19,72	17,38	18,68	9,92	17,71	Menton
14	7,836	35,78	38,56	43,21	62,58	43,92	Mentol
18	9,624	4,45	2,89	0,93	1,09	0,26	Mentil asetat



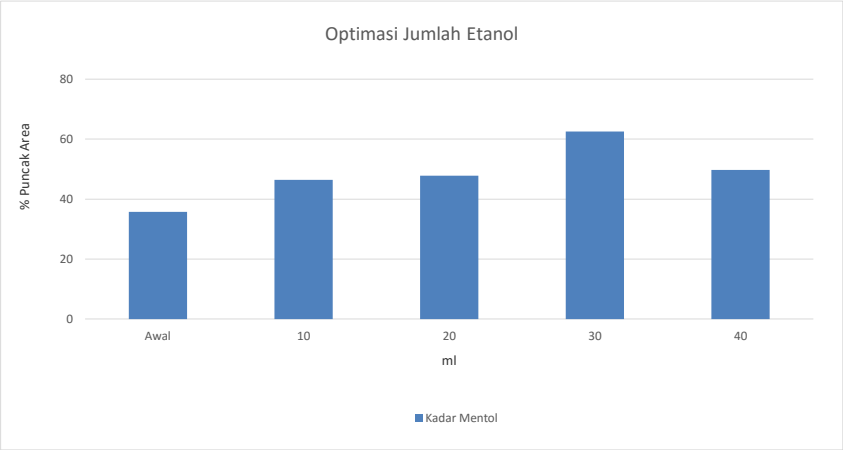
Gambar 6. Grafik optimasi jumlah natrium.

Selain optimasi di atas, dilakukan juga optimasi volume etanol yang digunakan untuk hidrogenasi minyak permen yang dilakukan pada 3 variasi yaitu 10, 20, dan 40 ml. Proses hidrogenasi dilakukan dengan menggunakan 0,6 gram logam natrium, dan 30 ml minyak permen selama 3 jam pada suhu 30^0C.

Tabel 5. Hasil Hidrogenasi pada Variasi Jumlah Etanol

Minyak permen			Luas area (%) optimasi jumlah etanol				Nama senyawa
Puncak ke-	Waktu retensi	Luas area	10 ml	20 ml	30 ml	40 ml	
11	7,410	19,72	15,64	15,09	9,92	14,41	Menton
14	7,836	35,78	46,36	47,81	62,58	49,74	Mentol
18	9,624	4,45	0,15	0,61	1,09	0,11	Mentil asetat

Adapun grafik hasil reaksi dari variasi jumlah etanol adalah sebagai berikut:



Gambar 7. Diagram optimasi jumlah etanol cara pertama.

Dari semua hasil di atas, dapat diketahui bahwa ketiga variasi hasil optimasi menunjukkan pola yang sama, yakni menurunnya kadar menton dan mentil asetat yang mengakibatkan meningkatnya kadar mentol. Hal ini terjadi karena menton dan mentil asetat mengalami reduksi menjadi mentol. Dari data yang ada, jika ditinjau dari segi kemudahan reaksi, mentil asetat lebih mudah mengalami reaksi reduksi dibandingkan dengan menton, ini dikarenakan mentil asetat memiliki lebih banyak gugus pendorong elektron sehingga memudahkan terjadinya reaksi reduksi.

IV. KESIMPULAN

Jalannya reaksi konversi komponen minyak permen lain menjadi mentol dengan penambahan logam Na dan etanol telah berhasil dilakukan. Berdasarkan hasil yang diperoleh, kadar mentol yang optimum diperoleh dari penambahan logam Na sebesar 0,6 gram pada suhu 30^0C dan volume etanol 30 ml, yaitu sebesar 62,58%.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Verma, R. S., Rahman, L., Verma, R. K., Chauhan, A., Yadav, A. K., and Singh, A., 2010, "Essential Oil Composition of Menthol Mint (*Mentha arvensis*) and Peppermint (*Mentha piperita*) Cultivars at Different Stages of Plant Growth from Kumaon Region of Western Himalaya", *Journal of Medicinal and Aromatic Plants*, **1**, **1**, **13-18**.

[2] Singh, A. K, Raina, V. K., Naqvi, A. A., Patra, N. K., Kumar, B., Ram, P., and Khanuja, S. P. S., 2005, "Essential Oil Composition and Chemorrays of Menthol Mint (*Mentha arvensis* L. f. piperascens Malinvaud ex. Holmes) Cultivars, *Flavour and Fragrance Journal*, **20**, **302-305**.

[3] Sastrohamidjojo, H., 1981, "A Study of Some Indonesian Essential Oils", *Disertasi*, FMIPA UGM, Yogyakarta.

[4] _____., 1990, "Minyak Atsiri Dari Mentha Arvensis", *Majalah MIPA UGM*, No. 2, Halaman 43 - 63.

[5] Sastrohamidjojo, H., Kadarohman, A., Mulyana, A., Hamzah, Hadi, Nurdin, A., 2000, *Laporan Hasil Optimalisasi Hidrolisis Mentil Asetat Menjadi Mentol Ke BBPT*, UGM Yogyakarta.

[6] Barry, J., 1973, "Determination of the Relative and Absolute Configuration of (-) Mentol and (+) Neomentol, An introductory Stereochemistry experiment", *Journal of Chemical Education*, **50**, **4**, **292**.

[7] Dunathan, H. C., 1963, "The Stereochemistry of (-) Menthol, An organic laboratory experiment", *Journal of Chemical Education*, **40**, **4**, **205-206**.

[8] Kadarohman, A., 2005, "Peningkatan Kadar Mentol dalam Minyak *Mentha arvensis* (Minyak Permen), *Laporan Penelitian Mandiri*, UPI, Bandung.

SNK01-10

PENGEMBANGAN *EXTRACT LIBRARY* DARI BIODIVERSITAS INDONESIA MENUJU KEMANDIRIAN BANGSA DALAM PENEMUAN OBAT-OBATAN

DEVELOPMENT OF EXTRACT LIBRARY FROM INDONESIAN BIODIVERSITY TOWARDS NATIONAL INDEPENDENCY IN DRUG DISCOVERY

Kholis A. Audah
Department of Biomedical Engineering, Swiss German University, Edu Town BSD, Tangerang 15339, Banten
email: kholis.audah@sgu.ac.id

ABSTRAK

Kemandirian bangsa sangat diperlukan jika kita ingin menjadi bangsa yang berdaulat, termasuk dalam bidang obat-obatan. Menurut data Kementerian Kesehatan Republik Indonesia (2012), 95% bahan obat-obatan di Indonesia berasal dari luar negeri. Karena itu perlu dilakukan langkah-langkah khusus untuk menyelesaikan masalah ini. Tersedianya potensi obat-obatan dari bahan alam memungkinkan proses ini dipercepat dan mengurangi biaya yang diperlukan, yaitu dengan menggunakan metode screening. Metode ini akan jauh lebih efektif jika dibandingkan dengan metode konvensional yang selama ini dilakukan.

Setidaknya ada tiga permasalahan utama yang dihadapi bangsa Indonesia dalam rangka melakukan penemuan obat-obatan dengan metode ini. Pertama, belum tersedianya senyawa atau ekstrak yang diperlukan dalam jumlah yang memadai baik dalam bentuk senyawa tunggal atau ekstrak kasar. Kedua, belum tersedianya teknologi seperti high throughput screening yang memungkinkan dilakukannya proses pemilihan dalam jumlah besar dan dalam waktu yang relatif singkat. Ketiga, keterbatasan sumber daya manusia yang memiliki keahlian yang diperlukan untuk melakukan penelitian dalam bidang ini.

Tujuan dari kegiatan ini adalah untuk mensosialisasikan ide pengembangan extract library (bank ekstrak) dan untuk menjadikan kegiatan ini sebagai agenda nasional. Hal ini perlu dilakukan untuk mempercepat penemuan obat-obatan dari biodiversitas Indonesia. Untuk mencapai tujuan tersebut, beberapa langkah strategis perlu dilakukan yang diantaranya adalah pembentukan konsorsium, pembentukan Center of Excellent dan peningkatan kapasitas sumber daya manusia dari tingkat peneliti sampai teknisi yang terlibat dalam penelitian ini.

Kata Kunci: biodiversitas, extract library, high throughput screening

ABSTRACT

National independency is required for our national supremacy which includes independency in drugs sector. According to the Ministry of Health's data (2012), 95% of drug materials in Indonesia were imported from overseas. Therefore, some necessary steps need to be conducted to solve this problem. The availability of drugs potential from natural resources is allowing us to accelerate this process and to reduce required cost which is by applying screening methods. This method will be far more effective than conventional ones which are usually practiced.

There are at least three major issues faced by Indonesia in order to perform drug discovery by using the above method. Firstly, unavailability of compounds or extracts in sufficient numbers either in the form of single compounds or crude extracts. Secondly, unavailability of required technology such as high throughput screening which allows the screening process in a large number of extracts and in a relatively shorter period of time. Thirdly, limited human resources with required skills to carry out the research in this area.

The objective of this activity is to socialize the idea of developing extract library (extract bank) and to make this activity become a national agenda. This is to accelerate drug discovery from Indonesian biodiversity. To achieve the later goal, some strategic steps are necessary to be done which include but not limited to establishment of a national consortium, the establishment of Center of Excellent and capacity building for human resources of all levels from researchers until technician involved in this research.

Keywords: biodiversity, extract library, high throughput screening

1. PENDAHULUAN

Data Kementerian Kesehatan tahun 2012 yang menyebutkan bahwa 95% bahan obat-obatan yang beredar di Indonesia adalah produk luar negeri [1], merupakan peringatan keras bagi bangsa ini khususnya dalam bidang farmasi. Jika keadaan ini terus berlanjut, maka kita akan selamanya bergantung kepada pihak luar dan secara langsung atau tidak akan berdampak terhadap kedaulatan bangsa. Di sisi lain, sebenarnya kita memiliki potensi sumber daya alam (SDA) yang berlimpah khususnya yang berkaitan dengan bahan alam yang dapat dijadikan sebagai sumber obat-obatan. Untuk dapat mengoptimalkan potensi ini, maka diperlukan sebuah upaya bersama yang melibatkan pemerintah, perguruan tinggi, swasta dan masyarakat agar kemandirian dalam bidang bahan obat ini dapat terwujud.

Penggunaan bahan alam untuk keperluan obat-obatan sudah dipraktekkan oleh bangsa-bangsa di dunia seperti Cina, India, Indonesia dan di negara-negara lain di dunia. Bahkan di Amerika Serikat sendiri, sekitar 50% obat yang sudah disahkan berasal dari bahan alam atau turunannya [2]. Karena itu menjadi sebuah ironi jika kita sebagai salah satu negara terkaya dalam biodiversitas (*biodiversity*) baik yang berasal dari daratan maupun lautan [3] tidak mampu memanfaatkan potensi ini dengan maksimal.

Indonesia memiliki kepentingan dan ketergantungan yang sangat besar terhadap tersedianya bahan obat yang berkualitas dengan biaya yang terjangkau. Hal ini sebagai konsekuensi logis tingginya jumlah penduduk dan letak geografis Indonesia yang berada di wilayah tropis. Suhu yang hangat dan kelembaban yang tinggi merupakan wahana yang sangat efektif untuk tumbuh dan berkembangnya berbagai jenis mikroba pathogen yang berbahaya bagi kesehatan. Kondisi ini diperparah dengan sanitasi yang buruk dan pengetahuan masyarakat yang rendah akan pentingnya gaya hidup sehat.

Tujuan dari tulisan ini adalah sebagai wahana sosialisasi ide pembentukan konsorsium penemuan obat dari bahan alam. Dalam tulisan ini dipaparkan sebuah usulan mengenai langkah-langkah dan komponen-komponen apa saja yang diperlukan untuk mencapai kemandirian dalam bidang obat-obatan. Salah satu komponen utama yang diperlukan adalah tersedianya ekstrak bahan alam dalam jumlah yang memadai (*extract library* atau *natural product library*) yang memungkinkan dilakukannya proses penemuan obat melalui metode *high throughput screening*. Jumlah ekstrak yang cukup merupakan syarat yang diperlukan untuk melakukan uji aktifitas terhadap berbagai penyakit melalui *screening* obat [4] [5].

Komponen-komponen atau bidang-bidang kerja dari konsorsium ini akan dijabarkan satu-persatu pada bagian inti tulisan ini yang dituangkan dalam sebuah Rencana Strategis (Renstra) dan Peta Jalan. Dengan terbentuknya konsorsium ini diharapkan bahwa komponen-komponen yang diperlukan untuk menuju kemandirian dalam penemuan obat-obatan dari

bahan alam dapat dicapai. Konsorsium ini penting untuk dibentuk agar kegiatan-kegiatan penelitian obat bahan alam yang selama ini dilakukan secara terpisah oleh masing-masing peneliti dapat lebih terorganisir, bersinergi dan menghindari tumpang tindih satu sama lain.

2. RENCANA STRATEGIS DAN PETA JALAN

2.1 RENCANA STRATEGIS

Rencana Strategis (selanjutnya disingkat Renstra) menjelaskan tentang komponen-komponen apa saja yang diperlukan untuk membangun kemampuan dalam melakukan proses penemuan obat dari bahan alam. Komponen-komponen yang diperlukan diantaranya adalah tersedianya koleksi bahan obat dari alam (*natural products*) untuk proses *screening*, tersedianya sumber daya manusia (SDM) yang memiliki kapasitas untuk melakukan berbagai pekerjaan yang diperlukan, dan fasilitas seperti ruang laboratorium beserta peralatan dan ruang dan/ atau alat penyimpanan ekstrak (*storage*). Dengan terbangunnya kemampuan, tersedianya fasilitas dan bahan obat dalam jumlah besar (*extract library*), maka kita sebagai bangsa akan dapat melakukan proses penemuan obat sendiri dengan biaya yang relatif lebih murah dan waktu yang relatif lebih singkat. Pembuatan sebuah obat dapat menghabiskan biaya sebanyak USD 1 juta dan memerlukan waktu selama 12-15 tahun [6. Salah satu metode proses penemuan obat yang dapat dilakukan untuk mengatasi mahalnya biaya dan lamanya waktu dalam proses penemuan obat adalah dengan memanfaatkan bahan alam sebagai bahan obat [7]. Salah satu teknik yang dapat digunakan untuk proses screening bahan obat dalam jumlah yang besar adalah metode *high throughput screening* (HTS) [8]. Pengujian bahan obat baik yang dilakukan dengan menggunakan metode HTS atau metode-metode screening lainnya dapat terhadap berbagai jenis sel (*cell-based*) maupun molekul (*molecular-based*).

2.1.1 Pembangunan *Extract Library* (Bank Ekstrak)

Ketersediaan ekstrak bahan alam dalam jumlah yang mencukupi (selanjutnya ditulis *extract library*) sangat diperlukan dalam proses penemuan obat melalui metode *screening* [8]. Dengan rata-rata perbandingan antara obat dengan ekstrak 1:1000, jumlah ini masih lebih baik jika dibandingkan dengan bahan kimia sintetik. Lebih jauh lagi, senyawa bioaktif pada bahan alam tidak identik dengan senyawa tunggal, melainkan merupakan sinergi dari senyawa yang berbeda-beda [9], [10].

Indonesia memiliki potensi bahan alam yang melimpah yang memiliki potensi sebagai bahan obat baik di daratan maupun di lautan. Salah satu koleksi yang terkenal adalah koleksi sekitar 2000 tanaman herbal di Pusat Penelitian dan Pengembangan Tanaman Obat dan Obat Tradisional, Kementerian Kesehatan, Tawangmangu, Karanganyar, Jawa Tengah. Dari

koleksi ini saja dapat dikumpulkan puluhan ribu ekstrak dengan menggunakan pelarut dengan kepolaran yang berbeda-beda. Konsep dasar dari pengumpulan ekstrak ini adalah bahwa tidak ada satu pun ekstrak yang terbuang dari setiap tahapan ekstraksi. Dengan asumsi bahwa setiap ekstrak memiliki potensinya sendiri-sendiri, baik yang berasal dari pelarut polar maupun non polar. Koleksi ekstrak ini dapat digunakan oleh insitusi penelitian, universitas atau industri farmasi untuk melakukan berbagai kegiatan penelitian pada berbagai tahapan baik penelitian dasar, pra-klinis atau studi klinis. Dengan asumsi bahwa sekitar 500 fraksi dapat dihasilkan dari satu jenis tanaman, akan ada sekitar 1 juta ekstrak yang dapat dikumpulkan dari 2000 tanaman herbal yang tersedia seperti yang disebutkan di atas [11]. Salah satu tanaman lain yang sangat potensial sebagai bahan untuk koleksi ekstrak adalah bakau (*mangrove*) dan tanaman penyerta mangrove (*associate mangrove*) [12]. Menurut laporan Direktoral Jenderal Rehabilitasi Tanah dan Kehutanan Sosial, Kementerian Kehutanan Republik Indonesia dari 2007 dinyatakan bahwa Indonesia memiliki total area seluas 7.758.411 Ha habitat potensial bakau [13].

Untuk mewadahi koleksi ekstrak ini diperlukan tempat penyimpanan (*storage*) yang memadai pada setiap pusat koleksi ekstrak. Idealnya, fasilitas seperti ini berada di lembaga atau institusi pemerintah seperti Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia atau Perguruan Tinggi Negeri yang memiliki kapasitas untuk melakukan hal ini. Koleksi-koleksi dalam jumlah yang lebih kecil dapat dilakukan oleh masing-masing institusi. Semua koleksi ekstrak ini baik yang berupa koleksi besar maupun kecil perlu dimasukkan ke dalam sebuah sistem data (*database*) sehingga memudahkan dalam pemanfaatan, koordinasi dan pengawasannya.

2.1.2 Pendirian *Centers of Excellent*

Pembentukan Centers of Excellent (Pusat-Pusat Kecemerlangan) diperlukan untuk mewadahi kegiatan-kegiatan penelitian dalam bidang yang serupa. Pusat-pusat ini dapat dijadikan sebagai rujukan dan koordinasi khusus untuk jenis penyakit tertentu, baik sebagai tempat penyimpanan ekstrak, berbagai jenis kultur sel atau jaringan, peralatan penelitian dan fasilitas pendukung lainnya. Pusat-pusat kecemerlangan ini juga yang akan dijadikan sebagai pusat pembangunan kapasitas bagi para peneliti dan staf-staf lainnya melalui berbagai kegiatan pelatihan, kursus singkat, dan sertifikasi untuk kompetensi tertentu.

2.1.3 Ruang Penyimpanan Ekstrak

Ruang penyimpanan ekstrak merupakan salah satu komponen paling penting yang perlu disediakan terlebih jika jumlah koleksi ekstrak sudah mencapai ratusan ribu bahkan jutaan ekstrak. Penyimpanan ekstrak harus menjamin bahwa ekstrak yang ada dapat bertahan dalam kurun waktu tertentu. Karena itu selain pengembangan metode ekstraksi, pengembangan metode penyimpanan ekstrak pun menjadi sangat penting.

2.1.4 Ruang Penyimpanan Sel dan Jaringan

Fasilitas lain yang perlu disediakan untuk menunjang kegiatan penemuan obat dari bahan alam ini adalah perlu tersedianya koleksi sel dan jaringan (*bio bank*) dari berbagai jenis organisme dari sel-sel mikroba sampai sel manusia. Ketersediaan *bio bank* ini sangat diperlukan agar memungkinkan untuk melakukan uji-uji biologi terhadap jenis penyakit tertentu.

2.1.5 Fasilitas *Screening*

Fasilitas *screening* dengan berbagai jenis peralatan dari mulai yang paling sederhana sampai dengan *high end* instrument perlu disediakan untuk melakukan proses penemuan obat dari bahan alam ini. Berbagai jenis strategi *screening* diantaranya adalah *high throughput*, *focused screen*, *fragment screen*, *structural aided drug design*, *virtual screen*, *physiological screen*, dan *NMR screen* [5]. Metode HTS khususnya, adalah salah satu metode yang terkini dalam penemuan obat yang sepanjang pengetahuan penulis, belum diperkenalkan di Indonesia. Dengan menggunakan metode HTS ini dapat dilakukan screening sejumlah besar senyawa dalam suatu uji yang umumnya dirancang untuk beroperasi pada sebuah piringan yang berisi 384 sumur atau lebih [8]. Metode HTS memungkinkan untuk melakukan screening bahan potensi obat sampai sebanyak 100000 per hari. Metode ini akan menjadi sangat unggul jika dikombinasikan dengan teknik komputasi biologi melalui *virtual screening* untuk mengurangi jumlah senyawa yang harus disaring.

2.1.6 Pusat Informasi Data

Pusat informasi data merupakan komponen lain yang sangat penting yang diperlukan untuk penyimpan dan pengolahan berbagai informasi yang terkait dengan ketersediaan simpanan ekstrak, pemanfaatan, dan pengawasan lalu lintas ekstrak. Pengawasan lalu lintas atau pendistribusian ekstrak menjadi sangat penting jika dikaitkan dengan isu keselamatan biologi (*biosafety*) dan keamanan biologi (*biosecurity*).

2.2 PETA JALAN

Penyusunan Peta Jalan (*Road Map*) merupakan sebuah keharusan dalam melakukan kegiatan penelitian terlebih dalam skala nasional. Peta Jalan yang disusun dalam kegiatan penemuan obat dari bahan alam ini tidak harus disusun dari awal. Bahkan sebaiknya diusahakan agar terhubung dengan Peta Jalan kegiatan serupa lainnya yang sudah ada terlebih dahulu baik yang bergerak pada bidang penelitian dasar maupun penelitian terapan. Namun demikian, penemuan obat harus menjadi pusat dari seluruh kegiatan yang dilakukan.

Illustrasi Peta Jalan untuk proses penemuan obat misalnya untuk bidang penyakit menular dapat dilihat pada Gambar 1. Peta Jalan ini merupakan Peta Jalan penelitian penulis yang memiliki ketertarikan dalam bidang penelitian penyakit menular.

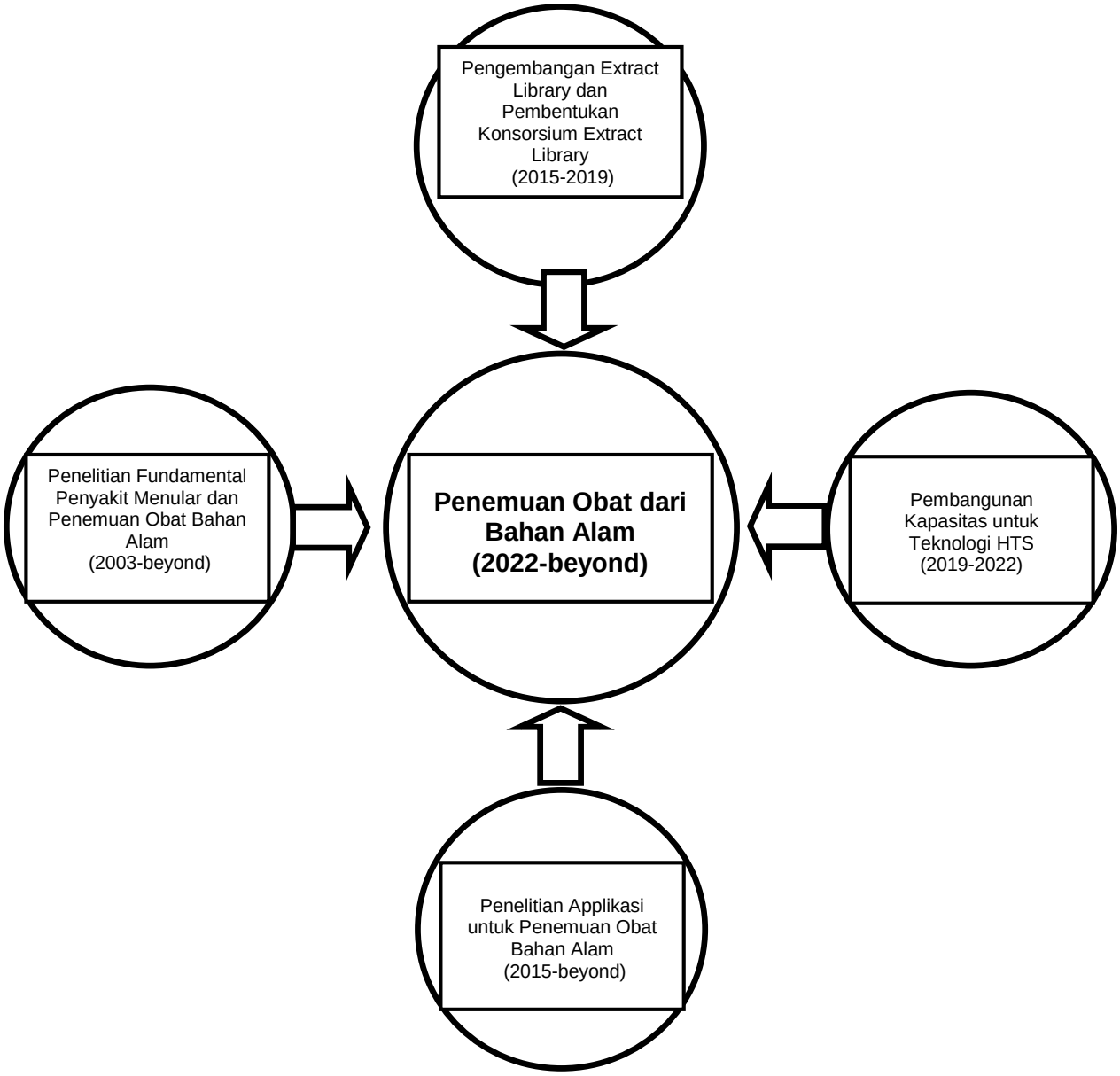
3. LUARAN KEGIATAN

Beberapa luaran yang diharapkan dari kegiatan penelitian dalam bidang penemuan obat dari bahan alam ini diantaranya mencakup tetapi tidak terbatas kepada: 1) koleksi ekstrak (extract library) yang dapat digunakan untuk penemuan obat berbagai macam penyakit;

2) publikasi ilmiah dalam bentuk prosiding, jurnal, monograf, bab buku dan buku. Hal ini dalam rangka memberikan kontribusi terhadap perkembangan ilmu pengetahuan;

3) produk-produk obat baru dalam berbagai bentuk seperti obat herbal (jamu), obat herbal terstandarisasi (OHT), obat fitofarmaka, dan obat modern.

4) paten dan hak cipta.



Gambar 1. Peta Jalan Penelitian Pengusul

4. MANFAAT KEGIATAN

Manfaat yang dihasilkan dari pembangunan extract library ini sangat luas diantaranya mencakup tetapi tidak terbatas kepada:

1. Ketersediaan bahan obat yang memadai yang memungkinkan dilakukannya proses penemuan obat dari bahan alam dengan relatif lebih cepat dan murah.
2. Memberikan kontribusi positif terhadap kemandirian bangsa dalam ketahan obat-obatan.
3. Memberikan kontribusi sangat penting terhadap perkembangan ilmu pengetahuan khususnya dalam proses penemuan obat dari bahan alam.
4. Meningkatkan perekonomian dengan semakin banyaknya kegiatan penelitian, budidaya tanaman dan perdagangan.

5. Memberikan kontribusi positif terhadap peningkatan kualitas kehidupan sosial masyarakat.
6. Memberikan kontribusi positif terhadap kegiatan konservasi, perlindungan dan pemanfaatan sumber daya alam hayati.
7. Memberikan kontribusi positif dalam rangka menjaga kedaulatan bangsa dalam konteks keselamatan, keamanan dan pertahanan biologi.

KESIMPULAN

Kemandirian bangsa dalam hal penyediaan bahan obat merupakan sebuah keperluan sekaligus keharusan. Hal ini sangat dimungkinkan untuk dilakukan mengingat negara Indonesia memiliki kekayaan alam yang sangat melimpah terutama yang berkaitan dengan biodiversitas. Penyediaan bahan obat-obatan dari bahan alam merupakan praktek yang sudah dilakukan sejak lama oleh bangsa-bangsa di dunia tidak terkecuali Indonesia. Karena itu seiring dengan perkembangan teknologi, perlu dilakukan upaya-upaya untuk mendorong percepatan penemuan obat-obatan dari bahan alam. Sayangnya, hal ini belum dilakukan oleh kita secara serius, terintegrasi dan terkoordinasi satu sama lain.

Adanya sebuah kerja sama melalui pembentukan konsorsium *extract library* merupakan langkah yang menurut penulis sangat perlu dan penting untuk dilakukan. Kegiatan-kegiatan yang dapat dilakukan oleh konsorsium seperti yang sudah disebutkan pada tulisan di atas seperti pengumpulan (koleksi) ekstrak, pembentukan pusat-pusat keunggulan, pembangunan kapasitas, dan penyediaan sarana-sarana yang diperlukan, diharapkan dapat menjamin tercapainya tujuan jangka panjang kegiatan ini, yaitu penemuan obat-obatan dari bahan alam.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis ingin menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Universitas Swiss German yang telah memberikan dana penelitian kepada penulis melalui *Faculty Research Fund* (FRF) dan Central Research Fund (CRF). Penulis juga ingin menyampaikan terima kasih kepada Direktur dan staf Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Swiss German, Saudari Ayu Mutiara Hapsari (Asisten Peneliti), dan seluruh pihak yang telah membantu kegiatan penelitian Penulis baik secara langsung maupun tidak langsung.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Ministry of Health of Republic of Indonesia Report, 2012
[2] Newman, D.J., and G.M. Cragg. 2012. Natural Products as Sources of New Drugs over the 30 Years from 1981 to 2010, Journal of Natural Products. 75(3):311-335
[3] Flora and Fauna International Report. 2010
[4] Harvey, AL: Natural Products in Drug Discovery. 2008. Drug Discovery Today. 13(19-20):894-901.

[5] Harvey, A.L. 2007. Natural products as a screening resource. Current Opinion in Chemical Biology. 11(5):480-4.
[6] Hughes, J.P., S. Rees S., S.B. Kalindjian, and K.L. Philpott. 2011. Principle of Early Drug Discovery. British Journal of Pharmacology. 162(6):1239-1249.
[7] Li, JW, J.C. Vederas. 2009. Drug Discovery and Natural Products: End of an Era or an Endless Frontier? Science. 325(5937):161-165.
[8] Hassig, C.A., et al. Ultra-High-Throughput Screening of Natural Product Extracts to Identify Proapoptotic Inhibitors of Bcl-2 Family Proteins, Journal of Biomolecular Screening, 2014, 19(8):1201-1211.
[9] Houghton, P. J., M.J. Howes, C.C. Lee, and G.J. Steventon. Uses and abuses of in vitro tests in ethnopharmacology: visualizing an elephant. Ethnopharmacol. 2007, 110(3):391-400.
[10] Williamson, E. M. 2001. Synergy and other interactions in phytomedicines. Phytomedicine. 8(5):401-9.
[11] Audah, K.A. Proceedings of the International Conference on Innovation, Entrepreneurship and Technology, 25-26 November 2015, BSD City, Indonesia, ISSN: 2477-1538.
[12] Bandaranayake, W.M. Bioactive compounds and Chemicals Constituents of Mangrove Plants, Wetland Ecology and Management 2002, 10:421-452.
[13] Kusmana, C. 2013. Distribution and Current Status of Mangrove Forest di Indonesia. Mangrove Ecosystem of Asia, pp.37-60.

SNK01-11
KANDIDAT REFERENCE MATERIAL UNTUK PENENTUAN KAFEIN DARI BIJI KOPI HIJAU SECARA HPTLC

CANDIDATE OF REFERENCE MATERIAL FOR DETERMINATION CAFFEINE FROM GREEN COFFEE BEANS BY HPTLC

Septiani Mangiwa[1*], Buchari[2]

[1]Jurusan Kimia Fakultas MIPA,Universitas Cenderawasih
Jl. Kamp Wolker, Kampus FMIPA Uncen Waena,, Jayapura, Papua- 99581
[2]Departemen Kimia Fakultas MIPA, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10 Bandung, Jawa Barat-40132

email : septhy.mangiwa@yahoo.com

ABSTRAK

Kafein merupakan metabolit sekunder golongan alkaloid yang terkandung dalam biji kopi. Penelitian ini bertujuan untuk membuat kandidat reference material (RM) untuk penentuan kafein dari biji kopi hijau. Karakteristik dilakukan terhadap kadar air, kadar abu, kadar logam dan analisis infrared (IR). Kadar air dan kadar abu yang diperoleh adalah 5,6 – 8,2 % dan 2,6 – 5,2 %. Kadar logam Fe, Cu, Zn berturut- turut sebesar 32,90 – 76,20 % ; 7,68 – 16,18 % dan 5,56 – 8,16 %. Spektra Infrared mengindikasikan adanya kafein yang ditunjukkan oleh serapan cincin C=N stretching, vibrasi C=O stretching dan vibrasi C-H bending. Uji homgenitas dan stabilitas dengan metode ANOVA menunjukkan kandidat RM bersifat homogen dan stabil selama 2 bulan penyimpanan. Ekstraksi kafein dilakukan dengan metode soxhletasi. Analisis HPTLC menggunakan plat Aluminium terlapisi silika gel 60 F254 dan campuran etil-asetat : asam asetat : asam format : air (100 : 11 : 11: 25, v/v/v/v) sebagai eluen, pada ʎ 273 nm menghasilkan 1,20 – 1,28 % kafein. Regresi linear pada rentang konsentrasi 1000 - 7000 ng per spot dengan R^2= 0,9904. Repeatability dari 5000 ng per spot (RSD 1,23 %), limit deteksi sebesar 0,014 ppm dan 2,33 µg untuk limit kuantisasi dengan persen recovery mencapai 98,74 % - 98,78 %.

Kata Kunci : reference material, kafein, biji kopi hijau, HPTLC.

ABSTRACT

Caffeine is an alkaloid class of secondary metabolites contained in coffee beans. The objective of study was to make candidate of reference material (RM) to determination caffeine from green coffee beans. Characteristics has been done to moisture content, ash content, metal content, and Infrared (IR) analysis. Moisture content and ash content values obtained on 5,6 – 8,2 % and 2,6 – 5,2 %. Content metal Fe, Cu, Zn were 32,90 – 76,20 % ; 7,68 – 16,18 %, 5,56 – 8,16 %, respectively. Infrared spectral indicate the presence of caffeine shown by uptake : ring of C=N stretching, vibrasi C=O stretching and vibrasi C-H bending. Homogenity and stability by ANOVA method shows that the candidate of RM homogen and stable for 2 months of storage. Extraction of caffeine was performed by soxhletation method. HPTLC analysis using aluminium plates coated with silika gel 60 F254 and mixture of ethyl-acetate : acetate acid : formic acid: water (100 : 11 : 11: 25, v/v/v/v) as eluent, at ʎ 273 nm found 1,20 – 1,28 % of caffein. Regresi linear on concentration range 1000 -7000 ng per spot with R^2 = 0,9904. Repeatability of 5000 ng per spot (RSD 1,23 %), detection limits obtained on 0,014 ppm and 2,33 µg for quantitation limit with persen recovery achieve 98,74 % - 98,78 %.

Keyword : reference material, caffeine, green coffee beans, HPTLC.

PENDAHULUAN

Kopi mengandung senyawa kimia aktif berupa alkaloid, saponin, flavoniod dan polifenol. Salah satu senyawa kimia golongan alkaloid yang terdapat dalam biji kopi adalah kafein. Kadar kafein dalam biji kopi bervarisi dan dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti jenis, umur, tingkat kematangankondisi geografis dan proses pengolahan biji kopi, termasuk proses penyangraian dan suhu penyangraian (Minamisawa *et al*, 2004; Farah *et al*, 2005; Ewa *et al*, 2007; Bicho *et al*, 2011 Selama proses penyangraian, biji kopi akan mengalami

perubahan warna dari hijau menjadi semakin coklat kehitaman dan disertai dengan aroma yang khas. Perubahan warna yang terjadi disebabkan karena adanya reaksi karena adanya reaksi antara gula pereduksi dan gugus amina bebas dari protein (Mulanto, 2009). Reaksi ini disebut juga Reaksi Maillard atau reaksi pencoklatan non enzimatis. Konsumsi kafein dalam jumlah berlebih dapat menyebabkan efek ketagihan, pusing bahkan jantung berdebar-debar. Oleh karena itu, dewasa ini, kopi tidak saja disajikan dari kopi yang telah disangrai namun juga dari kopi yang tidak disangrai atau yang lebih sering disebut kopi hijau dan ada pula kopi yang telah didekafenisasi atau kopi yang telah dihilangkan komposisi kafeinnya. Penelitian tentang kafein dari berbagai varietas kopi di dunia telah dilakukan sejak puluhan tahun yang lalu dan sampai saat ini terus dikembangkan untuk mendapatkan metode yang lebih baik dalam analisis pemisahan, penentuan, maupun pemurnian. Untuk menentukan kualitas kopi diperlukan suatu material pembanding yang mempunyai profil mirip dengan senyawa yang akan dianalisis yang dikenal sebagai standar *reference material*. Namun sampai saat ini standar *reference material* cenderung mahal dan sulit diperoleh.

Berbagai macam metode yang telah dikembangkan untuk analisis kafein dalam biji kopi, yaitu : Spektrofotometri UV-Vis, TLC, HPTLC, HPLC, GC, CE dan berbagai metoda lainnya. HPTLC merupakan metoda pengembangan TLC yang murah dan sederhana dalam pelaksanaannya (Bari *et al*, 2011).

METODE

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas standar laboratorium kimia, TLC *scanner camag II*, bejana camag, seperangkat alat soxhlet, spektrofotometer UV-Vis HP 8452, spektrofotometer serapan atom (AAS) Shimadzu AA-630-12, FTIR Shimadzu, *ultrasonic bath* Branson 3510, oven, tanur, desikator, *pipet mikro eppendorf*, pH meter dan neraca analitik.

Bahan- bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan- bahan dengan kualitas proanalis (p.a), yaitu : kafein, metanol, etil asetat, asam format, asam asetat, HCl pekat, Fe 1000 ppm, Zn 1000 ppm, Cu 1000 ppm, aquabidestilasi dan aqua demineralisasi (DM).

Sampel

Buah kopi Arabika (kopi Ateng) yang diperoleh dari Desa Pangaharapan, Kecamatan Pangalengan, Kabupaten Bandung, Jawa Barat dengan tingkat kematangan : mentah (berwarna hijau), setengah matang (berwarna merah- kuning), dan matang (berwarna merah).

Prosedur Kerja

Penyiapan kandidat reference material

Buah kopi diangin-angin dan dipisahkan dari kulitnya kemudian difermentasi dengan metode fermentasi basah menggunakan air bersih dan dibiarkan semalaman. Hasil fermentasi dicuci dengan air bersih kemudian dijemur sampai kering dan kulit tanduknya dipisahkan. Selanjutnya biji kopi kering dihaluskan menggunakan blender dan dikemas dalam 10 kemasan yang tertutup rapat. Setiap kemasan berisi 5 gram serbuk kopi hijau.

Karakterisasi serbuk kopi

Uji kadar air

1 gram serbuk biji kopi ditimbang dengan seksama dalam krus porselen yang telah diketahui berat tetapnya, kemudian dipanaskan dalam oven selama ± 2 jam pada suhu ± 105^0C. Selanjutnya didinginkan selama 30 menit dalam desikator dan ditimbang hingga diperoleh berat yang konstan. Kadar air dihitung berdasarkan berat yang hilang.

Uji kadar abu

Sampel yang telah dihilangkan kadar airnya dimasukkan ke dalam tanurdan diabukan selama 4 jam pada suhu 750^0C. Residu yang diperoleh kemudian ditimbang dan kadar abu dihitung berdasarkan berat residu yang terbentuk.

Uji kadar logam

Abu dari hasil uji kadar abu dilarutkan dengan 10 mL larutan HCl 6 M dengan bantuan pemanasan selama 30 menit, kemudian disaring dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL serta ditepatkan volumenya dengan aqua DM hingga tanda batas dan dihomogenkan, kemudian diukur menggunakan AAS.

Analisis spektroskopi serapan infra merah (IR)

Serbuk biji kopi dicampurkan dengan KBr, kemudian digerus dan dibuat pelet. Pelet yang terbentuk dianalisis pada FTIR.

Uji Homogenitas dan Stabilitas

Uji homogenitas dan stabilitas dilakukan terhadap uji kadar air dengan mengambil 10 sub sampel secara duplo. Untuk tujuan ini dilakukan perhitungan dengan metoda ANOVA. Uji homogenitas dilakukan dengan uji varian dua arah menggunakan uji F. Uji stabilitas dilakukan dengan melakukan pengujian kadar air, kadar abu dan kadar logam dari 10 sub sampel dalam jangka waktu tertentu (2 bulan) menggunakan uji t.

Ekstraksi Kafein

Satu gram serbuk biji kopi hijau dibungkus dengan kertas saring membentuk *thimble* (sarung jari) dan diekstraksi dengan metoda soxhletasi dengan 30 mL metanol selama 5 jam pada suhu 63^0C. Ekstrak yang diperoleh ditambahkan dengan 20 mL metanol, disonikasi selama 10 menit dan disaring dengan kertas saring. Filtrat yang diperoleh merupakan larutan sampel yang analisis.

Penentuan Kadar Kafein

10 µL larutan sampel diinjeksi pada plat aluminium terlapisi silika gel 60F-254 (20 cm × 10 cm) sebagai fasa diam menggunakan pipet mikro dengan jarak 10 mm tiap spot dan dikeringkan langsung dengan *hair dryer*. Pengembangan (elusi) dilakukan dengan cara *linear ascending* dalam bejana *camag* (yang tertutup rapat) yang berisi 30 mL campuran etil asetat, asam asetat, asam format, air (100 : 11 : 11: 26 v/v/v/v) yang telah dijenuhkan sebelumnya. Jarak pengembangan 8 cm. Kandungan kafein diukur pada panjang gelombang 273 nm menggunakan Camag TLC Scanner II dengan sumber radiasi menggunakan lampu deuterium.

Validasi Metode

Linearitas

Uji lineritas dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi dari hasil pengukuran standar menggunakan TLC *Scanner.* Pengukuran dilakukan pada konsentrasi 1000 -7000 ng per spot. Nilai R^2 yang dihasilkan menunjukkan kelinearan suatu pengukuran jika $R^2 = 1$ atau mendekati 1.

Repeatability

Repeatability ditentukan dengan menggunakan enam replikat dari konsentrasi standar yang sama tiap spotnya. Kemudian dihitung standar deviasi dan % RSD.

Limit deteksi dan limit kuantisasi

Untuk menentukan limit deteksi (LOD) dan limit kuantisasi (LOQ) dapat menggunakan persamaan :

$$LOD = \frac{3\ SD}{b} \quad \text{dan} \quad LOQ = \frac{10\ SD}{b}$$

dimana SD : standar deviasi, b : kemiringan dari kurva kalibrasi.

Persen recovery

Recovery dilakukan dengan pendekatan *recovery* soxhletasi, yaitu dengan menambahkan 4, 5 dan 6 mg. kafein standar ke dalam serbuk biji kopi yang akan diekstraksi. Persen *recovery* dihitung dengan persamaan :

$$\%\ Recovery = \frac{(C_{F-C_A})}{C_A^*} \times 100$$

dengan C_F : konsentrasi terukur

C_A : konsentrasi sebenarnya

C_A^*: konsentrasi analit yang ditambahkan

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Serbuk Kopi

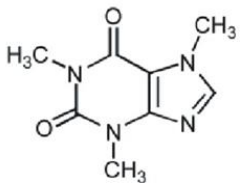
Kadar air, kadar abu dan kadar logam serbuk biji kopi yang disiapkan sebagai kandidat *reference material* yang ditunjukkan pada Tabel 1. Kadar air menunjukkan kualitas kopi, semakin rendah kadar airnya maka kualitas kopi semakin baik dan semakin menurunkan resiko terhadap kerusakan sehingga dapat memperpanjang waktu penyimpanan. Kadar abu menunjukkan jumlah mineral yang terkandung dalam serbuk kopi. Abu yang dihasikan merupakan sisa pembakaran mineral yang terkandung di dalam serbuk kopi. Serbuk kopi mengandung besi dalam jumlah yang cukup tinggi, terutama dalam biji kopi mentah, yaitu 76,20 mg/kg, sedangkan dalam dalam biji kopi yang setengah matang dan matang, kandungan besinya hampir sama, yaitu 35,96 mg/kg dan 33,23 mg/kg. Kadar tembaga dalam biji kopi mentah, setengah matang dan matang berturut-turut adalah 16,34 mg/kg; 6,81 mg/kg dan 7,60 mg/kg. Kadar seng dalam biji kopi mentah, setengah matang dan matang, masing masing adalah 5,71 mg/kg; 6,25 mg/kg dan 8,08 mg/kg. Kadar logam-logam tersebut bervariasi tergantung pada tingkat kematangan biji kopi hijau.

Tabel 1 Karakterisasi kandidat *reference material*

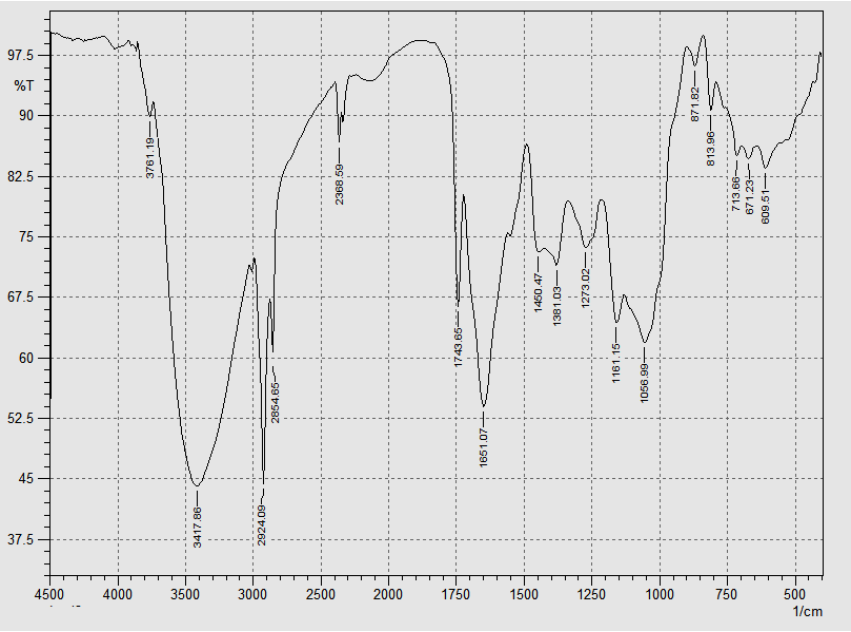
Parameter uji	Serbuk kopi mentah (n=10)		Serbuk kopi setengah matang (n=10)		Serbuk kopi matang (n=10)	
	Kadar	% RSD	Kadar	% RSD	Kadar	% RSD
Kadar Air, %	6,52	1,52	8,17	1,65	5,60	0,98
Kadar Abu, %	4,57	3,88	2,76	1,19	5,25	2,67
Kadar logam, mg/kg						
Fe	76,20	2,87	35,96	6,39	32,90	4,52
Cu	7,68	13,53	6,81	13,04	16,18	11,48
Zn	8,16	9,69	6,25	6,74	5,65	13,39

Analisis secara spektroskopi serapan infra red (IR)

Adanya kafein dalam biji kopi hijau ditunjukkan oleh adanya vibrasi C=O *stretching* pada puncak sekitar 1743,85 cm^{-1}, serapan cincin C=N *stretching* pada daerah 1661,07 cm^{1}, dan vibrasi C-H *bending*yang menunjukkan adanya gugus metilen (CH_3) pada daerah sekitar 1450,47 cm^{-1}- 1381,03 cm^{-1}.



Gambar 1. Struktur kafein



Gambar 2. Spektrum FTIR biji kopi hijau (matang)

Uji Homogenitas dan Stabilitas

Uji homogenitas dan stabilitas kandidat *reference material* ditentukan melalui *Analysis of Variance* (ANOVA). Pada penelitian ini, uji homogenitas dilakukan terhadap kadar air.

Uji Homogenitas

Dari hasil perhitungan diperoleh nilai F_{hitung} untuk biji kopi mentah dan setengah matang > F_{tabel} ($F_{tabel\ (9,10)}$ = 3,02). Sedangkan nilai F_{hitung} biji kopi matang < F_{tabel}. Hal tersebut menunjukkan bahwa sampel biji kopi mentah dan setengah matang tidak homogen sedangkan sampel biji kopi matang bersifat homogen sehingga dapat dijadikan sebagai kandidat *reference material*.

Uji Stabilitas

Perhitungan uji stabilitas dilakukan dengan metode ANOVA, uji t. Uji t dilakukan dengan pendekatan dua sisi dan hasilnya dievaluasi dengan membandingkan nilai $t_{hitung} < t_{tabel}$ pada tingkat kepercayaan 95 % dan derajat kebebasan (n1 + n2 -2). Dari hasil perhitungan diperoleh nilai $t_{hitung} < t_{tabel}$ ($t_{tabel\ (18)}$ = 2,10). Hal tersebut menunjukkan bahwa kandidat *reference material* yang telah dibuat masih stabil dalam waktu penyimpanan selama ± 2 bulan.

Kadar Kafein

Pengukuran kadar kafein dalam ekstrak biji kopi menggunakan metode HPTLC dengan fase gerak berupa campuran etil asetat - asam asetat - asam format - air (100 : 11 : 11: 25 v/v) menghasilkan kromatogram dengan faktor retardasi (Rf) untuk puncak utama 0,7 pada

panjang gelombang 273 nm. Penggunaan etil- asetat dan asam asetat sebagai campuran fase gerak menambah kepolaran sehingga analit lebih menyukai berada di fase gerak akibatnya pemisahan dapat terjadi dengan cepat. Area yang dihasilkan pada kromatogram menggambarkan konsentrasi kafein dalam ekstrak biji kopi. Kadar kafein selanjutnya ditentukan dengan mengintrapolasikan luas area yang diperoleh ke dalam persamaan yang diperoleh dari kurva kalibrasi kafein standar. Kadar kafein yang diperoleh ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2 Kadar kafein dalam ekstrak biji kopi hijau

Parameter pengukuran	**Biji kopi mentah (n=10)**	**Biji kopi setengah matang (n=10)**	**Biji kopi matang (n=10)**
Kadar %	**1,22**	**1,28**	**1,27**
RSD %	**4,92**	**2,34**	**0,79**

Validasi Metode

Kurva kalibrasi memberikan nilai koefisien korelasi, R^2 = 0,9904. Nilai koefisien korelasi yang diperoleh menunjukkan bahwa metoda yang digunakan memberikan linearitas yang baik. Hal ini berarti metoda yang digunakan memberikan respon yang baik terhadap analisis kafein. Hasil perhitungan menunjukkan *repeatability* yang cukup baik untuk konsentrasi 5000 ng per spot. Hal ini terlihat nilai standar deviasi relatif (% RSD) yang diperoleh yaitu 1,23 %. Sementara itu, limit deteksi (LOD) sebesar 0,014 ppm dengan limit kuantisasi (LOQ) sebesar 2,33 µg. Metode yang digunakan memberikan kinerja dan akurasi yang baik dengan nilai *recovery* 98,74 % - 98,78 %.

Tabel 3 Pengukuran Validasi Metode

Parameter	**Hasil Pengukuran**
Rentang lineritas (ng per spot)	1000 – 7000
Koefisien korelasi, R^2	0,9904
Repeatability (n = 6) , (ng per spot)	5000
% RSD	1,23
Limit deteksi (ppm)	0,014

Limit kuantisasi (µg)	2,33
% Recovery (n = 3)	98,74 – 98,78

KESIMPULAN

Serbuk kopi hijau yang disiapkan dengan prosedur di atas memiliki potensi sebagai kandidat *reference material* untuk penentuan kafein, terutama untuk biji kopi matang. Metode HPTLC memberikan kinerja yang baik untuk penentuan kafein dalam biji kopi hijau.

REFERENSI

[1] Ali, M.M., Elisa, M., Taha, M.I., Zakaria, B.A., Elbashir, A.A., 2011, Determination of Caffeine in Some Sudanese Beverages by High Performance Liquid Chromatography, Pakistan Journal of Nutrition,Volume *11 (4) : 336-342*

[2] Bari, S.B., Bakhsi, A.R., Jain, P.S., and Surana, S.J., 2011, Development and Validation of Stability-Indicating HPTLC Determination of Tamsulosin in Bulk and Pharmaceutical Dosage Form : Research Article, Chromatography Research International, 1-6

[3] Clement,R.E., Keith, L.H., Michael Siu, K.W, 1997, Reference Materials for Enviromental Analysis, CRC Press, Inc., 10-192

[4] Bicho, N.C., Leitao, A.E., Rumalho, J.C., Lidon, F.C., 2011. Identification of Chemical Clusters Discriminator of Roast Degree in Arabica and Robusta Coffee Beans. Journal Europa Food Res Technologi (233) : 303 – 311.

[5] Ewa, N., Budryn, G., Kula, J. 2007. The effect of roasting method on headspace composition of Robusta coffee bean aroma. Journal Europa Food Res Technologi (225) : 9-19.

[6] Farah, A., Paulis, T., Trugo, L., dan Martin, P.R. 2005. Effect roasting on the formation chlrogenic acid lactone in coffea. Journal Agricultural and Food Chemistry, (53) : 1505-1513.

[7] Minamisawa, M., Yoshida, S., Takai, N., 2004, Determination of Biiologically Active Substances in Roasted Coffee Using a Diode-HPLC System. Anal. Sci., (20) : 325-328

[8] Mulanto, S., Widyotomo, S., Ahmad, H. dan Seokarno, S. 2009. Kinerja Pengupas Kulit Buah Kopi Segar Tipe Silinder Ganda Horizontal. Pelita Perkebunan.

[9] Munoz, K., Calderon, J. Osorio, E. Castro, D., Serna, R. Diaz, J., Londono, J., (2011), Rapid HPTLC-Based Method for Quality Control : Simultaneous Chemical Analysis and Antioxidant Activity Determination in Herbal, Nutraceutical and Functional Foods,SciVerse ScientDirect,960-964

[10] Mussato, S.K, Maschado, E.M.S., 2011, Production, Composition, and Apllication of Coffee and Its Industrial Residues : Review Paper, Food Bioprocess Technol (4) : 661-672

[11] Ukakova, I.N, Pozharitskaya, O.N.,Shikov, A.N.,Kosman, V.M., Makrov, V.G., 2008, Comparison of High Performance TLC and HPTLC for Separation and Quantification of Cholorogenic Acid in Green Coffee Bean Extracts, Journal of Separation Science (31) : 237-241

KELOMPOK KEAHLIAN KIMIA ORGANIK (SNK02)

SNK02-01
POTENSI DYE ANTOSIANIN SEBAGAI PENANGKAP FOTON DALAM FABRIKASI DYE-SENSITIZED SOLAR CELL
POTENTIAL ANTOSIANIN DYES AS A PHOTONS CATCHER IN DYE SENSITIZED SOLAR CELL FABRICATION

Haerul Fahmi[1,*], Dian W.Kurniawidi, Siti Alaa'[1], dan Susi Rahayu[1]
[1] Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mataram, Jl. Majapahit 62 Mataram 83125

**email: haerulfahmi94@gmail.com*

ABSTRAK

DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell) merupakan sel surya generasi terbaru yang akan menggantikan sel surya konvensional di masa depan. Pengembangan DSSC didasari atas ketidakpraktisan sel surya konvensional berbasis silicon, mulai dari fabrikasi yang rumit, biaya produksi yang mahal hingga tidak ramah lingkungan. Pengembangan DSSC terus dilakukan terutama terkait rendahnya efisiensi yang dihasilkan dibandingkan dengan sel surya konvensional. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui potensi dye antosianin yang ditinjau dari spectrum absorbsinya yang diperoleh melalui karakterisasi spektrofotometri UV-Vis. Panjang gelombang yang digunakan yaitu 350 nm-700nm. Dari hasil karakterisasi menunjukkan dye antosianin seperti Ketimus dan Buni mampu menyerap lebih banyak foton dibandingkan dye antosianin lainnya. Oleh karena itu dye alam tersebut berpotensi sebagai penangkap foton dalam fabrikasi DSSC.

Kata kunci : *Dye alam, DSSC, foton, antosianin*

ABSTRACT

DSSC (Dye - sensitized Solar Cell) is the latest generation of solar cells that will replace conventional solar cells in the future. The development is based on the impracticality DSSC conventional silicon-based solar cells, ranging from the fabrication of complex, expensive production costs to unsustainable. DSSC continued development primarily related to low efficiencies generated compared to conventional solar cells. This study aims to determine the potentisal of the antosianin dyes in terms of a spectrum absorbance. Spectrum absorbance obtained through the characterization of UV- Vis spectrophotometry . The wavelength used is 350 nm to 700 nm. Characterization results showed antosianin dyes are like, Ketimus and Buni able to absorb more photons than other antosianin dyes. Therefore, the potential as a natural dyes photons catcher in the fabrication of DSSC .

Keywods: Natural Dyes, Dye-Sensitized Solar Cell, Photons, antosianin

PENDAHULUAN

Sinar matahari merupakan sumber energi utama bagi mahluk hidup. Salah satu cara untuk memaksimalkan penyerapan dan pemanfaatan energi matahari adalah dengan menggunakan sel surya. Kemajuan teknologi menyebabkan munculnya pengembangan sel surya yang ramah lingkungan, salah satunya yaitu DSSC (*Dye-Sensitized Solar Cell*). DSSC merupakan sel surya generasi terbaru yang memanfaatkan *dye* sebagai penyerap foton. Prinsip kerjanya seperti klorofil (zat hijau daun) pada tumbuhan. Keunggulan dari sel surya ini adalah teknik fabrikasinya relatif sederhana sehingga biaya produksi relatif rendah (Hariyadi, 2010).

DSSC terdiri dari beberapa lapisan, diantaranya FTO (*Flourine Tin Oxide*), semikonduktor dan penyerap foton. Secara umum lapisan penyerap foton terdiri dari dua jenis *dye* yaitu sintetis dan organik. Beberapa penelitian berikut menggunakan *dye* organik dalam fabrikasi DSSC, misalnya ekstrak klorofil Spirulina Sp (Mustikasari dkk., 2013), ekstrak jahe merah (Ekasari dan Gatut 2013), ekstrak kulit terong (Subodro dan Sunaryo 2013), dan ekstrak beras hitam yang dilakukan oleh (Saehana, 2013 ; Yuliza dkk, 2013). Namun dikarenakan kurangnya informasi terkait *dye* bahan alam yang digunakan pada penelitian tersebut, maka penelitian tersebut mengahasilkan sel surya efisiensi rendah.

Pada umumnya ekstrak *dye* yang dapat digunakan sebagai penangkap foton yaitu *dye* yang menggandung antosianin, klorofil dan xantofil. Semua senyawa tersebut berasal dari daun, biji, buah dan bunga tumbuhan. Namun sensitasi semikonduktor biasanya menggunkan antosianin yang berasal dari pigmen alami hal ini karena antosianin memiliki keunggulan yang lebuh dari klorofil sebagaisensitizer DSSC (Hao, et al, 2006). Hal yang membedakan penelitian ini dengan penelitian lainnya yaitu penggunaan lima bahan alam yang mengandung pigmen antosianin.

Antosianin berpotensi sebagai penangkap foton karena memiliki spektrum cahaya dengan rentang yang cukup lebar (Nugrahawati, 2012). Spektrum absorbansi yang luas tersebut memungkinkan foton dapat terserap secara oprtimun. Nilai spektrum absorbansi diperoleh melalui karakterisasi spektrofotometri UV-Vis. Spektrum dari sinar tampak dapat diperhatikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Spektrum dari Sinar Tampak (Smestad dan Gratzel, 1998)

Panjang Gelombang (nm)	Warna yang diserap	Warna Komplementer (Warna yang terlihat)
400-435	Ungu	Hijau kekuningan
435-480	Biru	Kuning
480-490	Biru Kehijauan	Jingga
490-500	Hijau kebiruan	Merah
500-560	Hijau	Ungu kemerahan
560-580	Hijau kekuningan	Ungu
580-595	Kuning	Biru
595-610	Jingga	Biru Kehijauan
610-800	Merah	Hijau Kebiruan

Oleh karena itu penelitian ini telah mengkaji potensi bahan alam sebagai penangkap foton dalam fabrikasi DSSC. Adapun bahan alam yang digunakan yaitu, lebui (*Glycin max (L) Merrit*), stroberi (*Fragaria spp*), buni (*Antidesma bunius*), ketimus dan buah naga (*Hylocereus costaricensis*), Penggunaan *dye* antosianin diharapkan mampu menghasilkan sel surya yang memiliki kemampuan untuk menyerap foton dengan baik serta ramah lingkungan.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini termasuk dalam jenis penelitian eksperimental yang dilakukan di laboratorium fisika dasar dan kimia dasar fakultas matematika dan ilmu pengetahuan alam, universitas mataram. Adapun bahan,peralatan dan prosedur yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah buah naga, stroberi, buni, kulit ketimus dan kulit lebui. Sedangkan larutan yang digunakan adalah akuades, etanol dan asam asetat.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah ultrasonic cleanser, magnetic stirrer, mortar, gelas ukur, corong kaca, erlenmeyer, timbangan digital, kertas saring whatman no 42 dan spektrophotometer UV-Visible Uvikom.

Prosedur

Prosedur yang dilakukan dalam penelitian ini melalui empat tahapan meliputi persiapan, preparasi konsentrasi *dye* antosianin dan pengambilan data spectrum absorbansi *dye* antosianin. Untuk lebih jelasnya berikut adalah penjelasan dari masing-masing tahapan.

Persiapan

Persiapan ini meliputi pembersihan alat-alat untuk ekstraksi. Proses persiapan untuk ekstraksi dilakukan dengan pembersihan alat sintesa menggunakan *ultrasonic cleanser*. Proses ekstraksi dimulai dengan memotong semua bahan agar mudah dihaluskan. Selanjutnya 5 gram bahan alam dilarutkan kedalam 20 ml pelarut yang terdiri dari etanol, asam asetat dan aquades dengan pebandingan volume 5 : 1 : 4. Selanjutnya campuran tersebut diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 10 dengn kecepatan dan temperature konstan.

Preparasi konsentrasi *dye* antosianin

Dye antosianin yang digunakan yaitu yaitu ekstraksi lebui yang telah mengalami pengenceran dengan konsentrasi volume larutan 12.5% , 25% dan 50%. Konsentrasi larutan 25 % memiliki spektrum absorbansi optimum dan stabil sehingga digunakan sebagai standar untuk konsentrasi larutan lima *dye* antosianin lainnya.

Pengambilan data

Proses pengambilan data dilakukan menggunakan spektrometer UV-Vis Uvikom. Tahapan ini bertujuan untuk memperoleh spektrum absorbansi dari ekstrak bahan alam yang digunakan. Pengambilan data dilakukan dengan mengukur spektrum absorbansi *dye* antosianin dengan konsentrasi pengenceran 25 %. Panjang gelombang yang digunkaan berada pada rentang cahaya tampak yaitu 400 nm hingga 650 nm.

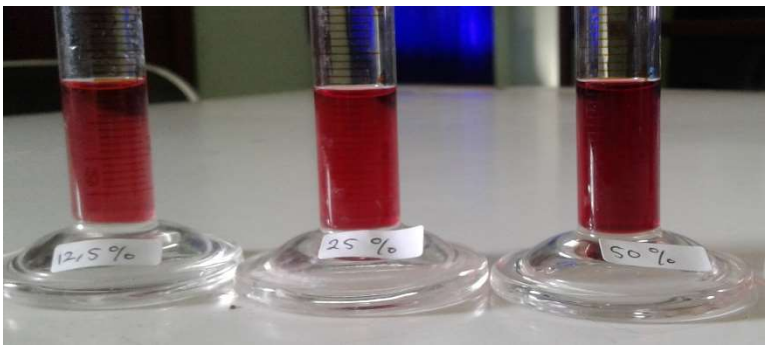
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan kajian mengenai potensi sepuluh ekstrak bahan alam sebagai dye organik dalam fabrikasi Dye Sensitized Solar Cell (DSSC). Sebelum digunakan sebagai sensitizer ekstrak bahan alam terlebih dahulu diuji spektrum absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis Uvikom. Ekstrak bahan alam yang digunakan terdiri dari lima bahan yang menandung pigmen. Pada bagian ini pula akan disajikan hasil karakterisasi UV-Vis dengan meninjau spektrum absorbansinya.

Hasil Preparasi Konsentrasi Larutan *Dye*

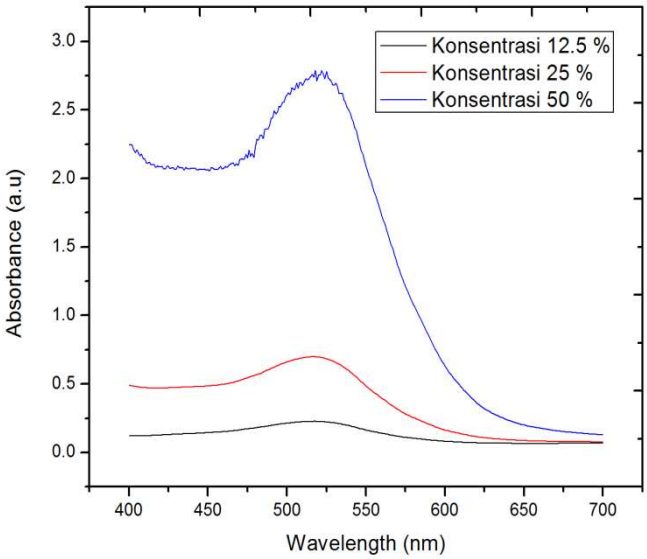
Secara umum sifat optik mengarah pada respon suatu material terhadap radiasi eletromegnetik dan secara khusus pada rentang cahaya tampak. Beberapa sifat optik material adalah absorbansi, refleksi dan transmisi. Pada penelitian ini sifat optik hanya dibatasi pada absorbansi pigmen antosianin dan pigmen klorofil. Absorbansi cahaya terjadi ketika eksitasi elektron dari pita valensi melewati *band gap* menuju pita konduksi, sehingga terbentuk sebuah elektron bebas dalam pita konduksi dan *hole* di pita valensi (Calister. dkk, 2009). Pada penelitian ini dilakuakan penelitian pendahuluan untuk mengoptimalkan nilai spektrum absorbansi pigmen antosianin yang diperoleh.

Penelitian pendahuluan dilakukan dengan menentukan konsentrasi larutan *dye* berupa ekstrak lebui. Dalam penelitian ini digunakan persen volume untuk konsentrasi ekstrak lebui sebesar 12.5 %, 25% dan 50%. Hasil ekstrak dye lebui dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Ekstrak *Dye* Lebui dengan Konsentrasi
12.5%, 25% dan 50% dari Kiri

Apabila ditinjau dari warna komplamenter (warna yang terlihat) pada Gambar 1. Secara umum ekstrak *dye* lebui menghasilkan larutan berwarna ungu kemerahan. Pada Tabel 1 warna merah memiliki panjang gelombang dengan rentang antara 500 nm hingga 560 nm. Rentang tersebut masuk kedalam rentang panjang gelomabang yang disinari spektrum cahaya tampak. Untuk mengetahui spektrum absorbansi pada nilai panjang gelombang tertentu dapat dilihat pada Gambar 2 dan Tabel 2 dibawah ini.



Gambar 2. Kurva Spektrum Absorbansi Ekstrak *Dye* Lebui
Pada Tingkat Konsentrasi Yang Berbeda

Tampak pada gambar 2. spektrum absorbansi optimum diperoleh dari ekstrak dye lebui dengan konsentrasi 50%. Lambert (1760) dan Beer (1562) menunjukan adanya hubungan antara serapan dan konsentrasi, yaitu nilai konsentrasi suatu larutan akan berbanding lurus dengan serapan yang diterima. Untuk lebih jelasnya, pernyataan tersebut dapat direprentasikan pada tabel 2.

Tabel 2. Nilai Spektrum Absorbansi Ekstrak *Dye* Lebui
Pada Tingkat Konsentrasi Yang Berbeda

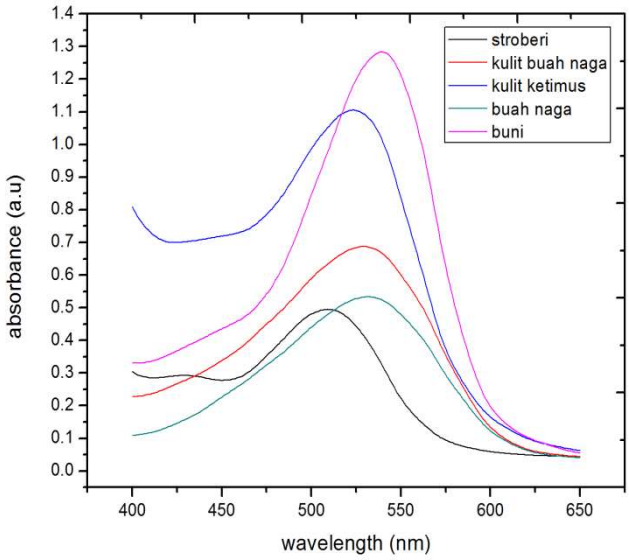
Konsentrasi (%)	Spektrum absorbansi (a.u)	λ optimum (nm)
12.5	0.227	518
25	0.699	516
50	2.788	518

Telah dibahas sebelumnya bahwa konsentrasi 50 % dari ekstrak dye lebui memiliki spektrum absorbansi optimum dibandingkan konsentrasi lainnya yaitu bernilai 2.788 a.u. Selain spektrum absorbansi, pola spektrum menjadi faktor yang tidak kalah pentingnya. Spektrum dan pola absorbansi digunakan untuk memperoleh konsentrasi larutan standar. Konsentrasi larutan inilah yang akan digunakan sebagai acuan dalam penelitian selanjutnya.

Tampak pada Gambar 2 pola spektrum absorbansi untuk konsentrasi 50 % bergerigi. Keadaan tersebut disebabkan oleh bahan pengotor dan kepekatan larutan. Penelitian Huda (2001) menyatakan bahwa apabila terdapat pengotor yang juga mempunyai serapan pada gelombang optimum (λ_{opt}) maka pengukuran bukan dilakukan pada panjang gelombang optimum tersebut. Oleh sebab itu pada penelitian ini menggunakan konsentrasi 25% sebagai acuan untuk konsentrasi ekstrak lima bahan alam lainnya.

Karakteristik Spektrum Absorbansi Dye antosianin

Pada penelitian ini digunakan lima ekstrak bahan alam yang mengandung pigmen antosianin, diantaranya buah buni, buah stroberi, buah naga, kulit buah naga dan kulit ketimus. Ekstrak bahan alam tersebut diukur spektrum absorbansinya pada rentang 400 nm hingga 650 nm. Spektrum absorbansi masing-masing *dye* antosianin dalam bentuk larutan etanol : asam asetat : akuades dengan perbandingan volume 5 : 1 : 4 konsentrasi 25%. Berikut ini (Gambar 3) merupakan hasil karakterisasi spektrum absorbansi dye antosianin.



Gambar 3. Spektrum Absorbansi Dye Antosianin

Tampak pada Gambar 3, spektrum absorbansi *dye* buah buni terbilang lebar yang mencangkup dari pita unggu hingga merah (400 nm - 650 nm) dengan panjang gelombang

optimum 539 nm. Serapan yang diterima pada titik tersebut yaitu 1.284 a.u. Berdasarkan data yang diperoleh *dye* buah buni berpotensi digunakan sebagai *dye* dalam sistem *Dye Sensitized Solar Cell*. Untuk memperoleh *dye* optimum perlu ditinjau sumber *dye* antosianin lainnya.

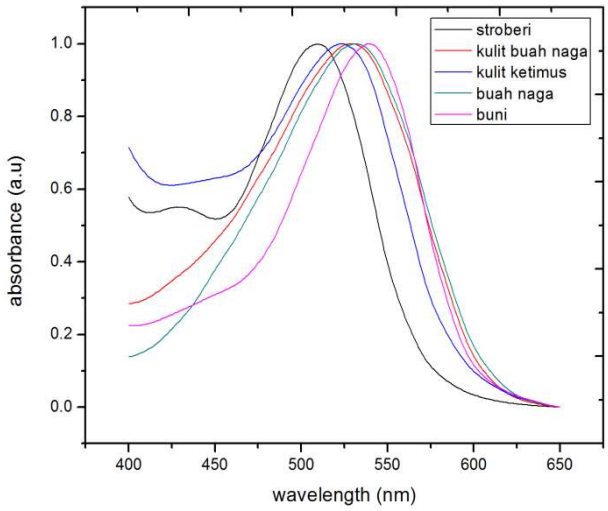
Spektrum absorbansi dye buah stroberi memiliki rentang yang lebih sempit yaitu dari 400 nm hingga 600 nm. Kondisi tersebut menjadikan dye buah stroberi hanya mampu menyerap warna pada pita ungu hingga jingga (400 nm – 610 nm). Panjang gelombang optimum *dye* ini 509 nm dengan serapan spektrum optimum 0.495 a.u. Hasil karakterisasi spektrum absorbansi *dye* antosianin lainnya seperti kulit buah ketimus menunjukan rentang spektrum absorbansinya dari 400 nm hingga 625 nm. Nilai tersebut menunjukan spektrum absorbansi kulit buah ketimus menyerap cahaya unggu hingga merah. Rentang yang lebar memungkinkan foton terserap dengan baik pada panjang gelombang optimum 524 nm dengan nilai 1.105 a.u.

Selanjutnya hasil karakterisasi kulit dan daging dari buah naga. Tampak pola spektrum absorbansi keduanya relatif sama dengan rentang penyerapan yang lebar dari 400 nm hingga 625 nm. Rentang yang lebar tersebut mampu memaksimalkan peyerapan foton sepanjang daerah tampak. Namun serapan yang diterima dye kulit dan daging buah naga tidak terlalu tinggi yaitu 0.533 a.u dan 0.495 a.u. Berdasarkan hasil karakterisasi spektrum absorbansi *dye* antosianin *dye* buah buni memiliki nilai serapan optimum dibandingkan *dye* antosianin lainnya yaitu 1.288. Potensi *dye* bahan alam dapat ditinjau dari Tabel 3 berikut ini :

Tabel 3. Data Hasil Karakterisasi Spektrum Absorbansi *Dye* Antosianin

***Dye* Antosianin**	**Spektrum Absorbansi Optimum (a.u)**	**λ Optimum (nm)**	**Luas Area**
Buah buni	1.284	539	105.158
Buah naga	0.533	532	116.353
Buah stroberi	0.495	509	110.898
Kulit ketimus	1.058	524	133.315
Kulit buah naga	0.687	529	123.617

Hasil karakterisasi spektrum absorbansi *dye* antosianin menunjukan nilai serapan yang berbeda-beda. Hal tersebut menjadi salah satu faktor yang digunakan sebagai parameter menentukan keoptimalan *dye* untuk dijadikan salah satu komponen dalam sistem DSSC. Selain itu luas area spektrum absorbansi menjadi hal yang penting untuk ditinjau sebelum memilih *dye* untuk fabrikasi. Berikut ini (Gambar 4) merupakan luas area spektrum absorbansi *dye* antosianin.



Gambar 4. Luas Area Spektrum Absorbansi *Dye* Antosianin

Luas area spektrum absorbansi *dye* antosianin ini diperoleh dari data spektrum absorbansi yang telah dinormalisasi. Data yang telah dinormalisasi dapat digunakan untuk menentukan luasan dibawah kurva dan membandingkannya. Data yang diperoleh menunjukan ekstrak bahan alam *dye* antosianin memiliki luasan yang beragam. Ekstrak *dye* antosianin seperti buah naga memiliki luasan yang relatif lebar yaitu 161.153 a.u sedangkan *dye* antosianin lainnya seperti kulit ketimus, kulit buah naga, stroberi dan buni memiliki luasan yang relatif lebih rendah yaitu (133.315, 123.617, 110.898 dan 105.158) a.u

Secara umum seluruh *dye* antosianin (Tabel 3) berpotensi sebagai *dye* pada sistem DSSC. Hal tersebut dapat ditinjau dari spektrum absorbansi dan gelombang optimum yang dihasilkan. Seluruh *dye* antosianin yang digunakan dalam penelitian ini mampu menyerap warna hijau secara optimum pada cahaya tampak. Sedangkan luas area serapan yang dihasilkanpun relatif beragam yaitu lebih dari 105 satuan luas. Namun terdapat *dye* antosianin yang memiliki nilai serapan dan luas area lebih tinggi yaitu *dye* buah buni dan *dye* buah ketimus. Oleh karena itu keduanya dapat dijadikan sebagai d*ye* dalam dalam fabrikasi DSSC sehingga dapat memaksimalkan kinerja dan efisiensi yang dihasilkan.

KESIMPULAN

Bedasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat ditarik kesimpulan bahwa seluruh *dye* antosianin yang digunakan berpotensi sebagai *dye* dalam fabrikasi sel surya tersensitisasi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis ucapkan kepada direktorat ristekdikti yang telah mendanai penelitian ini. Laboratorium fisika dasar dan kimia dasar fakultas MIPA, Universitas Matara. Serta kepada semua pihak yang telah mendukung terlaksanannya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Mustikasari D, Supriatna A, Suryana R. 2013. Karakteristik Lapisan TiO_2 Metode *Spray* dalam *Dye-Sensitized Solar Cell*.*Jurnal Teori dan Aplikasi Fisika.* 6 (1): 105-111

[2] Ekasari V, Gatut Y. 2013. Fabrikasi DSSC dengan *Dye* Jahe Merah (Zingiber Officianate Linn Var. Rubrum) Variasi Larutan TiO2 Nanopartikel Berfase Anatase dengan Teknik Pelapisan Spin Coating.*Jurnal Sains dan Seni POMITS.* 2 (1): 15-20

[3] Sunaryo, Subodro R. 2013. Ekstraksi Pewarna Bahan Antosianin Dye-Sensitized Solar Celi. *POLITEKNOSAINS.* 10 (2): 74-87

[4] Saehana S, Yuliza E, Arifin P, Khairurrijal, Abdullah M. 2013. Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) from Black Rice and its Performance Improvement by Depositing Interconnection Copper (Copper Bridge into the Space between TiO2 Nanoparticles. *Marterials Science Forum.* 737 : 43-53

[5] Yuliza E, Saehana S, Rahman D.Y, Rosi M, Khairurrijal, Abdullah M. 2013. Enhancement Perpormance of Dye-Sensitized Solar Cell from Black Rice as Dye and Black Ink as Coanter Electrode with Inserting Copper on the Space between TiO2 Particels by Using Electroplating Method. *Material Science Forum.* 737 : 85-92

[6] Hao S. Wu J,Huang Y, Lin J. 2006. Natural dyes as photosensitizer for dye-sensitized solar cell. *Journal Solar Cell an Solar Energy Material.* 8: 209-214

[7] Nugrahawati D. 2012. Fabrikasi Dye-Sensitized Solar Cell Menggunakan Mawar Merah (*Rosa Damascena Mill*) sebagai Pewarna Alami Berbasis Antosianin. *Skripsi.*Universitas Surakarta.

[8] Smestad, G.P dan Gratzel. M. 1998. *Demonstrating Electron Transfer And Nanotechnology*. A Natural Dye Sensitized Nanocrytalline Energy Converter. J.Chem Educ: 752-756.

[9] Callister dkk. 2009. Material Science And Enginnering, An Introduction 7e. New York

[10] Huda N. 2001. Pemeriksaan kinerja Spektrofotometer UV-Vis. GBC 911A Menggunakan Pewarna Tartrazine CL 19140. *Sigma Epsilon*: 15-20

SNK02-02

PEMANFAATAN KITOSAN DARI CANGKANG KEONG MAS (*Pomacea canaliculata*) SEBAGAI PENGAWET IKAN CAKALANG (*Katsuwonus pelamis*)

CHITOSAN UTILIZATION FROM SNAIL SHELL (*Pomacea canaliculata*) AS A CAKALANG FISH PRESERVATIVE (*Katsuwonus pelamis*)

Nururrahmah*, Sri Rahayu Akir

Universitas Cokroaminoto Palopo, Jl. Latamacelling No.9 Kota Palopo – Sulawesi Selatan, 91913

email: rahmahuncp@yahoo.co.id

ABSTRAK

Keong mas adalah sejenis siput air tawar dan merupakan salah satu masalah utama dan sering dijumpai di sawah dan danau. Pemanfaatan cangkang keong mas masih belum optimal dan terbatas sebagai bahan kerajinan. Tujuan penelitian ini adalah untuk memanfaatkan cangkang keong mas sebagai pengawet alami untuk bahan makanan seperti ikan. Ikan cakalang adalah bahan makanan yang banyak mengandung protein tinggi dan merupakan salah satu komoditi ekspor dalam bentuk segar, beku, maupun olahan. Ikan cakalang termasuk jenis ikan dengan kandungan air yang cukup tinggi dalam tubuhnya sehingga menjadi media yang baik untuk pertumbuhan bakteri pembusuk oleh karena itu dibutuhkan metode yang dapat digunakan untuk mempertahankan mutu kesegaran ikan. Penelitian ini menggunakan kitosan 2% selama 1, 3, 6, dan 9 jam sebagai bahan pengawet. Mutu kesegaran ikan diuji dengan metode Total Volatile Base (TVB), uji organoleptik, dan kontrol AAs (menggunakan larutan Asam Asetat 2%). Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan kitosan 2% sebagai bahan pengawet dapat mempertahankan kesegaran ikan cakalang selama 3 jam. Untuk perendaman dengan waktu 6 dan 9 jam termasuk dalam ambang batas ikan yang layak dikonsumsi.

Kata Kunci: kitosan, ikan cakalang, TVB, pengawet alami

ABSTRACT

Gold snails, a type of freshwater snails, remain one of the major problems on the fields and in the lakes. The utilization of snail shell has not been optimal and it has limited only as crafting materials. This research aims to explore the utilization of snail shell as a food natural preservative such as fish preservation. Cakalang fish contains high protein and primarily traded in the form of fresh, frozen, and processed materials. Its high water content-body may turn into a good medium for the growth of spoilage bacteria thus naturally preserve the fish becomes prominent. In this research we used Chitosan 2% immersion for 1, 3, 6, and 9 hours as preservative agent. The quality of fish freshness was tested using Total Volatile Base technique (TVB), organoleptic test and AAS (using a solution of Acetic Acid 2%). The results showed that the utilization of 2% chitosan as preservative agent can maintain the freshness of cakalang fish for 3 hours. Furthermore, the fish remains consumable after 6 and 9 hours of soaking.

Keywods: chitosan, cakalang fish, TVB, natural preservative

PENDAHULUAN

Salah satu produk pangan yang banyak ditemukan diperairan Sulawesi adalah ikan, salah satunya adalah ikan cakalang (*Katsuwonus pelamis*). Ikan cakalang adalah salah satu jenis ikan laut yang mempunyai nilai ekonomis penting dan mempunyai prospek yang bagus dan merupakan komoditi ekspor. Pengolahan ikan cakalang untuk komoditi ekspor dalam bentuk ikan segar, beku, maupun olahan. Jenis ikan ini dapat diolah menjadi berbagai macam bentuk makanan olahan, seperti abon ikan cakalang, ikan kaleng, ikan kayu, ikan asap, cakalang fufu, dan lain-lain.

Jenis makanan yang dijadikan komoditi ekspor ditentukan oleh kualitasnya. Oleh karena itu penanganan ikan cakalang segar merupakan salah satu bagian penting dari industri perikanan. Baik buruknya penanganan ikan segar akan mempengaruhi mutu ikan sebagai bahan makanan atau sebagai bahan mentah untuk proses pengolahan lebih lanjut. Ikan cakalang adalah salah satu jenis ikan yang memiliki kandungan air yang cukup tinggi. Hal ini menyebabkan tubuh ikan cakalang merupakan media yang sangat baik bagi perkembangan kehidupan bakteri pembusuk atau mikroorganisme lainnya sehingga mempercepat terjadinya proses pembusukan (Yuliana, 2012).

Kondisi ikan cakalang yang busuk sangat merugikan masyarakat, baik dari sisi nelayan maupun konsumen karena ikan tidak dapat dimanfaatkan lagi dan bahkan harus dibuang. Kondisi ini lebih menjadi lebih parah saat musim produksi ikan melimpah. Oleh karena itu dibutuhkan suatu usaha untuk mempertahankan kesegaran ikan cakalang, baik dalam bentuk ikan segar, beku, maupun olahan. Pengawetan ikan dapat dilakukan dengan cara perendaman menggunakan es, penggaraman, pengeringan, dan penggunaan bahan kimia. Pemilihan pengawet juga perlu mendapat perhatian karena berkaitan langsung dengan kualitas dan nilai gizi dari ikan cakalang. Formalin adalah salah satu bahan pengawet yang sering digunakan karena bahannya mudah didapat dan mampu mempertahankan ikan dari busuk dalam jangka waktu lama namun sangat berbahaya bagi kesehatan.

Melihat hal tersebut, penelitian mengenai bahan pengawet alami yang lebih aman dan tidak membahayakan kesehatan, masih perlu untuk terus dilakukan. Salah satu senyawa alami yang berpotensi untuk digunakan sebagai bahan pengawet alami adalah kitosan yang berasal dari cangkang keong mas. Secara tidak langsung keong mas akan banyak menghasilkan limbah yang dibuang begitu saja dan merupakan hama pada tanaman padi-padian dan tidak dimanfaatkan, dengan demikian limbah kulit keong mas sebagai sumber kitosan pun menjadi melimpah dan mudah didapatkan. Berdasarkan latar belakang tersebut, maka tujuan penelitian ini dilakukan adalah untuk mengetahui mutu ikan cakalang dan berapa lama keawetan ikan cakalang dapat dipertahankan dengan

menggunakan larutan kitosan dari cangkang keong mas pada konsentrasi 2%. Mutu ikan cakalang dapat dilihat dari hasil pengujian organoleptik oleh responden terlatih dan pengujian *Total Volatile Base* (TVB).

METODE PENELITIAN

Penelitian ini adalah penelitian eksperimen dengan membuat bahan pengawet alami kitosan dari cangkang keong mas. Kitosan tersebut digunakan untuk mempertahankan kesegaran ikan cakalang dengan memberikan perlakuan perendaman ikan cakalang menggunakan kitosan dengan konsentrasi 2% selama 1, 3, 6, dan 9 jam.

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah ikan cakalang, serbuk kitosan, asam asetat 2%, NaOH, HCl, TCA (asam trikloro asetat), H_3BO_3, K_2CO_3, HCl, tisu, tali rafia, vaselin, kertas saring biasa, dan aquades.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah pisau, peralatan gelas (kaca), ember, mortar, neraca analitik, pH meter dan pH universal, kompor listrik, baskom, magnetic stirer, homogenizer, mixer, corong plastik, blender, perangkat titrasi, pipet volume, cawan conway, cawan penguap, batang pengaduk, thermometer, dan inkubator.

Prosedur

Tahap Persiapan

Sampel ikan cakalang sebanyak 12 ekor yang diperoleh dari Pasar Modern Kabupaten Barru dibawa ke laboratorium dan dicuci bersih. Selain itu, mengumpulkan keong mas yang diambil dari persawahan kemudian dibersihkan dan dipisahkan dari dagingnya, dicuci dan dikeringkan.

Tahap Preparasi

Tahap preparasi dimulai dengan memanaskan cangkang keong mas kering kedalam oven suhu 40°C selama 3 jam. Selanjutnya melakukan proses deproteinasi pada suhu 60-75°C, dengan menggunakan larutan NaOH 1 M perbandingan serbuk cangkang keong mas dengan NaOH sebanyak 1:10 (gr serbuk / mL NaOH) sambil mengaduk selama 120 menit. Kemudian menyaring larutan dan endapan yang diperoleh dicuci dengan menggunakan aquades sampai pH netral. Melakukan proses demineralisasi pada suhu 25-30°C dengan menggunakan larutan HCl 2 M perbandingan sampel dengan larutan HCl = 1 : 10 (gr serbuk / mL HCl) sambil mengaduk selama 120 menit. Menyaring larutan dan endapan yang

diperoleh dicuci dengan menggunakan aquades sampai pH netral. Hasil dari proses ini disebut kitin. Memasukkan kitin kedalam larutan NaOH 50% dengan perbandingan 1 : 10 (gr serbuk / ml NaOH) pada suhu 90-100°C sambil mengaduk selama 60 menit pada proses deasetilasi. Menyaring hasil yang berupa slurry, kemudian mencuci dengan aquades sampai pH netral lalu mengeringkan dalam oven suhu 60°C selama 4 jam. Hasil yang diperoleh disebut kitosan.

Tahap Pengujian

Melarutkan serbuk kitosan dari cangkang keong mas dengan asam asetat 2%. Setelah larut, mengisi wadah dengan ikan cakalang kemudian merendam dengan larutan kitosan 2% lalu didiamkan pada suhu ruangan dengan variasi waktu penyimpanan 1, 3, 6, dan 9 jam. Parameter pengamatan menggunakan dua pengujian yaitu uji organoleptik dan uji TVB *(Total Volatile Base).* Parameter pengamatan dengan metode uji organoleptik dilihat dari kenampakan mata ikan, insang, bau dan konsistensi/tekstur. Pengujian selanjutnya yaitu TVB (*Total Volatile Base*) untuk menentukan kesegaran ikan yang didasarkan pada akumulasi senyawa-senyawa basa seperti amoniak, trimetialamin, dan senyawa volatil lainnya yang menguap. Standar pengujian dilakukan berdasarkan SNI-27255 (2009) dengan mengambil sampel ikan cakalang yang telah dihaluskan dan ditimbang sebanyak 25 gr. Memasukkan sampel ikan cakalang ke dalam blender dan menambahkan 35 mL larutan TCA 7% dan dihaluskan kembali selama 1 menit. Selanjutnya sampel disaring dan mengambil 1 mL memasukkan kedalam innert chamber cawan conway. Selanjutnya menutup cawan, lalu menambahkan 1 mL larutan K_2CO_3 pada bagian luar. Kemudian menginkubasi sampel pada suhu 35ºC selama 2 jam. Selanjutnya menitrasi dengan larutan HCl 0,02 N sampai berwarna merah muda seperti pada blanko.

Tahap Analisa Data

Untuk mengetahui mutu kesegaran ikan dilakukan dengan menentukan uji TVB (*Total Volatile Base)* berdasarkan SNI-014495 (1998):

$$\text{TVB} = \frac{(\text{V.sampel X 100})\text{X N HCl X 14,007}}{\text{B.sampel}}$$

Keterangan:

TVB = *Total Volatile Base* (mg N/100g)

V. sampel = Volume titrasi sampel ikan (Ml)

B. sampel = Berat Sampel (gr)

14,007 = Nomor atom Nitrogen

(Sumber: Waryani, dkk., 2014)

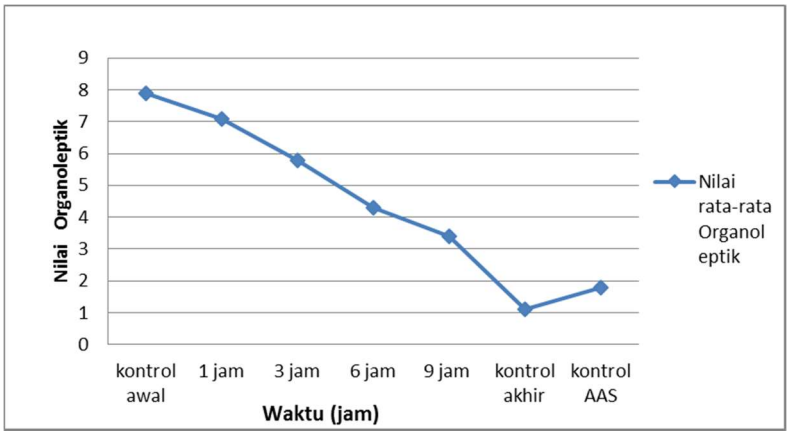
HASIL DAN PEMBAHASAN

Cangkang keong mas diproses menjadi kitosan melalui tahap deproteinasi menggunakan NaOH dan demineralisasi dengan menggunakan larutan asam kuat (HCl) menghasilkan kitin. Kitin kemudian diubah menjadi kitosan melalui proses deasetilasi menggunakan larutan basa kuat (NaOH 50%). Kitosan yang diperoleh selanjutnya diaplikasikan pada ikan cakalang dengan cara merendam selama 1, 3, 6, dan 9 jam. Metode pengujian organoleptik dilakukan dengan *scoring test* menggunakan skala 1-9 sesuai dengan SNI 27255 (2009). Hasil pengujian organoleptik dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Nilai Rata-rata Uji Organoleptik

Kode ikan cakalang	Spesifikasi				Nilai Rata-rata	Kategori
	Mata	Insang	Bau	Tekstur		
Kontrol awal	7,7	8,0	8,0	8,0	7,9	Segar
1	7,2	7,2	7,0	7,2	7,1	Segar
3	5,7	5,7	5,5	6,2	5,8	Agak segar
6	4,7	4,7	3,7	4,5	4,3	Tidak segar
9	3,0	3,2	3,2	3,5	3,4	Tidak segar
Kontrol akhir	1,2	1,5	1,0	1,0	1,1	Tidak segar
Kontrol AAS	2,2	2,0	1,7	1,5	1,8	Tidak segar

Hubungan antara waktu perendaman ikan cakalang dengan nilai organoleptik untuk melihat mutu kesegaran ikan dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Grafik hubungan antara waktu perendaman dengan nilai organoleptik

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa secara umum daya terima responden terhadap mutu ikan cakalang setelah diberi perlakuan perendaman dengan menggunakan

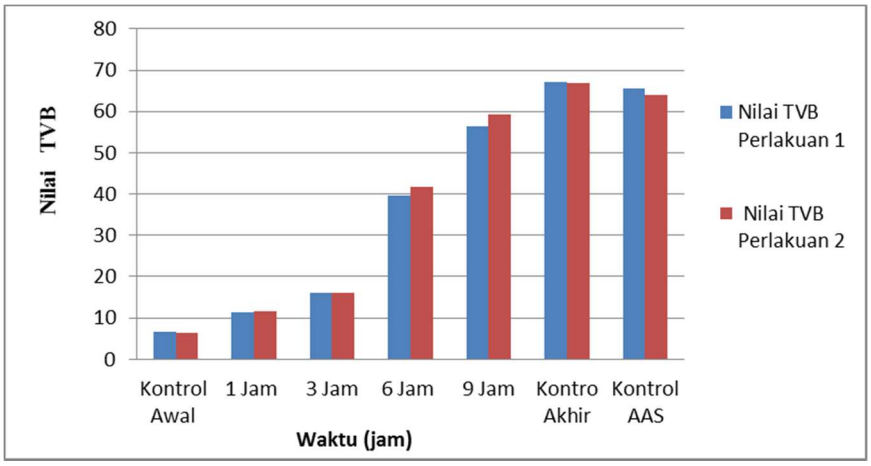
kitosan 2% terus mengalami penurunan kualitas. Namun dengan penggunaan larutan kitosan sebagai bahan pengawet kesegaran ikan cakalang dapat dipertahankan hingga 9 (sembilan) jam pada ambang batas ikan yang dapat dimakan. Karakteristik mutu yang dinilai adalah kenampakan mata, insang, bau atau aroma, serta konsistensi/tekstur ikan.

Pengujian mutu kesegaran ikan cakalang dilakukan dengan menggunakan metode *Total Volatile Base* (TVB). Uji TVB diterapkan pada produk ikan basah, ikan kering, dan ikan asap, tetapi sedikit diterapkan pada ikan beku (Waryani dkk, 2014). Pengujian bertujuan untuk mengetahui akumulasi senyawa-senyawa basa seperti amoniak, trimetilamin, dan senyawa volatil lainnya yang menguap. Hasil pengujian TVB dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Nilai Rata-rata Kadar TVB Ikan Cakalang dengan konsentrasi 2 %

No.	Kode Contoh	Kadar TVB (mg/100gr bahan)		Rata-rata
		Ulangan 1	Ulangan 2	
1	Kontrol awal	6,51	6,44	6,48
2	1 jam	11,35	11,73	11,54
3	3 jam	16,05	16,05	16,05
4	6 jam	39,06	41,83	40,72
5	9 jam	56,52	59,17	57,85
6	Kontrol akhir (9 jam)	67,23	66,93	67,08
7	Kontrol AAS (9 jam)	65,49	63,91	64,70

Hubungan antara waktu perendaman ikan cakalang dengan nilai TVB untuk melihat mutu kesegaran ikan dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Grafik hubungan antara waktu perendaman dengan nilai TVB

Hasil pengujian menunjukkan peningkatan nilai TVB dengan bertambahnya waktu perendaman. Nilai rata-rata TVB yang dihasilkan pada kontrol awal 6,48 mg N/100 g dan perendaman selama 1 jam nilai TVB sebesar 11,54 mg N/100 g. Berdasarkan SNI-014495 (2000) ikan tersebut masuk dalam kategori sangat segar. Ikan dengan perendaman 3 jam nilai TVB 16,05 mg N/100 g menunjukkan ikan dalam keadaan segar. Ikan perendaman 6 dan 9 jam yaitu 40,72 mg N/100 g dan 57,85 mg N/100 g termasuk ambang batas dapat dimakan. Sedangkan kontrol akhir dan kontrol AAS (asam asetat) yaitu 67,08 mg N/100 g dan 64,70 mg N/100 g termasuk ikan dalam keadaan busuk. Nilai TVB yang semakin meningkat seiring bertambanya waktu perendaman disebabkan oleh terbentuknya amoniak dan senyawa basa lainnya yang mengandung nitrogen. Senyawa-senyawa inilah yang menyebabkan ikan cakalang membusuk.

Penanganan ikan yang baik harus memperhatikan suhu ikan, karena kenaikan suhu dapat meningkatkan pertumbuhan bakteri dan kadar TVB pada ikan yang merupakan faktor penunjang kesegaran ikan. Semakin tinggi suhu yang digunakan dalam penanganan, kecenderungan pertumbuhan bakteri dan peningkatan nilai TVB akan semakin cepat begitupula sebaliknya. Suhu memiliki hubungan yang sangat kuat dengan organoleptik, jika suhu meningkat nilai organoleptik semakin menurun dan dapat mempercepat proses pembusukan. Menaikkan suhu pada umumnya dapat mempercepat pembusukan dan pada suhu tinggi proses kemunduran mutu tidak dapat dihambat.

KESIMPULAN

1. Perlakukan terbaik untuk pengawetan ikan cakalang adalah pada konsentrasi 2% dapat mempertahankan mutu ikan cakalang segar selama 3 jam.
2. Perendaman 6 dan 9 jam pada konsentrasi 2% sudah tergolong ambang batas ikan yang layak dikonsumsi.
3. Mutu ikan cakalang berdasarkan uji organoleptik: perendaman pada 1 dan 3 jam serta kontrol awal termasuk kategori segar; perendaman pada 6 dan 9 jam, kontrol akhir dan kontrol AAS termasuk kategori tidak segar.
4. Mutu ikan cakalang berdasarkan uji TVB (*Total Volatile Base*): perendaman pada 1 dan 3 jam serta kontrol awal termasuk kategori sangat segar; perendaman pada 6 dan 9 jam termasuk kategori ambang batas ikan layak konsumsi; kontrol akhir dan kontrol AAS termasuk kategori busuk.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Kusumaningsih T., A. Masykur., Usman Arief. 2004. Pembuatan Kitosan dari Kitin Cangkang Bekicot (*Achatina fulica*). Jurnal Biofarmasi. Vol.2. hal. 64-68. ISSN: 1693-2242.

[2] Rusli, Arham. 2016. Formulasi Edible Film Antibakteri dan Aplikasinya pada Fillet Tuna. Disertasi Pascasarjana Universitas Hasanuddin. Makassar.

[3] Standar Nasional Indonesia. 1998. SNI-014495. Nilai Pengujian TVB (Total Volatile Base) Ikan Air Tawar. Badan Standarisasi Nasional, Jakarta.

[4] Standar Nasional Indonesia. 2000. SNI-014495. Nilai Pengujian TVB (Total Volatile Base) Ikan Air Asin. Badan Standarisasi Nasional, Jakarta.

[5] Standar Nasional Indonesia. 2009. SNI-27255. Nilai Pengujian Organoleptik. Badan Standarisasi Nasional, Jakarta.

[6] Waryani, S. W. Rika Silvia, dan Farida. H. 2014. Pemanfaatan Kitosan dari Cangkang Bekicot (*Achatina fulica*) sebagai Pengawet Ikan Kembung (*Rastrelliger sp*) dan Ikan Lele (*Clarias batrachus*). Jurnal Teknik Kimia USU. Vol.3 No.4.

[7] Yuliana, Ernik. 2012. Sikap Pengolah dalam Menentukan Produk Ikan Asin. *Jurnal PHPI*. Vol.15 No.1. Universitas Terbuka. Jakarta.

[8] Zahiruddin, W. Anna C. E. Ira W. 2004. Pemanfaatan Karagenan dan Kitosan dalam Pembuatan Bakso Ikan Kurisi (*Nemipterus nematophorus*) pada Penyimpanan Suhu Dingin dan Beku. Buletin Teknologi Hasil Perikanan. Vol. XI No.1.

SNK02-03

EFEK PENAMBAHAN ALUMINA PADA KARAKTERISTIK MIKROSTRUKTUR DAN FISIS CORDIERITE DARI SILIKA AMORPH SEKAM PADI

EFFECT OF ALUMINA ADDITION ON THE MICROSRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF CORDIERITE FROM AMORPHOUS RICE HUSK SILICA

Simon Sembiring[1]*, Agus Riyanto[1], Wasinton Simanjuntak[2], Rudy Situmeang[2]

Kerista Sebayang[3]

[1]Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Lampung,

Jl. Prof. Soemantri Brojonegoro No.1 Bandar Lampung, 35145, Indonesia

[2]Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Lampung,

JL. Prof. Soemantri Brojonegoro, No 1 Bandar Lampung, 35145, Indonesia

[3]Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of North Sumatera,

Jl. Bioteknologi No.1, Kampus Padang Bulan, Medan 20155, Indonesia

**Corresponding author: simonsembiring2@gmail.com*

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk menyelidiki pengaruh penambahan alumina terhadap karakteristik mikrostruktur dan fisis cordierite yang dipersiapkan dari bubuk silika sekam padi, alumina dan periclase. Sampel yang diperoleh disintering pada suhu 1230 °C dengan penambahan alumina, 0, 5, 10, 15 dan 20 %, selanjutnya struktur dikarakterisasi menggunakan XRD dan SEM. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa secara significant dengan penambahan alumina cordierite mengalami dekomposisi menjadi alumina, spinel, cristobalit dan periclase, dan cordierite praktis tidak terdeteksi dengan penambahan alumina dari 10 ke 20 %, sementara alumina, spinel dan cristobalit sebagai phase yang dominan. Formasi alumina dan spinel diikuti dengan peningkatan densitas, porositas dan konduktivitas termal, sementara konduktivitas listrik kebalikannya.

Kata Kunci: Cordierite, sekam padi alumina, struktur, listrik

Abstract

This study aims to investigate the effect of alumina addition on the microstructure and physical characteristics of cordierite prepared from rice husk silica, Al_2O_3, and MgO powders. The samples without and with alumina addition of 5, 10, 15 and 20% were prepared and subjected to sintering temperature of 1230 °C and the structures were characterised using X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained indicated the significant role of alumina addition on the phase decomposition of cordierite into alumina, spinel, crystoballite and periclase, in which at alumina addition of 10-20% the cordierite is practically disappeared, while alumina, spinel and crystoballite emerged as dominant phases. Formation of alumina and spinel was followed by increase in density, porosity, and thermal conductivity, while for electrical conductivity the opposite was true.

Keywords: Cordierite, rice husk, alumina, structure, electrical

INTRODUCTION

Related to raw materials for preparation of ceramics, rice husk is a very attractive source of reactive silica, primarily since this agriculture residue is abundantly high silica content, which makes this agroindustrial residu as an excellent source of high-grade amorphous silica. In addition, many researchers [1,2] have shown that rice husk silica can be produced by simple acid-leaching process of the husk. This kind of silica has been shown to be a good material for the synthesis many types of materials such as pure silicon, silica nitride, [3], and silicon carbide [4]. In our previous investigations, reactive silica from rice husk was obtained by simple acid leaching, and the silica has been used to produce several ceramics materials include, aluminosilicates [5], mullite [6] and cordierite [7]. Cordierite ($2MgO.3Al_2O_3.5SiO_2$) is a material having a low thermal expansion coeficient and dielectric constant, high thermal and mechanical stability. These characteristics make its an interesting candidate for many industrial application, such as refractory products, microelectronics, and thermal shock-resistance [8], catalyst carriers for exhaust gas purification, heat exchanger for gas turbine engines [9], electrical and thermal insulation [10].

There are many routes to prepare cordierite ceramics, the most popular way still solid-state reaction. At temperatures of 1200-1400 °C, a reaction occurs between MgO, Al_2O_3 and SiO_2 to form cordierite, which is stoichiometrically mixed, but a significant amount of silica was still present in the finalised product [11]. In previous studies [8], solid-state reaction was applied to synthesize cordierite from Al_2O_3, MgO, and rice husk silica. The results obtained indicate that crystallization of μ-cordierite occurred at temperature of 1050 °C, and transformed into α-cordierite at temperatures in the range of 1050 to 1350 °C. It was also reported that thermal expansion of cordierite is 2.2 x 10^{-6}/ºC [12], while the others reported the value of around 3.3 x 10^{-6}/ºC [7], 1- 4 x 10^{-6}/ºC [13], and 0.8-2 x10^{-6}/ºC [14].

To take advantage of its availability and excellent properties, this present study is aimed to evaluate the potential of rice husk silica for production of cordierite, with the specific purpose to study the effect of Al_2O_3 (alumina) additions on the microstructure and physical properties of the cordierite produced.

EXPERIMENTAL METHODS

Materials

Raw husk used as a source of silica was from local rice milling industry in Bandar Lampung Province, Indonesia. The chemicals, Al_2O_3, MgO powders, KOH, HCl, and absolute alcohol (C_2H_5OH) were purchased from Merck (kGaA, Damstadt, Germany).

Procedures

Preparation of silica powder from rice husk

Rice husk silica was obtained using alkali extraction method following the procedure reported in previous study [6]. 50 g dried husk was mixed with 500 ml of 5% KOH solution, folowed by boiling of the mixture for 30 minutes in a beaker glass. The mixture was allowed to cool to room temperature and left for 24 hours, followed by filtration using Millipore filter to separate the silica sol from the residual husk. The sol was acidified by dropwise addition of 5% HCl solution until conversion of the sol into gel was completed. The gel was oven dried at 110 ºC for eight hours and then ground into powder.

Preparation of cordierite-alumina

Preparation of cordierite was carried out by mixing raw materials with the composition of MgO: Al_2O_3:SiO_2 of 2:2:5 by mass, in accordance with the composition of cordierite as reported in previous studies [7]. The raw materials were mixed with alcohol under magnetic stirring for 6 hours. Then, the mixture was filterred and the solid was oven dried at 110 ºC for eight hours to remove the adsorbed alcohol. The solid was ground into powder by mortar and sieved to obtain the powder with the size of 200 meshes. After that, alumina was added to the cordierite powder in different content (5, 10, 15 and 20 % by mass). The powder was pressed in a metal die with the pressure of 2 x 10^4 N/m^2 to produce cylindrical pellet and the pellets were sintered at temperature of 1230 ºC, using temperature programmed with a heating rate of 3 ºC /min and holding time of 4 hours at peak temperatures.

Characterisation

The examination of porosity and density was done according to Archimedes method [15]. The structure analysis was carried out using an automated Shimadzu XD-610 X-ray diffractometer and microstructural analysis was conducted with SEM Philips-XL. The electrical conductivity was measured using the LCR programmable automatic, and thermal conductivity of the samples was measured by laser flash analyzer (Type, TC-7000H).

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1a displayed the XRD patterns of the samples without alumina addition sintered at different sintering temperatures and Fig 1b shows the XRD patterns of the samples at sintering temperature of 1230ºC with different alumina addition.

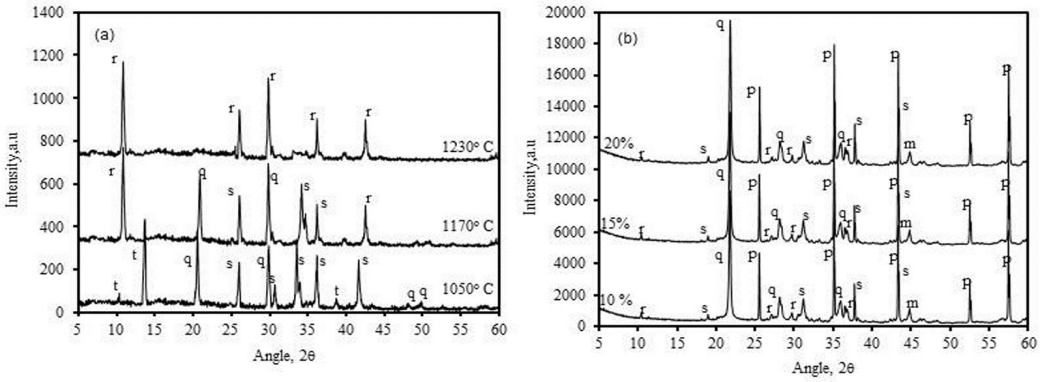


Figure. 1. The x-ray diffraction patterns of the samples, (a) different temperatures of sintering, (b) different alumina content relative to cordierite.p= alumina, q= cristobalite, r= α-cordierite, s= spinel, m= periclase, t= μ-cordierite

The phases identified with the PDF diffraction lines using search-match method [16], clearly show the presence of alumina (PDF-46-1212), α-cordierite (PDF-13-0294), μ-cordierite (PDF-14-0249), spinel (PDF-21-11520), cristobalite (PDF-39-1425), and periclase (PDF-45-0946. At 1050ºC (Fig 1a) several phases with a noticeable amount of μ-cordierite, spinel and cristobalite are clearly detected while α-cordierite is practically undetected. At 1170°C, the μ-cordierite was changed into α-cordierite, and followed by the formation spinel and cristobalite phases (Fig. 1a). Further increase of sintering temperature to 1230 ºC caused the spinel and cristobalite phases disappeared almost completely, leading to formation of α-cordierite. This finding is in agreement with the result of previous study [17], in which it was suggested that the formation of α-cordierite is most likely as a result of inter-diffusion between cristobalite and spinel.

Fig 1b shows the XRD patterns of each samples after alumina addition at sintering temperature of 1230ºC and Fig 2 presents the high peak intensity of each phases. As shown in Figs 1 and 2, cordierite drastically decrease, while crystobalite and alumina increase as alumina was added from 0 to 10 %. From 10 to 20 % alumina addition (Fig. 1b and Fig 2), the α-cordierite slightly decreased and followed by the formation alumina and cristobalite, while spinel and periclase increase. A further decrease in the α-cordierite phase following the increases in alumina content reflects the more intensive augmentation of periclase phase formation as well as spinel.

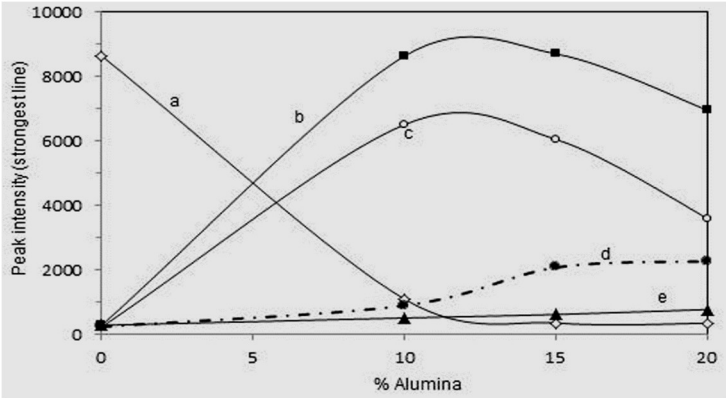


Figure. 2. The variation of XRD strongest peak of the samples depending on the alumina content (a) cordierite, (b) crystobalite, (c) alumina, (d) spinel and (e) periclase

The surface morphologies of the sintered samples at temperature 1230°C with different alumina contents were characterized using SEM. The results show quite significant effect of alumina addition on the surface morphology, most likely a result of crystallisation. The micrographs presented in Fig. 3(a-d) present significant effect of alumina on the size and distribution of the particles on the surface.

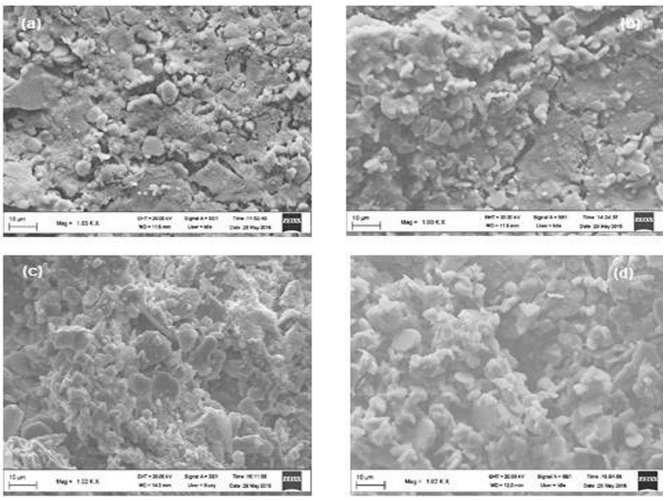


Figure. 3. The scanning electron microscopy (SEM) images of the samples sintered at 1230 ºC with different alumina content (a) 0 % (b) 10%., (c) 15 %., and (d) 20 %.

As displayed by the images in Fig. 3(a-b), the surfaces morphologies of the samples are marked by the existence of particles with different grain sizes and distributions. The microstructure of the sintered sample with 0 % alumina (Fig. 3a) shows large grains without grain boundaries, while for the samples with 10 and 15% alumina addition, grain boundaries were evidently observed (Fig. 3b-c). In addition, it is obvious that the large grains in the sintered sample with 0 % alumina is most likely composed of α-cordierite. This is

supported by the result of XRD analysis for the sample sintered at 1230ºC presented in Fig. 1a, in which α-cordierite was detected. The surface of samples sintered samples with higher alumina content (10 - 15%) as presented in Fig. 3 (b-c) is dominated by some fine grains of cristobalite, alumina, spinel and periclase and covered some large grains of α-cordierite. Both samples are marked by initiated coalescence of spinel as a result of α-cordierite crystallization. This feature suggests that with 10 and 15 % alumina addition, α-cordierite phase continue to change, leading to the formation of spinel, alumina, cristobalite and periclase. This change is supported by the result of XRD analysis for the sintered samples with 10-15% alumina (Fig 1b), in which small α-cordierite was detected. The formation of spinel, alumina, cristobalite and periclase can be seen more clearly by inspecting the SEM micrographs of the sintered sample with 20% alumina content (Fig. 3d), which display intensified agglomeration on the entire surface as the alumina increased.

The physical properties of the sintered samples at different alumina addition are shown in Fig. 4a-b and Fig 5a-.b.

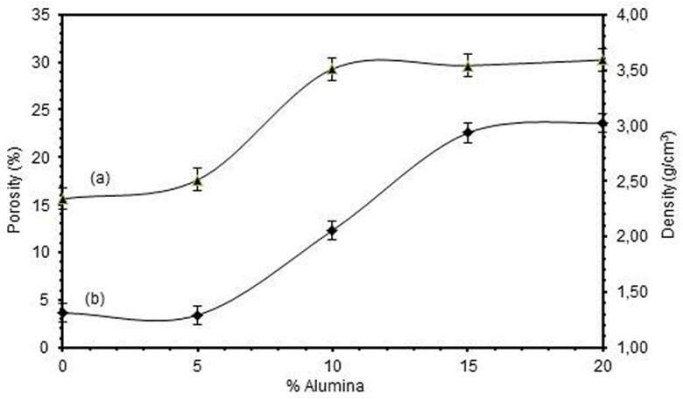


Figure.4. Density (a) and Porosity (b) as a function of alumina content relative to cordierite

Fig. 4a-b shows the changes in density and porosity of the samples as a function of alumina content. As can be observed, the density and porosity of the sintered sample at 1230ºC with 0 % alumina (Fig 4a-b) increase slowly as alumina content increase up to 5 % alumina, and beyond this content of alumina, sharp increase were observed up to 20 % alumina. As shown in Fig 4a, the densities of the samples increase from 2.34 to 2.51 g/cm^3 as the alumina content increased from 0 to 5 %, and increased sharply and reached the value of 3.59 g/cm^3 at the alumina content of 20 %. The slow increase of the density with increasing alumina content up to 5 % was attributed to the small increased of the amount of spinel, cristobalite, alumina phases, followed by sharp increase with increasing alumina content up to 15 %. The change in density was most likely due to conversion of cordierite into spinel, cristoballite, alumina and periclase at 20 % alumina, as displayed by the XRD

results presented in Fig 1b and Fig 2. These results are in accordance with the results of others [18,19,20], in which it was reported that the density of spinel, critobalite, alumina and periclase phases is higher than that of cordierite. In those previous studies, it was reported that the density of spinel, cristobalite alumina and periclase are 3.58, 2.6, 3.97, and 3.58 g/cm^3 respectively, while for cordierite, the value is 2.3 g/cm^3 was reported.

The slow decrease of porosity (Fig 4b) with increasing alumina content up to 5 % was attributed to decrease formation of cordierite phase, leading to decreased porosity. Beyond this alumina content, density and porosity are increased shaply, probably indicating the domination of spinel, cristobalite alumina and periclase, larger particles distances and also larger pore in the samples as a result of higher alumina content applied, which is in accordance with the surface morphologies of the samples as seen in SEM results (Fig 3a-d). Moreover, the porosity was found to increase as the alumina content increased (Fig 4b), which is in agreement with the increase in the amount of spinel, and periclase (See Fig 1b and Fig 2).

Fig. 5a and 5b show the change in electrical conductivity and thermal conductivity of the samples as a function of alumina addition, respectively. As shown in Fig. 5a, the higher the alumina contents, the lower the electrical conductivity, which implies that the samples became resistance to electricity as a result of increased amount of spinel and periclase as supported by XRD results in Fig 1b and Fig 2. This profile demonstrates that the electrical conductivity of the samples can be controlled by controlling the formation of the spinel and alumina phases, which is very useful for adjusting the suitability of the material for specified applications, such as insulator and conducting element in electronic devices.

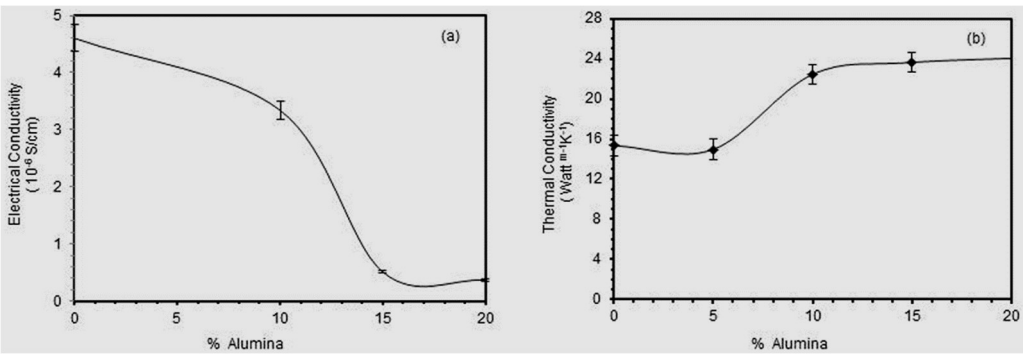


Figure. 5. (a) Electrical conductivity at 100 Hz, (b) Thermal conductivity as a function of alumina content relative to cordierite

Figure 5b shows the characteristics of thermal conductivity of the samples as a function of alumina content relative to cordierite. The result reveals the thermal conductivity increased

as the alumina content increased. The results show that the thermal conductivity of the samples increased slowly as the alumina content increase from 0 to 5% and increased sharply from 5 to 10 % and practically plat up to 20 % as shown in Fig 5b.

Table 1. Thermal and electrical conductity values of the materials

Material	Thermal Conductivity ($watt.m^{-1}K^{-1}$)		lelectrical Conductivity (Siemens/cm)	
Cordierite	18	[21]	$(0.3\text{-}1.4)x10^{-6}$	[20]
Alumina	27.2	[22]	$7.8\ x10^{-6}$	[24]
Spinel	1.2	[23]	$4.9\ x10^{-13}$	[25]
Periclace	42	[19]	$4.2x10^{-7}$	[26]
Silica/cristobalite	-		10^{-12}	[20]

It can be summarised that, as the alumina content increased, the thermal conductivity increased, most probably due to the decrease in the amount of cordierite, spinel and cristobalite, as supported in the XRD results in Fig 1b. It is also found that thermal conductivity of cordierite; spinel and cristobalite are smaller than those of alumina and periclace as shown in Table 1. In accordance with the above values reported by others, it is then clear that increased thermal conductivity of the samples investigated in this study is most likely associated with the increased amount of alumina and periclace, as confirmed by XRD results.

CONCLUSIONS

This study demonsrated the effet of alumina addition on the microstructure and physical properties of cordierite prepared from rice husk silica. The addition of alumina from 5 to 20 % revealed that the formation of cordierite was practically undetected, while alumina, spinel, cristobalite and periclace are dominant phases. Phase transformation was found to result in the change of the characatersitics of the samples, including increased density, porosity, thermal conductivity, are related to conversion of cordierite into alumina, spinel, cristobalite and periclace. It is also found that addition of alumina led to decreased electrical conductivity. Based on these characteristics, the samples are considered as insulator.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank and appreciate the Directorate General of Higher Education Republic of Indonesia (DIKTI) for research funding provided through the Competency Research Grant Batch II Program 2016, with contract number: 040/SP2H/LT/DRPM/II/2016 and 79/UN26/8/LPPM/2016.

REFFERENCES

[1] Daifullah, A.A.M., Awwad, N.S., and El-Reefy, S.A., 2004. Purification of phosphoric acid from ferric ion using modified rice husk, J. Chem. Eng. Proc. **43**, 193-201.

[2] Della, V.P., Kuhn, I., and Hotza, D., 2002. Rice husk ash an alternate source for active silica production, Mater. Lett. **57,** 818-821.

[3] Sun, L., and Gong, K., 2001. Silicon-based materials from rice husks and their applications. Ind. Eng. Chem. Res. **40**, 5861.

[4] Singh, S.K., Mohanty, B.C. and Basu, S., 2002. Synthesis of SiC from rice husk in a plasma reactor, Bull.Mater. Sci. **25**, **(**6), 561-563.

[5] Simanjuntak, W., Sembiring, S., Manurung, P., Situmeang, R and Low, I.M., 2013. Characteristics of aluminosilicates prepared from rice husk silica and aluminum metal, Ceram. Int. **39**, (8), 9369-9375.

[6] Sembiring, S., Simanjuntak, W., Manurung, P., Asmi, D and Low, I.M., 2014. Synthesis and characterisation of gel-derived mullite precursors from rice husk silica, Ceram. Int. **40**, (5), 7067-7072.

[7] Sembiring, S., Simanjuntak, W., Situmeang, R., Riyanto, A and Sebayang, K., 2016. Preparation of Refractory Cordieirite Using Amorphous Rice Husk Silica for Thermal Insulation Purposes Ceram. Int. **42,** (7), 8431-8437.

[8] Chowdhury, A., Mitra, S., Das, S., Sen, A., Samanta, G.K., Datta, P., 2007. Synthesis properties and application of cordierite ceramics, Part 1. Int.Ceram., **56**, 18-22

[9] Oliveira, F.A.C and Fernandez, J.C., (2002), Mechanical and thermal behavior of cordierite zirconia composites, Ceram. Int**. 28** 79-91.

[10] Evans, D.L., Fischer, G.R., Geiger, J.E., Martin, F.W., 1980. Thermal expansions and chemical modifications of cordierite, J. Am. Ceram. Soc. **63**, 629-634.

[11] Ghitulica, C., Andronescu, E., Nicola, O., Dicea, A and Birsan, M., 2007. “Preparation and characterization of cordierite powders,” J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 711–713.

[12] Kobayashi, Y., Sumi, K and Kato, E., (2000), Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives, Ceram. Int. **26** 739-743.

[13] Yamuna, A., Jhonson, R., Mayajan, Y.R and Lalithambika, M., 2004. Kaolin-Based cordierite for pollution control, J. Eur. Ceram. Soc. **24** 65-73.

[14] Kurama S and Kurama, H., 2008. The reaction kinetics of rice husk based cordierite ceramics, Ceram. Int. **34**, 269-272.

[15] Australian Standard, 1989. Refractories and refractory material physical test methods: The determination of density, porosity and water adsorption, 1-4, 1774.

[16] Powder Diffraction File (Type PDF-2), 1997. Diffraction Data for XRD Identification. International Centre for Diffraction data, PA USA.

[17] Naskar, M.K and Chatterjee, M., 2004. A novel process for the synthesis of cordierite ($Mg_2M_4Si_5O_{18}$) powder from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study, J. Eur. Ceram.Soc. **24**, (13) 3499-3508.

[18] Aluminium oxide (alumina) ceramics and properties- Marketch International Inc. 2002.

[19] Kinniburgh, C.G., 1976. Grain size dependence of fracture energy in MgO, J. Phys. C: Solid State Phys. **9**, 2692-2715.

[20] Charles, A.H., 2001. *Handbook of ceramic glasses and* diamonds, Mc Graw Hills, Company Inc, USA.

[21] Zhang, L., Ferreira, J.M.F., Olhero, S., Curtois, L., Zhang, T., Maire E and Ranhe, J.C., 2012. Modeling the mechanical properties of optimally processed cordierite-mullite-alumina ceramic foams by x-ray computed tomography and finite element analysis, Acta Materialia ,**60**, 4235-4246.

[22] Schneider, H., Osaka, K and Pask, J.A., 1994. Mullite and Mullite

Ceramics, , Wiley Chichester, 1-251

[23] Lee, M., 1990, Ionic conductivity measurement in $MgAl_2O_4$ spinel and solid state galvanic cell with $MgAl_2O_4$ electrolyte. Korea Advanced Institute of Science and Technology, Republic of Korea.

[24] Lux, F., 1993, Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials, J. Material Science **28**, 285-301.

[25] Padmaraj, O., Venkateswarlu, M., and Satyanarayana, N., 2015 Structural, electrical and dielectric properties of spinel type $MgAl_2O_4$ nanocrystalline ceramic particles synthesized by sol gel-combution method, Ceramic International, **41**, 3178-3185

[26] Mbarki, R., Mnif, A., and Hamzaoui, A.H., 2014, Structural, dielectric relaxation and electrical conductivity behavior in MgO powders synthesized by sol-gel, J. Materials Science in Semiconductor Processing ,1-6

SNK02-04

PENGARUH PENAMBAHAN MALEAT ANHIDRIDA DAN BPO SEBAGAI PENGIKAT SILANG TERHADAP BIODEGRADASI PLASTIK BIODEGRADABEL DARI LIMBAH POLIPROPILENA DAN PATI BIJI DURIAN

EFFECT OF ADDING BPO AND MALEIC ANHYDRIDE AS AGENT OF CROSS BINDER BIODEGRADABILITY BIODEGRADABLE PLASTICS FROM WASTE PLASTIC POLYPROPYLENE AND DURIAN SEEDS STARCH

Elda Pelita*, Tengku Rachmi Hidayani, Dyah Nirmala

Politeknik ATI Padang
Jalan Bungo Pasang Tabing Padang 25170
(0751)-7055053

e-mail: elda726@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk menghasilkan suatu plastik biodegradabel dari pencampuran limbah plastik polipropilena dengan pati dari biji durian dengan menambahkan maleat anhidrida sebagai agen pengikat silang dan benzoil peroksida sebagai inisiator. Pada penelitian ini, dilakukan dengan berbagai variasi bahan yang ditambahkan dengan perbandingan tertentu yaitu berturut-turut limbah Polipropilena, pati dari biji durian, maleat anhidrida dan benzoil peroksida yaitu (94:6:1), (94:6:1:1), (94:6:2:1), (94:6:3:1). Plastik biodegradabel di karakterisasi dengan analisa kemampuannya terurai di alam dengan uji biodegradable, yaitu dengan menanamkan sampel plastik biodegradabel yang dihasilkan kedalam 3 jenis tanah, yaitu tanah biasa, tanah sampah dan pasir selama 1 bulan. Masing-masing sampel diamati penurunan massanya setiap 10 hari sekali. Hasil analisa sifat biodegradabelnya didapatkan penurunan massa yang telah ditanam selama 1 bulan yaitu pada tanah sampah sebesar 9,08% pada sampel dengan variasi komposisi (94:6:1:1).

Kata kunci: Plastik biodegradable, biodegradasi, polipropilena, pati, biji durian, maleat anhidrida, ikat silang

ABSTRACT

This research was conducted with the objective of producing a biodegradable plastic from waste plastics mixing polypropylene with starch from durian seed by adding maleic anhydride as a crosslinking agent and benzoyl peroxide as an initiator. In this study, carried out with a variety of materials, written with a certain ratio that is successively waste Polypropylene, starch from durian seed, maleic anhydride and benzoyl peroxide is (94: 6: 1), (94: 6: 1: 1), (94: 6: 2: 1), (94: 6: 3: 1). Biodegradable plastics in the characterization analysis decompose in nature with the ability to test biodegradable, ie by embedding samples of biodegradable plastics produced into three types of land, ie ordinary soil, ground litter and sand for 1 month. Each sample was observed a decrease in mass every 10 days. Biodegradabelnya properties analysis results obtained mass loss that has been grown for 1 month is on the ground litter by 9.08% in the samples with variations in composition (94: 6: 1: 1).

Keywords: Biodegradable Plastic, Biodegradation, Polyprophylene, Starch, Durian Sedd, Maleic anhydride, Crosslinking

PENDAHULUAN

Plastik biodegradablel adalah suatu bahan dalam kondisi tertentu, waktu tertentu mengalami perubahan dalam struktur kimianya, yang mempengaruhi sifat-sifat yang dimilikinya oleh pengaruh mikroorganisme (bakteri, jamur, algae). Sedangkan menurut [1] film plastik biodegradable adalah suatu material polimer yang berubah kedalam senyawa berat molekul rendah dimana paling sedikit satu tahap pada proses degradasinya melalui metabolisme organisme secara alami.

Plastik biodegradable berbahan dasar pati/amilum dapat didegradasi bakteri *pseudomonas* dan *bacillus* memutus rantai polimer menjadi monomer-monomernya. Senyawa-senyawa hasil degradasi polimer selain menghasilkan karbon dioksida dan air, juga menghasilkan senyawa organik lain yaitu asam organik dan aldehid yang tidak berbahaya bagi lingkungan. Plastik berbahan dasar pati/amilum aman bagi lingkungan. Sebagai perbandingan, plastik tradisional membutuhkan waktu sekitar 500 tahun agar dapat terdekomposisi alam, sementara plastik biodegradable dapat terdekomposisi 10 hingga 20 kali lebih cepat. Hasil degradasi plastik ini dapat digunakan sebagai makanan hewan ternak atau sebagai pupuk kompos. Plastik biodegradabel yang terbakar tidak menghasilkan senyawa kimia berbahaya. Kualitas tanah akan meningkat dengan adanya plastik biodegradabel, karena hasil penguraian mikroorganisme meningkatkan unsur hara dalam tanah [2].

Uji biodegradabilitas dilakukan untuk mengetahui apakah suatu bahan dapat terdegradasi dengan baik dilingkungan. Proses biodegradabilitas dapat terjadi dengan proses hidrolisis (degradasi kimiawi), bakteri/jamur, enzim (degradasi enzimatik), oleh angin dan abrasi (degradasi mekanik), cahaya (fotodegradasi). Proses ini juga dapat dilakukan melalui proses secara anaerobik

dan aerobik. Pada penelitian ini uji biodergradasi dilakukan pada kondisi aerobik dengan bantuan bakteri dan jamur yang terdapat ditanah dengan reaksi sebagai berikut :

$$\text{Cplastik} + O_2 \text{ Bakteri} \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{Humus}$$

Sampel berupa film bioplastik ditanamkan pada tanah yang ditempatkan dalam pot dengan asumsi komposisi tanah sama [3].

Biodegradasi adalah penyederhanaan sebagian atau penghancuran seluruh bagian struktur molekul senyawa oleh reaksi-reaksi fisiologis yang dikatalisis oleh mikroorganisme.

Biodegradabilitas merupakan kata benda yang menunjukkan kualitas yang digambarkan dengan kerentanan suatu senyawa (organik atau anorganik) terhadap perubahan bahan akibat aktivitas mikroorganisme [4].

Biodegradasi adalah perubahan senyawa kimia menjadi komponen yang lebih sederhana melalui bantuan mikroorganisme. Dua batasan tentang biodegradasi adalah :
(1) Biodegradasi Tahap Pertama (*PrimaryBiodegradation*), merupakan perubahan sebagian molekul kimia menjadi komponen lain yang lebih sederhana; (2) Biodegradasi tuntas (*Ultimate Biodegradation*), merupakan perubahan molekul kimia secara lengkap sampai terbentuk CO_2, H_2O dan senyawa organik lain [5].

Biodegradasi senyawa akan menghasilkan karbondioksida dan atau metan, air dan biomassa [6]. CO_2 terlepas di dalam proses respirasi, karbohidrat (gula) dioksidasikan dan terbentuklah energi. CO_2 terlepas juga di dalam proses fermentasi dan di dalam proses penguraian lainnya yang dilakukan oleh mikroorganisme. Jika zat karbon tidak terlepas lagi ke udara, maka kehidupan akan berhenti. Di dalam sirkulasi zat karbon ini, mikroorganisme memegang peranan penting yaitu sebagai pengurai [7].

Saat degradasi, film plastik akan mengalami proses penghancuran alami baik mengalami proses fotodegradasi (cahaya matahari, katalisa), degradasi kimiawi (air, oksigen), biodegradasi (bakteri, jamur, alga, enzim), atau degradasi mekanik (angin, abrasi). Proses – proses tersebut dapat berlangsung secara tunggal maupun kombinasi [8]. Beberapa faktor yang mempengaruhi tingkat biodegradabilitas setelah kontak dengan mikroorganisme, yakni: sifat hidrofobik, bahan aditif, proses produksi, struktur polimer, morfologi, dan berat molekul bahan kemasan [9].

Telah dilakukan berbagai penelitian untuk menghasilkan plastik biodegradabel, diantaranya dengan menambahkan pati yang bersumber dari pisang dan sorbitol sebagai plastisizer dengan analisa sifat plastik dengan kuat tarik 2,11Mpa, dan nilai modulus elastis 45,78 Mpa pada perbandingan polipropilena, sorbitol dan pati 7:1:2 yang memenuhi standart biodegradabel. Namun dalam hal ini, pisang merupakan bahan konsumsi yang memiliki harga yang cukup tinggi sehingga perlu dicari sumber pati lain yang merupakan limbah namun tetap memiliki kualitas pati yang baik [10].

Durian merupakan tanaman buah berupa pohon. Biji durian saat ini belum dapat dimanfaatkan secara luas dan menjadi limbah lingkungan. Setiap 100 gram biji durian mengandung 51 g air, 46.2 g karbohidrat, 2.5 g protein dan 0.2 g lemak. Kadar karbohidratnya ini lebih tinggi dibanding singkong 34,7% ataupun ubi jalar 27,9%. Kandungan karbohidrat yang tinggi ini memungkinkan dimanfaatkannya biji durian sebagai bahan pengganti sumber

karbohidrat yang ada dalam bentuk tepung [11]. Telah dilakukan isolasi pati dari biji durian dengan cara pembuangan kulit ari biji durian yang kemudian dilanjutkan dengan perendaman dengan kapur sirih dan penghancuran menjadi tepung pati dengan persen rendemen 30% [12].

Sebelumnya, telah dilakukan penelitian dengan mencampurkan limbah plastik polipropilena dengan pati dari biji durian, dengan berbagai variasi komposisi massa, dimana diperoleh hasil yang optimum antara limbah plastik polipropilena dengan pati biji durian pada perbandingan 94:6 yang memiliki kekuatan tarik 25,722 N/m^2 dan nilai perpanjangan putus 5,292%. Dari penelitian tersebut dapat dilihat adanya interaksi fisika yang terjadi antara limbah plastik polipropilena dan pati biji durian, namun interaksi kimia tidak terlihat, hal ini mungkin terjadi karena polipropilena memiliki sifat yang sulit berikatan dengan zat lain karena gugus ujungnya tertutup untuk gugus lain yang mengakibatkan diharuskannya melakukan modifikasi terhadap polipropilena agar mendapatkan adanya interaksi kimia yang diharapkan dapat membantu mempercepat proses bidodegradasi [13].

Untuk mengatasi hal tersebut, dilakukan suatu usaha fungsionalisasi dari polipropilena dengan melakukan suatu reaksi grafting dengan suatu monomer tak jenuh seperti contohnya maleat anhidrida (MA), asam akrilat dan berbagai turunannya, dengan menambahan peroksida sebagai suatu bahan inisiator [14]. Fungsionalisasi polipropilena dengan maleat anhidrida dengan inisiator benzoil peroksida untuk memotong rantai panjang polipropilena kemudian menggrafting maleat anhidrida kedalam campuran tersebut sehingga dihasilkan polipropilena dengan berat molekul lebih rendah dan tingkat kepolarannya meningkat dengan perbandingan penambahan maleat anhidrida maksimum sebanyak 2% dan inisiator benzoil peroksida sebanyak 1% [15].

Telah dilakukan penelitian interaksi kimia dari pati sagu kelapa sawit dengan polipropilena tergrafting dengan maleat anhidrida, dengan metode ekstraksi pati dengan menggunakan air, dan pencampuran pati dengan bahan plastik berkisar antara 0,5 – 4 % dari berat plastik biodegradabel yang dihasilkan dengan sifat mekanis yang paling maksimum dimana harga *tensile strength* 16,010 N/m^2 dan *Elongation et break* 8,5937%. [16].

Berdasarkan uraian tersebut, peneliti ingin melakukan suatu penelitian pembuatan plastik biodegradabel dengan limbah plastik polipropilena dengan pati dari biji durian dengan penambahan maleat anhidrida dan benzoil peroksida sebagai agen pengikat silang, dan ekstraksi pati dari biji durian dengan menggunakan metode perendaman dengan kapur sirih dan air, serta proses pencetakan plastik biodegradabel dengan metode kempa tekan (hot press).

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut : Limbah Polipropilena dari limbah kantong plastik gula, pelarut xilena, methanol, aseton, benzoil peroksida, maleat anhidrida, biji durian, air kapur, dan aquadest.

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah : Neraca Analitis dengan merk Mettler Toledo, Labu refluks ukuran 500 mL merk Pyrex, Magnetik Stirer, Alat Pemanas Stirer merk PMC, Pendingin Liebig merk Pyrex, Oven listrik merk Memmert, Alat Cetak Tekan merk Torsee SC-2DE, Alat-alat gelas merk Pyrex, Termometer, Blender merk National, Ayakan 140 mesh merk Tantalum 3N8 Purity.

Prosedur Kerja

1. Isolasi Pati Dari Biji Durian

Proses yang dilakukan dalam pembuatan pati dari biji durian ini memiliki beberapa tahap, awalnya biji durian dikupas hingga terbuang kulit arinya kemudian dibersihkan dengan air hingga bersih. Biji durian bersih kemudian dipotong kecil– kecil dan direndam air kapur selama 1 jam. Biji durian rendaman air kapur ditiriskan dan dicuci air bersih kemudian diblender dengan akuadest. Bubur biji durian kemudian disaring, dan filtratnya didiamkan selama satu malam sampai pati dari biji durian mengendap. Dipisahkan endapan pati biji durian yang basah kemudian dikeringkan pati biji durian pada sinar matahari selama satu minggu, dan diayak dengan ayakan 140 mesh

2. Penggraftingan Maleat Anhidrida dengan inisiator benzoil peroksida dengan limbah plastik polipropilena menggunakan metode refluks dengan pelarut xilena dan penambahan pati biji durian

Limbah polipropilena yang bersumber dari limbah kemasan plastik gula dibersihkan dan dipotong kecil dengan ukuran 0.5 x 0,5 cm. Dimasukkan kedalam labu alas dan direfluks

dengan pelarut xilena pada suhu 130°C selama 1 jam. Ditambahkan maleat anhidrida dan benzoil peroksida sesuai perbandingan dan direfluks kembali selama 30 menit, terakhir ditambahkan pati biji durian sesuai perbandingan dan direfluks kembali selama 30 menit. Diendapkan larutan plastik biodegradabel dengan menggunakan methanol. Dikeluarkan dan dikeringkan serta dihaluskan sehingga menjadi serbuk plastik biodegradabel, diayak dengan ayakan 140 mesh.

Tabel.1 Perbandingan Komposisi serbuk limbah polipropilena, pati biji durian, maleat anhidrida dan benzoil peroksida

No	Serbuk Limbah Plastik Polipropilena (LPP) (%)	Pati dari biji (PBD) durian (%)	Maleat Anhidrida (MA) (%)	Benzoil Peroksida (BPO) (%)
1	94	6	1	0
2	94	6	1	1
3	94	6	2	1
4	94	6	3	1

3. Proses Pengepresan Plastik Biodegradabel

Serbuk Plastik biodegradabel dengan berbagai variasi dan komposisi massa yang telah dihasilkan dimasukkan kedalam alat cetak tekan dan ditekan pada alat tekan hidrolik pada temperatur 165°C selama 15 menit. Hasil yang diperoleh didinginkan pada suhu kamar dan dikeluarkan dari dalam cetakan.

4. Uji Biodegradabel

Analisa biodegradasi dari film yang dihasilkan dilakukan secara *in vivo* yang didasarkan pembuatan kompos yaitu dengan cara yaitu dipotong film dengan ukuran (3 x 3) cm. Dikubur dalam tiga jenis tanah (tanah biasa, tanah sampah dan pasir). Penanaman dalam tanah dilakukan selama satu bulan dengan pengamatan setiap 10 hari. Laju degradasi sampel diamati berdasarkan pengurangan berat.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 1. Spesimen Untuk Uji Biodegradabel

Tahap utama degradasi adalah pemutusan rantai utama membentuk fragmen – fragmen dengan berat molekul rendah (oligomer) yang dapat diasimilasi oleh mikroba. Berdasarkan uraian tersebut, dapat dilihat degradasi secara penanaman lebih cepat karena semua faktor yang memicu terjadinya degradasi terdapat di lingkungan luar. penurunan massa spesimen komposit kemasan plastik biodegradabel sejalan dengan lamanya waktu penanaman.

Penguburan spesimen komposit biodegradabel pada berbagai jenis tanah (tanah bakaran sampah, tanah kebun, dan tanah pasir) dengan pengamatan setiap 10 hari selama 1 bulan bertujuan untuk melihat tingkat biodegradasinya di alam hal ini karena salah satu tempat akhir kemasan plastik adalah kembali ke tanah. Oleh sebab itu, sangat perlu dilakukan pengujian sifat degradasi spesimen kemasan plastik biodegradabel yang dihasilkan secara *in vivo* (pengomposan). Data penurunan berat hasil pengomposan spesimen uji dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Data Hasil Penurunan Massa (%) Spesimen Plastik biodegradabel Setelah Penanaman Dalam Tanah

Variasi Komposisi Spesimen (%)	Jenis Tanah	Penurunan Massa Spesimen Setelah Penanaman (gram)				Penurunan Massa (%)
		Awal	10 Hari	20 Hari	30 Hari	
LPP : PBD : MA (94:6:1)	1. Tanah Sampah 2. Tanah Biasa 3. Pasir	1. 0,2375 2. 0,2963 3. 0,3271	1. 0,2365 2. 0,2954 3. 0,3268	1.0,2357 2.0,2950 3.0,3260	1. 0,2354 2. 0,2944 3.0,3257	1. 0,88 2. 0,65 3. 0,42
LPP : PBD : MA : BPO (94:6:1:1)	1. Tanah Sampah 2. Tanah Biasa 3. Pasir	1. 0,2972 2. 0,3019 3. 0,2641	1.0,2843 2.0,2985 3.0,2620	1. 0,2657 2. 0,2980 3. 0,2615	1.0,2450 2.0,2893 3.0,2600	1.9,08 2.4,17 3.1,55
LPP : PBD : MA : BPO (94:6:2:1)	1. Tanah Sampah 2. Tanah Biasa 3. Pasir	1. 0,2089 2. 0,2218 3. 0,1930	1. 0,2080 2. 0,2206 3. 0,1925	1. 0,2077 2. 0,2189 3. 0,1923	1. 0,2068 2. 0,2175 3. 0,1920	1. 1,01 2. 1,93 3. 0,52
LPP : PBD : MA : BPO (94:6:3:1)	1. Tanah Sampah 2. Tanah Biasa 3. Pasir	1. 0,1456 2. 0,2172 3. 0,2126	1.0,1450 2.0,2166 3.0,2120	1.0,1438 2.0,2160 3.0,2115	1.0,1427 2.0,2145 3.0,2113	1.2,00 2.1,24 3.0,61

Dari data tabel 2. data penurunan massa plastik biodegradabel yang terurai di alam dengan uji biodegradabel menunjukan laju persentase biodegradasi dari kemasan biodegradabel yang paling tinggi yakni pada kemasan plastik biodegradabel dengan perbandingan Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:1:1) yaitu pada tanah sampah yaitu sebesar 9,08%. Harga penurunan plastik biodegradabel yang terbesar adalah pada penanaman dalam tanah sampah lalu tanah biasa kemudian pasir. Hal ini mungkin disebabkan karena jumlah nutrisi dalam tanah sampah lebih banyak dibandingkan tanah lainnya sehingga jumlah dan jenis mikrobanya juga lebih banyak. Mikroba yang membantu proses degradasi kemasan di dalam tanah adalah bakteri *pseudomous* dan *bacillus* yang memutus rantai polimer menjadi monomer-monomernya. Penguburan spesiman dilakukan pada beberapa jenis tanah selama 30 hari dengan pengamatan setiap 10 hari. Berdasarkan tabel di atas memperlihatkan laju pengurangan massa yang tidak begitu besar. Suatu penelitian yang telah dilakukan oleh *Forensic Science Researches Northrop and Rowe* (1987) dalam jurnal Springer oleh Juergen Puls et al (2010) yang mempelajari efek lingkungan tanah terhadap biodegradasi selulosa menyatakan bahwa pato akan menunjukkan hasil yang signifikan selama 2 bulan dalam tanah yang basah (lembab) dan akan hancur seluruhnya dalam waktu 4 – 9 bulan. Namun demikian, besarnya penurunan massa kemasan plastik biodegradabel yang merupakan polimer komposit sejalan dengan lamanya waktu penguburan .

Gambar 2. Wadah Tanah Tempat Uji Biodegradabel

KESIMPULAN

Dengan penambahan maleat anhidrida sebagai agen pengikat silang antara pati dengan limbah plastik polipropilena, dengan bantuan inisiator benzoil peroksida, maka plastik biodegradabel yang dihasilkan tidak hanya berinteraksi secara fisika, namun juga berinteraksi secara kimia. Dari beberapa komposisi variasi massa maleat anhidrida dan benzoil peroksida

yang ditambahkan, didapatkan kondisi oprimum plastik biodegradabel yang dihasilkan pada perbandingan limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:1:1). Hal ini dibuktikan dari hasil analisa sifat biodegradabelnya didapatkan penurunan massa yang telah ditanam selama 1 bulan yaitu pada tanah sampah sebesar 9,08%.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Kurniadi. 2010. Kopolimerisasi Grafting Monomer Asam Akrilat pada Onggok Singkong dan Karakteristiknya. Thesis. Bandung: ITB.

[2] Flieger, M., M. Kantorova, A. Prell, T.Rezanka, J. Votruba.2003.Review Biodegradable Plastics from Renewable Sources. Folia Microbiol.48 (1), 27-44(2003).

[3] Bastioli, Catia. 2005.Handbook of Biodegradable Polymers.UK: Rapra Technology Limited.

[4] Darni, Yuli.,Herti Utami, Siti Nur Asriah.2009.Peningkatan Hidrofobisitas dan Sifat Fisik Plastik Biodegradabel Pati Tapioka dengan Penambahan Selulosa Residu Rumput Laut Euchema s pinossum.Prosiding Seminar Penelitian & Pengabdian Kepada Masyarakat.Lampung: Universitas Lampung

[5] Marhamah. 2008. Biodegradasi Plastisiser Poligliserol Asetat (PGA) dan Dioktil Ftalat (DOP) dalam Matriks Polivinil Klorida (PVC) dan Toksisitasnya terhadap Pertumbuhan Mikroba. Tesis. Medan: USU

[6] Bourtoom, Thawien. 2008.Plasticizer Effect on The Properties of Biodegradable Blend Film from Rice Starch-Chitosan.J. Sci. Technol.30 (Suppl.1), 149-165.

[7] Budianto, Hendra. 2010.Pembuatan dan Karakterisasi Edible Film dari Pati Ubi Jalar dan Garut dengan Penambahan Sorbitol dan Gliserol. Skripsi.Malang:Universitas Negeri Malang.

[8] Rohaeti, Eli. 2009. Karakterisasi Biodegradasi Polimer.Prosiding Seminar Nasional Penelitian. Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta

[9] Ban, Weiping, dkk. 2005.Improving The Physical and Chemical Functionally of Starch-Derived Films with Biopolymer. Journal of Applied Polymer Science.Vol. 100, United States.

[10] Ningsih, E.S, 2012. Modifikasi Polipropilena Sebagai Polimer Komposit Biodegradabel Dengan Bahan Pengisi Pati Pisang dan Sorbitol Sebagai Plastisizer. Jurnal Fisika Unand Vol.1 No.1

[11] Yusmarlela. 2009. Studi Pemanfaatan Plastisiser Gliserol dalam Film Pati Ubi dengan Pengisi Serbuk Batang Ubi Kayu. Tesis. Sekolah Pascasarjana Medan: USU.

[12] Ummah, N.A., 2013.*Uji Ketahanan Biodegradable Plastic Berbasis Tepung Biji Durian (Durio Ziberhinus Murr) Terhadap Air dan Pengukuran Densitasnya*, Skripsi, Universitas Negeri Semarang.

[13] Nirmala,Dyah, *dkk.* 2014. Interaksi Fisika Plastik Biodegradabel dari Limbah Polipropilena dengan Bahan Pengisi Pati Biji Durian. Laporan Penelitian ATIP. Padang

[14] Yu, Long. 2009.Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources. Kanada: John Wiley & Sons, Inc.

[15] Hidayani,T.R.2012.Pembuatan Komposit Biodegradabel dari Alpha Selulosa Ampas Tebu Bz 132 dan Polipropilena Tergrafting Maleat Anhidrida dan Divinil Benzena Sebagai Agen Pengikat Silang. USU : Medan

[16] Matondang, T.D.S, 2013. Interaksi Kimia Dari Pati Sagu Kelapa Sawit Sebagai Pengisi Pada Poliprpopilena Tergrafting Anhidrida Maleat Dalam Pembuatan Bahan Plastik Kemasan Terbiodegradasikan. Jurnal Natur Indonesia

SNK02-05
KO-PIROLISIS CAMPURAN BAGAS TEBU DAN MINYAK JARAK UNTUK PEMBUATAN BAHAN BAKAR CAIR MENGGUNAKAN ALUMINOSILIKAT DENGAN NISBAH Si/Al YANG BERBEDA

CO-PYROLYSIS OF SUGARCANE BAGASSE AND *JATROPHA CURCAS* OIL FOR LIQUID FUEL PRODUCTION USING ALUMINOSILICATES WITH DIFFERENT Si/Al RATIOS

Wasinton Simanjuntak[1*], Kamisah D. Pandiangan[1], Faradilla Syani[1], Endah Pratiwi[1], and Simon Sembiring[2]

[1] Department of Chemistry, The University of Lampung Jalan Prof. Soemantri Brojonegoro No. 1 Bandar Lampung, 35145
[2]Department of Physic, The University of Lampung Jalan Prof. Soemantri Brojonegoro No. 1 Bandar Lampung, 35145

* Corresponding author, email: wasinton.simanjuntak @fmipa.unila.ac.id

ABSTRAK

Dalam penelitian ini dipelajari pirolisis campuran bagas tebu dan minyak jarak untuk menghasilkan bahan bakar cair, menggunakan aluminosilikat dengan nisbah Si/Al yang berbeda, yakni 1, 2, 5, dan 6, sebagai katalis. Tujuan penelitian adalah mempelajari pengaruh komposisi katalis terhadap rendemen dan komposisi produk cair yang dihasilkan. Serangkaian percobaan pirrolisis dilakukan pada suhu 250 hingga 450 °C, dan bahan bakar cair yang dihasilkan dianalisis dengan kromatografi gas spektrometri massa (GC-MS). Hasil percobaan menunjukkan bahwa produk cair dihasilkan pada suhu 320 hingga 430 °C, sementara pada suhu yang lebih rendah tidak menghasilkan produk cair. Hasil analisis GC-MS menunjukkan senyawa yang terdapat dalam bahwa bahan bakar cair terdiri dari lima kelompok senyawa, yakni hidrokarbon, alkohol, ester,dan asam. Hasil percobaan juga menunjukkan adanya pengaruh komposisi, dimana pengaruh yang paling jelas adalah penurunan kadar asam dengan penurunan nisbah Si/Al aluminosilikat yang digunakan.

Kata kunci: *Liquid fuel, pyrolysis, bagasse, Jatropha, aluminosilicate.*

ABSTRACT

In this investigation, a mixture of sugarcane bagasse and Jatropha curcas oil was subjected to pyrolysis for liquid fuel production. The pyrolysis process was carried out using aluminosilicates with different Si/Al ratios of 1, 2, 5, and 6, as catalyst, with the main objective to investigate the effect of the Si/Al ratios of the catalyst on the yield and the composition of the liquid produced. The pyrolysis experiments were conducted at the temperature range of 250 to 450 °C, and the liquid fuels produced were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technique for component identification. The experimental results show that production of liquid was achieved at the temperature range of 320 to 430 °C, while at lower temperatures, gaseous product emerged as the main product. Analysis of the product using GC-MS technique revealed the presence of a series of compounds in the liquids, and broadly belongs to hydrocarbon, alcohol, ester, and acid. The significant effect of the catalyst composition on the liquid yield and the relative composition of the liquid was observed, with the most evident effect is reduction of the acid as the Si/Al ratio decreased.

Keywords: *Liquid fuel, pyrolysis, bagasse, Jatropha, aluminosilicate.*

INTRODUCTION

In the context of current energy scenarios, biomass is the most promising and eco-friendly alternative and renewable source since this type of raw material is abundantly available around the world, thus ensuring long term availability to support increasing worldwide demand of energy. At present, development of biomass derived energy sources is receiving great interest since biomass can be converted into different forms of biofuel using biological, chemical and physical processes. In addition, biomass is known to contain sulphur and nitrogen only in small amount, therefore, combustion of bio-fuel produces less environmentally harmful gases, primarily nitrogen oxides (NO*x*), sulphur dioxide (SO_x) as compared to conventional fossil fuels. Furthermore, in principle, biofuels are carbon dioxide (CO_2) neutral because CO_2 gas released from their combustion are naturally consumed by plants through photosynthesis.

Among the biomass to energy conversion processes, pyrolysis continuous to attract growing interest in producing liquid fuel [1], [2], [3], because this method offers several advantages, such as simplicity of the process, the applicability of the fuel for various applications, such as boilers and turbines, and the possibility to improve the quality of the fuel to suite the application for combustion engines. In recognizing these advantages, production of liquid fuel by pyrolysis of different biomass raw materials, such as palm shell [4], [5], [6], larch [7], sewage sludge [8], and mallee bark [9], has been extensively investigated. In general, it has been acknowledged that pyrolysis of solid biomass tends to production of lesser amount of liquid fuel compared to that obtained from liquid raw materials. For this reason, in this current study sugarcane bagasse and *jatropha curcas* oil was co-pyrolized in an attempt to optimize the production of liquid fuel from this abundantly available solid biomass.

In application of pyrolysis technique, catalyst is acknowledged as one the main factors not only to enhance the pyrolysis process but also determines the types of product resulted. For these reasons, various catalyst systems have been studied, and one of special interest is aluminosilicate materials. This type of materials has been used as catalysts for pyrolysis of different raw materials [10], [11], [12]. The

previous studies also revealed that the performance of aluminosilicates is strongly influenced by their Si/Al ratio.

Considering their performance as catalyst and the effect of the Si/Al ratios, in this investigation a series of aluminosilicates with different Si/Al ratios was synthesized from rice husk silica and aluminum metal through sol-gel route. The aluminosilicates were then subjected to calcination treatment at 700 ° C for 6 hours, and then tested for pyrolysis experiments, with the main purpose to study the catalytic activity of the catalysts. The liquid fuels were characterized using GC-MS method to compare the composition of liquid fuels produced using different catalysts.

EXPERIMENTAL METHOD

Materials

The chemicals used in this study, sodium hydroxide, nitric acid, are reagent grade obtained from Aldrich and distilled water. Rice husk was obtained from local rice milling industry in Bandar Lampung.

Instruments

The main equipments used in this study was GCMS-QP2010 SE SHIMADZU for identification of the chemical composition of the liquid fuels produced. .

Procedures

Extraction of rice husk silica

Rice husk silica was obtained using an alkali extraction method reported in literatures [13]. Typically, a sample of 50 g dried husk was mixed with 500 ml of 1,5% NaOH solution in a beaker glass. The mixture was boiled for 30 min, and then allowed to cool to room temperature and left for 24 h. The mixture was filtered through a millipore filter to separate the filtrate which contains silica (silica sol). To obtain solid silica, the sol was acidified by dropwise addition of 10% HNO_3 solution until the sol was converted into gel. The gel was aged for three days, and then rinsed repeatedly with deionized water to remove the excess of acid. The gel was oven dried at 110 ^oC for eight hours and ground into powder.

Preparation of aluminosilicate

For preparation of aluminosilicate, 20 grams of dry silica was redissolved in 300 mL of 1.5 wt% NaOH solution in an Erlenmeyer flask In another Erlenmeyer a certain amount of aluminum powder, to adjust the Si/Al ratio as specified, was dissolved

in 300 mL of 1.5 wt% NaOH solution. The two solutions were then mixed and stirred thoroughly, and allowed until solid aluminosilicate was produced. The aluminosolicate was then subjected to calcination treatment at 700 ^{o}C, with heating rate of 5 ^{o}C/min and holding time at final temperature for 6hours.

Pyrolysis experiment

Prior to pyrolysis experiment, the sample was prepared by mixing 50 gr of sugarcane bagasse and 200 mL of *jatropha curcas* oil. The raw materials were mixed and allowed for 24 hours to allow the two raw materials to mix thoroughly. To commence the experiment, 10 gr of catalyst was added into the mixture, and the sample was transfer into pyrolysis unit. Pyrolysis was carried out at the temperature range of 250 – 450 ^{o}C The liquid fuel obtained was then anaylzed by GCMS, with the aid of MS Library system of Wiley 275 for tentative identification of the chemical composition of the liquid fuel.

RESULTS AND DISCUSSION

A GC chromatogram of liquid fuel obtained using aluminosilicate with the Si/Al ratio of 1 is presented in Figure 1 and the identified components of the liquid was tabulated in Table 1.

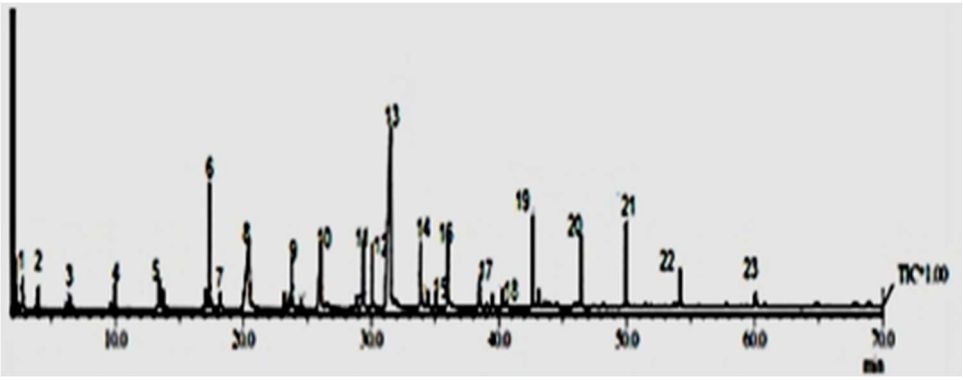


Figure 1. GC-chromatogram of liquid fuel obtained using aluminosilicate with Si/Al ratio of 6.

Table 1. Chemical components of liquid fuel obtained using aluminosilicate with Si/Al ratio of 6.

Peak	% Relative	Compound	Molecular Formula	Category
1	1,34	Acetic Acid	$C_2H_4O_2$	Acid
2	0,82	Heptane	C_7H_{16}	Hydrocarbon
3	0,68	Octane	C_8H_{18}	Hydrocarbon
4	1,12	Nonane	C_9H_{20}	Hydrocarbon
5	1,50	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	Hydrocarbon
6	5,24	Dodekane	$C_{12}H_{26}$	Hydrocarbon

7	0,81	Octanoate Acid Methyl Ester	$C_9H_{18}O_2$	Ester
8	13,27	Octanoate Acid	$C_8H_{16}O_2$	Acid
9	3,60	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	Hydrocarbon
10	6,84	1-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	Hydrocarbon
11	4,01	1-Tetreadecanone	$C_{13}H_{26}O$	Ketone
12	3,03	Decanoate Acid Methyl Ester	$C_{13}H_{26}O_2$	Ester
13	27,46	Decanoate Acid	$C_{12}H_{24}O_2$	Acid
14	2,99	Octadecanoate Acid 2-Propenyl Ester	$C_{21}H_{40}O_2$	Ester
15	1,77	Tetradecanoate Acid Methyl Ester	$C_{15}H_{30}O_2$	Ester
16	5,11	Tetradecanoate Acid	$C_{14}H_{28}O_2$	Acid
17	1,91	8-Octadecanone	$C_{18}H_{36}O$	Ketone
18	1,68	Hexadecanoate Acid	$C_{16}H_{32}O_2$	Acid
19	5,32	8-Pentadecanone	$C_{15}H_{30}O$	Ketone
20	3,36	10-Nonadecanone	$C_{19}H_{38}O$	Ketone
21	4,34	12-Tricosanone	$C_{23}H_{46}O$	Ketone
22	2,45	9-Octadecanone	$C_{18}H_{36}O$	Ketone
23	1,13	6,10,14-Trimethyl 2-Pentadecanone	$C_{18}H_{36}O$	Ketone

The results obtained using aluminosilicate with the Si/Al ratio of 5 are presented in Figure 2 and Table 2.

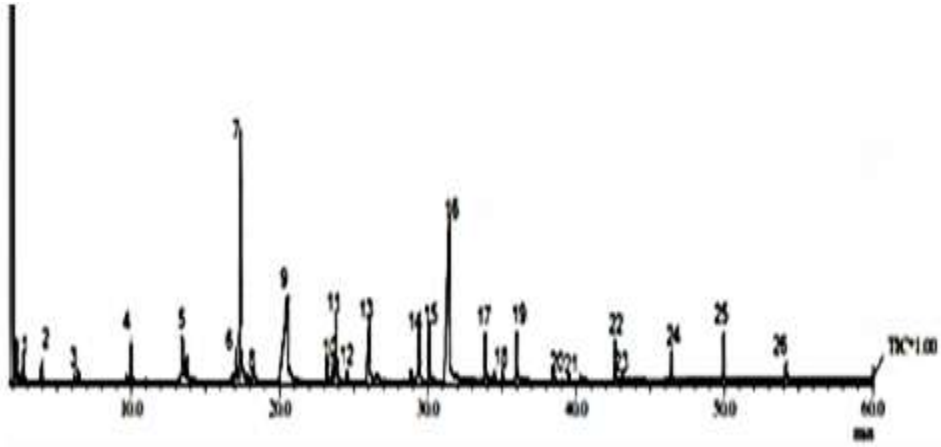


Figure 2. GC-chromatogram of liquid fuel obtained using aluminosilicate with Si/Al ratio of 5.

Table 2. Chemical components of liquid fuel obtained using aluminosilicate with Si/Al ratio of 5.

Peak	% Relative	Compound	Molecular Formula	Category
1	1,21	Acetic Acid	$C_2H_4O_2$	Acid
2	0,78	Heptane	C_7H_{16}	Hydrocarbon
3	0,57	Octane	C_8H_{18}	Hydrocarbon
4	1,75	Nonane	C_9H_{20}	Hydrocarbon
5	3,37	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	Hydrocarbon
6	2,16	1-Undecane	$C_{11}H_{22}$	Hydrocarbon
7	10,89	Dodekane	$C_{12}H_{26}$	Hydrocarbon
8	2,33	Octanoate Acid Methyl Ester	$C_9H_{18}O_2$	Ester
9	19,50	Octanoate Acid	$C_8H_{16}O_2$	Acid
10	1,81	2-Propenyl Octanoate	$C_{11}H_{20}O_2$	Ester
11	3,45	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	Hydrocarbon

12	0,83	Decanoate Acid Methyl Ester	$C_{11}H_{22}O_2$	Ester
13	5,85	Decanoate Acid	$C_{10}H_{20}O_2$	Acid
14	3,63	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	Hydrocarbon
15	3,18	Dodecanoate Acid Methyl Ester	$C_{13}H_{26}O_2$	Ester
16	22,33	Dodecanoate Acid	$C_{12}H_{24}O_2$	Acid
17	2,48	2-Propenyl Octanoate Acid	$C_{21}H_{40}O_2$	Ester
18	1,32	Tetradecanoate Acid Methyl Ester	$C_{15}H_{30}O_2$	Ester
19	3,18	Tetradecanoate Acid	$C_{14}H_{28}O_2$	Acid
20	1,14	9-Octadecanone	$C_{18}H_{36}O$	Ketone
21	0,33	Hexadecanoate Acid Methyl Ester	$C_{17}H_{34}O_2$	Ester
22	2,12	8-Pentadecanone	$C_{15}H_{30}O$	Ketone
23	0,32	10-Octadecanoate Acid Methyl Ester	$C_{19}H_{36}O_2$	Ester
24	1,60	10-Nonadecanone	$C_{19}H_{38}O$	Ketone
25	2,61	12-Tricosanone	$C_{23}H_{46}O$	Ketone
26	1,25	7-Octadecanone	$C_{18}H_{36}O$	Ketone

GC chromatogram and the chemical components of the liquid fuel obtained using aluminosilicate with the Si/Al ratio of 2 are presented in Figure 3 and Table 3.

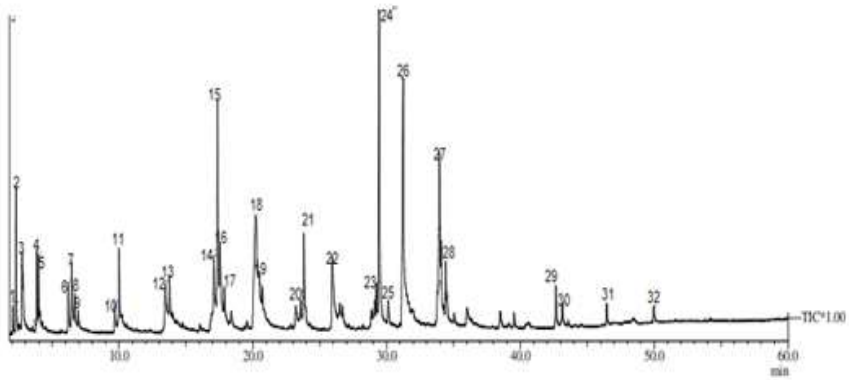


Figure 3. GC-chromatogram of liquid fuel obtained using aluminosilicate with Si/Al ratio of 2.

Table 3. Chemical components of liquid fuel obtained using aluminosilicate with Si/Al ratio of 2.

Peak	% Relative	Compound	Molecular Formula	Category
1	0,42	Phenyl Format	C_3H_4O	Ester
2	2,64	Acetone	C_3H_6O	Ketone
3	3,12	1-Hexanol	$C_6H_{14}O$	Alcohol
4	1,80	1-Heptene	C_7H_{14}	Hydrocarbon
5	2,19	Heptane	C_7H_{16}	Hydrocarbon
6	1,44	1-Oktene	C_8H_{18}	Hydrocarbon
7	2,38	Oktane	C_8H_{18}	Hydrocarbon
8	1,32	2-Octene	C_8H_{16}	Hydrocarbon
9	0,36	4-Octene	C_8H_{16}	Hydrocarbon
10	0,68	1-Nonene	C_9H_{18}	Hydrocarbon
11	2,11	n-Nonane	C_9H_{20}	Hydrocarbon
12	1,65	1-Dekene	$C_{10}H_{20}$	Hydrocarbon
13	1,60	Decane	$C_{10}H_{22}$	Hydrocarbon

14	1,91	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	Hydrocarbon
15	8,05	Undecane	$C_{11}H_{24}$	Hydrocarbon
16	3,44	5-Undecene	$C_{11}H_{22}$	Hydrocarbon
17	1,15	Octil Cyclopropane	$C_{11}H_{22}$	Hydrocarbon
18	11,72	Octanoate Acid	$C_8H_{16}O_2$	Acid
19	3,69	Nonyl Cyclopropane	$C_{12}H_{24}$	Hydrocarbon
20	0,46	3-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	Hydrocarbon
21	3,29	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	Hydrocarbon
22	3,90	Dekanoate Acid	$C_{10}H_{20}O_2$	Acid
23	1,41	3-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	Hydrocarbon
24	11,59	Hexadecene	$C_{16}H_{34}$	Hydrocarbon
25	0,90	Dodecanoate Acid Methyl Ester	$C_{13}H_{26}O_2$	Ester
26	11,48	Dodecanoate Acid	$C_{12}H_{24}O_2$	Acid
27	8,09	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	Hydrocarbon
28	4,45	1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	Hydrocarbon
29	1,17	8-Octadecanone	$C_{18}H_{36}O$	Ketone
30	0,53	11-Octadecanoate Acid Methyl Ester	$C_{19}H_{36}O_2$	Ester
31	0,61	10-Nonadecanone	$C_{19}H_{38}O$	Ketone
32	0,47	12-Tricosanone	$C_{23}H_{46}O$	Ketone

GC chromatogram and the chemical components of the liquid fuel obtained using aluminosilicate with the Si/Al ratio of 1 are presented in Figure 4 and Table 4.

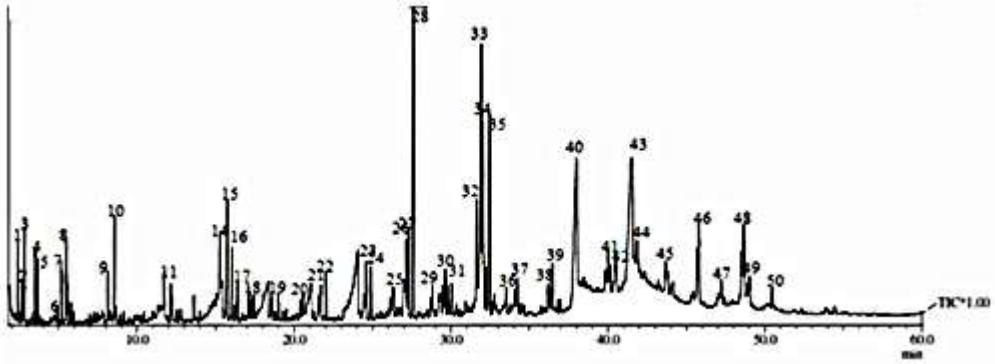


Figure 4. GC-chromatogram of liquid fuel obtained using aluminosilicate with Si/Al ratio of 1.

Table 4. Chemical components of liquid fuel obtained using aluminosilicate with Si/Al ratio of 1

Peak	% Relative	Compound	Molecular Formula	Category
1	0,73	2-Propanone	C_3H_6O	Ketone
2	1,14	Acetic Acid	$C_2H_4O_2$	Acid
3	0,83	Hexane	C_6H_{14}	Hydrocarbon
4	0,78	1-Heptene	C_7H_{14}	Hydrocarbon
5	0,85	Heptane	C_7H_{16}	Hydrocarbon
6	0,24	Hexanal	$C_6H_{12}O$	Aldehyde
7	0,93	1-Oktene	C_8H_{16}	Hydrocarbon
8	2,05	Oktane	C_8H_{18}	Hydrocarbon
9	0,81	1-Nonene	C_9H_{18}	Hydrocarbon
10	2,01	Nonane	C_9H_{20}	Hydrocarbon
11	0,78	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	Hydrocarbon
12	1,43	Decane	$C_{10}H_{22}$	Hydrocarbon

13	0,46	Butyl Benzene	$C_{10}H_{14}$	Hydrocarbon
14	0,23	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	Hydrocarbon
15	1,05	Octyl Cyclopropane	$C_{11}H_{22}$	Hydrocarbon
16	1,30	1-Ethyl 2-Heptyl Cyclopropane	$C_{12}H_{24}$	Hydrocarbon
17	1,16	Octahydro Pentanalene	C_8H_{14}	Hydrocarbon
18	1,47	Pentyl Benzene	$C_{11}H_{16}$	Hydrocarbon
19	0,75	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	Hydrocarbon
20	0,82	5-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	Hydrocarbon
21	0,98	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	Hydrocarbon
22	0,91	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	Hydrocarbon
23	1,48	3-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	Hydrocarbon
24	1,04	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	Hydrocarbon
25	0,31	Dekyl Cyclopentane	$C_{15}H_{30}$	Hydrocarbon
26	3,02	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	Hydrocarbon
27	1,79	Cis 3-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	Hydrocarbon
28	9,24	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	Hydrocarbon
29	0,77	Undekyl Cyclohexane	$C_{17}H_{34}$	Hydrocarbon
30	1,73	9-Octadecene	$C_{18}H_{36}$	Hydrocarbon
31	1,31	n-Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	Hydrocarbon
32	2,55	Oleyl Alcohol	$C_{18}H_{36}O$	Alcohol
33	8,85	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	Hydrocarbon
34	5,51	9-Eicosene	$C_{20}H_{40}$	Hydrocarbon

Table 4 (continued). Chemical components of liquid fuel obtained using aluminosilicate with Si/Al ratio of 1

Peak	% Relative	Compound	Molecular Formula	Category
35	4,98	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	Hydrocarbon
36	0,37	7-Tetradesin	$C_{14}H_{26}$	Hydrocarbon
37	0,55	3-Octadecene	$C_{18}H_{36}$	Hydrocarbon
38	1,22	1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	Hydrocarbon
39	1,33	2-Heptadecanone	$C_{17}H_{34}O$	Ketone
40	8,10	Hexadecanoate Acid	$C_{16}H_{32}O_2$	Acid
41	2,32	Cyclopentadecanone	$C_{15}H_{28}O$	Ketone
42	1,19	9-Tricosene	$C_{23}H_{46}$	Hydrocarbon
43	8,86	9-Hexadecanoate Acid	$C_{16}H_{30}O_2$	Acid
44	1,20	9-Octadecanoate Acid	$C_{18}H_{34}O_2$	Acid
45	1,53	9-Octadecenol	$C_{18}H_{36}O$	Alcohol
46	2,73	9-Tricosene	$C_{23}H_{46}$	Hydrocarbon
47	0,48	12-Tricosanone	$C_{23}H_{46}O$	Ketone
48	3,40	11-Hexacosine	$C_{26}H_{50}$	Hydrocarbon
49	2,34	9-Hexacosine	$C_{26}H_{52}$	Hydrocarbon
50	0,30	10-Nonadecanone	$C_{19}H_{38}O$	Ketone

To simplify the comparison, the composition of the four liquid fuel samples are compiled in Table 5.

Table 5. General composition of the liquid fuels obtained using aluminosilicates with different Si/Al ratios.

Si/Al ratio of aluminosilicate used	Liquid Fuel Composition					
	Hydrocarbon	Acid	Ester	Ketone	Alcohol	Aldehyde
6	19,80	48,86	8,60	22,52	0,00	0,00
5	26,60	52,07	12,60	8,72	0,00	0,00
2	63,06	27,10	1,85	4,89	3,12	0,00
1	71,43	19,30	0,00	5,16	4,08	0,24

CONCLUSIONS

The results obtained clearly indicate that the composition of the catalyst imparts significant effect on the number of the chemical composition of the liquid fuel produced. The significant effect of the catalyst composition on the liquid yield and the relative composition of the liquid was observed, with the most evident effect is increased relative amount of hydrocarbon and reduction of the acid as the Si/Al ratio increased.

ACKNOWLEDGMENT

The authors gratefully acknowledge The Directorate of Higher Education, The Ministry of Research, Technology, and Higher Education, Republic of Indonesia, for financial support through research grant, Hibah Kompotensi 2016, contract number: 78/UN26/8/LPPM/2016.

REFRENCES

[1]. Lappas, A. A., K. G. Kalosiannis, E. F. Illopoulou, K. S. Triantafillidis, and S. D. Stefindes. 2016. Catalytic Pyrolysis of Biomass for Transportation fuels. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*. 1: 285-297.

[2]. Wang, S. and Y.Wang. 2014. A Review on Ex-Situ Catalytic Fast pyrolysis of Biomass. 2014. *Frontier in Chemical Science and Engineering*. 8(3): 280-294.

[3]. Dmitri A. Bulushe, D. A. and J. R. H. Ross. 2011. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today*. 17: 1– 13.

[4]. Abnisa, F., W. M. A. wan Daud, and J. N. Sahu. 2011. Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface Methodology. *Biomass Bioenergy*. 35: 3604–3616.

[5]. Singh, R. K. and K. P. Shadangi. 2011. Liquid fuel from castor seeds by pyrolysis. *Fuel*. 55(90): 2538–2544.

[6]. Shadangi, K. P and R. K. Singh. 2012. Thermolysis of polanga seed cake to bio-oil using semi batch reactor. *Fuel*. 97:450–456.

[7]. Park, H. J, H. S. Heo, J. H. Yim, J. K. Jeon, and Y. S. Ko. 2010. Catalytic pyrolysis of Japanese larch using spent HZSM-5. *Korean Journal of Chemical Engineering.* 27(1):73–75.

[8]. Park, H. J, H. S. Heo, Y. K. Park, J. H. Yim, J. K. Jeon, and J. Park. 2010. Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. *Bioresource Technology.* 101:583–585.

[9]. Mourant, D., C. Lievens, R. Gunawan, Y. Wang, X. Hu and L. Wu. 2013. Effects of temperature on the yields and properties of bio-oil from the fast pyrolysis of mallee bark. *Fuel,* 108:400–408.

[10].Triantafyllidis, K. S., E. F. Iliopoulou, E. V. Antonakou, A. A. Lappas, H. Wang, and T. J. Pinnavaia. 2007. Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates(MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 99: 132–139.

[11].Sulman, M., Y. Kosivtsov, E. Sulman, V. Alfyorov, Y. Lugovoy, V. Molchanov, I. Tyamina, O. Misnikov, A. Afanasjev, N. Kumar, and D. Murzin. 2009. Influence of aluminosilicate materials on the peat low-temperaturepyrolysis and gas formation. Chemical Engineering Journal. 154: 355-360.

[12].Jeon, M.-J., S.-S. Kim, J.-K. Jeon, S. H. Park, J. M. Kim, J. M. Sohn, S.-H. Lee, and Y.-K. Park. 2012. Catalytic pyrolysis of waste rice husk over mesoporous materials. *Nanoscale Research Letters*. 7(18):1-5.

[13].Simanjuntak, W., S. Sembiring, P. Manurung, R. Situmeang, and I. M. Low. 2013. Characteristics of Aluminosilicate Prepared From Rice Husk Silica and Alumunium Metal. *Ceramics International*. 39: 9369-9375.

SNK02-06
SINTESIS BIODISEL DARI MINYAK KEMIRI SUNAN (*REUTEALIS TRISPERMA (BLANCO) AIRY SHAW*) DENGAN KATALIS CaO DAN IRRADIASI GELOMBANG MIKRO

Zulmanelis Darwis[1]*, Darsef Darwis [2], Dea Istiqomah [3] , Fitria Nurul Khairunnisa

[1,2,3,4] Program Studi Kimia FMIPA Universitas Negeri Jakarta

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui potensi pemanfaatan iradiasi gelombang mikro (micro wave) sebagai system pemanasan dalam sintesis biodiesel dari minyak kemiri sunan (Reutealis trisperma (Blanco) Airy Shaw). Penelitian mencakup esterifikasi sebagai tahap pretreatment yang menggunakan asam posfat dan asam sulfat, dan tahap transesterifikasi dengan katalis CaO dan . Hasil penelitian menunjukkan pemanasan dengan gel mikro kurang efektif menurunkan bilangan asam minyak pada tahap Esterifikasi dengan katalis asam posfat. Denagan pemanasan konvensional dan katalis asam sulfat terjadi penurunan bilangan asas menjadi 4,25 mgKOH/g . Pada tahap transesterifikasi diperoleh biodiesel dengan karakteristik terbaik pada penggunaan komposisi minyak methanol 1 : 4 yaitu , densitas 906,69 kg/m^3, viskositas 12,5 cSt.dan bilangan asam 7,5 mg-KOH . Dari analisis data GCMS produk biodiesel, I diketahui jenis metil ester yang dominan dalam campuran adalah : 1) metil palmitat, 2) metil 11 oktadekanoat, 3) metil stearate, 4) metil linolenat dan 5) metil α oleostearat.

Kata Kunci:: pretreatment, esterifikasi, gelombang mikro (microwave), minyak kemiri sunan, biodiesel

ABSTRACT

Research objective is to find out the potential of micro wave irradiation usage as heating system in biodiesel synthetic coming from Kemiri Sunan oil ((Reutealis trisperma (Blanco) Airy Shaw) . Research covers esterification as pretreatment stage that uses phosphate acid and Sulfuric acid, and also transesterification stage with CaO as catalyst. Research result shows heating with microwave irradiation is less effective in reducing free fatty acid of kemiri sunan oil with phosphate acid as catalyst. Through conventional heating with Sulfuric acid as catalyst, there is a decrease of free fatty acid to 4.25 mgKOH/g. In transesterification stage, it is achieved biodiesel with the best characteristic at oil - methanol composition is 1:4 which is with 906.69 Kg/m3 density, 12.5 cSt viscosity and free fatty acid 7.5 mg-KOH. From biodiesel product GCMS data analysis it is found that the ester methyl type being dominant in the compound are 1) methyl palmitate, 2) methyl 11 octadecanoat, 3) methyl stearate, 4) methyl linoleate and 5)) metyl α oleo stearate

Keywods: pretreatment, esterification , micro wave irradiation , kemiri sunan oil, biodiesel

PENDAHULUAN

Kebutuhan akan energi terus melonjak seiring dengan meningkatnya populasi manusia di dunia. Sejauh ini, kebutuhan energi masih disuplai oleh bahan bakar fosil yang sifatnya tidak dapat diperbaharui, sehingga jika digunakan terus menerus akan mempercepat habisnya cadangan energi. Hal tersebut menyebabkan terjadinya kelangkaan dan kenaikan harga bahan bakar. Oleh karena itu, dibutuhkan sumber bahan bakar alternatif yang sifatnya terbarukan. Salah satu contoh bahan bakar terbarukan yang kini tengah dikembangkan adalah biodiesel. Biodiesel merupakan bahan bakar cair yang diperoleh dari reaksi kimia antara minyak atau lemak dengan alkohol yang biasa disebut proses transesterifikasi[1, 2]

Penelitian mengenai biodiesel dewasa ini juga mengarah pada pencarian sumber minyak nabati yang bersifat *non edible* sehingga tidak mengakibatkan persaingan dengan komoditas pangan. Salah satu tanaman yang memiliki potensi untuk dijadikan bahan dasar produk biodiesel yaitu kemiri sunan. Kemiri sunan (*Reutealis trisperma* (Blanco) Airy Shaw) berpotensi sebagai bahan dasar untuk produksi biodiesel karena memiliki kandungan minyak yang cukup tinggi yaitu sekitar 50-52 % [2], dan tidak dimanfaatkan sebagai bahan pangan karena mengandung asam α-eleostearat yang bersifat racun [3].

Ditinjau dari karakteristik bahan , minyak kemiri sunan tidak dapat digunakan sebagai bahan dasar dalam sintesis biodiesel l secara langsung karena memiliki bilangan asam yang tinggi. Oleh karena itu sebelum digunakan perlu dilakukan proses pretreatment untuk menurunkan bilang asam tersebut, dan dilanjutkan dengan proses transesterifikasi . Kedua tahapan proses pembuatan biodiesel ini membutuhkan pemanasan . Beberapa kajian literature menginformasikan potensi radiasi gelombang micro sebagai sumber pemanasan dalam suatu proses pembuatan bidiesel [4,5,6].

Berdasarkan kajian diatas , pada penelitian dilakukan sintesis biodiesel dengan menggunakan irradiasi gelombang micro sebagai sumber energi /pemanasan untuk mengetahui potensi pemanfaatan irradiasi gelombang micro dalam sintesis biodiesel.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini merupakan penelitian eksperimen dengan tahapan :

a. Ekstraksi minyak dari bahan menggunakan pelarut n heksana yang dilanjutkan dengan proses degumming menggunakan asam posfat untuk menghilangkan gum yang terkandung dalam minyak . Produk minyak yang dihasilkan dikarakterisasi (bil. Asam viskositas dan densitas)

b. Esterifikasi sebagai Pretreatment untuk menurunkan bilangan asam minyak kemiri . Esterifikasi dilakukan dengan memvariasi a) sistem pemanasan, b) jenis dan komposisi asam sebagai katalis, dengan perbandingan minyak /methanol 1 : 1. [6,7]

c. Tahap transesterifikasi berkatalis CaO dengan melakukan variasi perbandingan minyak dan methanol untuk mendapatkan kondisi optimum[8]

Tabel 1. Rancangan Pelaksanaan proses Esterifikasi

Sistem pemanasan	**Bilangan asam**			
	Konvensional		**Mikro wave**	
katalis / **% katalis**	**H_3PO_4**	**H_2SO4**	**H_3PO_4**	**H_2SO4**
2,5				
5				
7,5				
10				
12,5				
15				

Tabel 2 Rancangan Penelitian Proses Transesterifikasi (Tahap II)

Perbandingan minyak dan metanol (w/w)	Rendemen Metil Ester (Biodiesel)	Karakteristik Sifat Fisika dan Kimia dari Metil Ester (Biodiesel)		
		Densitas (kg/m^3)	Bilangan Asam (mg KOH/g)	Viskositas (mm^2/s)
1:1				
1:2				
1:3				
1:4				

d. **Karakterisasi biodiesel** meliputi analisis sifat fisika dan kimia yaitu bilangan asam, densitas, dan viskositas. Analisis komposisi kimia biodiesel dilakukan menggunakan GCMS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1.1. Ekstraksi Minyak Kemiri Sunan

Minyak yang diperoleh dari hasil ekstraksi berwarna merah kecoklatan dan mengandung getah atau lendir yang mengakibatkan kekeruhan dan pengentalan pada minyak, yang ditunjukkan denganga dengan tingginya viskositas minyak kemiri sunan . Secara natural minyak kemiri sunan berwarna kuning jernih . Perubahan warna ke arah yang lebih gelap menunjukkan bahwa selama proses ekstraksi terjadi proses oksidasi yang menyebabkan perubahan sifat kimia dan sifat fisik antara lain peningkatan bilangan asam dan viskositas [9]. Untuk menghilangkan getah dilakukan proses *degumming* menggunakan H_3PO_4 0,8% (v/v). [10]. Tabel 3 memaparkan perbandingan beberapa sifat fisik dan kimia minyak kemiri sunan sebelum dan sesudah proses *degumming*

Tabel 3. Sifat fisik minyak kemiri sunan hasil ekstraksi

Parameter	**Satuan**	**Nilai**	
		Sebelum degumming	**Sesudah degumming**
Densitas	kg/m^3	916,94	916,51
Viskositas	cSt	74,3	66,2
Angka Asam	mg KOH/g sampel	43	46

Proses *degumming* dapat menurunkan viskositas dari 74,3 cSt menjadi 66,2 cSt dengan penurunan sebesar 11%. Nilai bilangan asam minyak kemiri sunan baik sebelum maupun sesudah proses degumming cukup tinggi yaitu 43 dan 46..

Esterifkasi

Tahap esterifikasi bertujuan untuk menurunkan bilangan asam minyak sebelum dilakukan tahap transesterifikasi berkatalis basa (CaO). Tabel 4 memaparkan nilai bilangan asam dengan berbagai kondisi percobaan

Tabel 4. Nilai bilangan asam minyak setelah proses esterifikasi dengan berbagai kondisi

Sistem pemanasan	**Bilangan asam**			
	Konvensional		**Mikro wave**	
katalis / **% katalis**	**H_3PO_4**	**H_2SO4**	**H_3PO_4**	**H_2SO4**
2,5	-	**4,5**	-	**-**
5	27	**6,3**	42	**30,5**
7,5	30	**6,5**	42	**-**
10	21	**-**	30	**-**
12,5	31		72	
15	36		78	
Minyak kemiri awal	**46**			

Transesterifikasi

Proses Transesterifikasi dilakukan menggunakan katalis CaO 1,5 % [11] , system pemanasan dengan radiasi gelombang mikro . Sedangkan perbandingan massa minyak /methanol bervariasi antara 1 : 1 sampai 1: 5. Terhadap Produk yang dihasilkan dilakukan uji sifat fisik dan sifat kimia yang hasilnya dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 1. Perbandingan sifat fisik dan sifat kimia produk biodiesel pada berbagai perbandingan massa minyak metanol

Jenis Minyak		Densitas (kg/m3)	Viskositas (cSt)	Angka Asam (mg KOH/ g sampel)
Minyak awal		916,94	74,3	43
Minyak hasil *degumming*		916,51	66,2	46
Minyak hasil Esterifikasi		-	-	21
Biodiesel dengan perbandingan minyak metanol	1:1	917,22	37,8	23
	1 : 2	914, 81	37,3	26
	1 : 3	912,69	37,1	30
	1 : 4	911, 69	36,8	30
	1 : 5	914,12	41,5	30
SNI		850-890	2,3-6,0	maks 0,8

Penelitian ini bertujuan mengetahui potensi penggunaan irradiasi gelombang micro pada sintesis biodiesel dari minyak kemiri sunan yang meliputi tahap esterifikasi dan transesterifikasi. Dari hasil pengukuran beberapa sifat atau karakteristik produk yang dihasilkan dengan memvariasi perbandingan massa minyak : methanol, dapat disimpulkan bahwa produk belum memenuhi standar kualitas sesuai standar nasional Indonesia untuk biodiesel (SNI). Penyebab tidak tercapainya standar kualitas ini sangat berkaitan dengan karakteristik minyak kemiri sunan yang memiliki kandungan Gum (getah) cukup tinggi, yang tidak berhasil dihilangkan dengan metode degumming yang dilakukan. Hal ini terlihat dari masih tingginya nilai viskositas setelah proses degumming. Minyak dengan tingkat kekentalan tinggi juga menyebabkan tidak efektifnya proses esterifikasi yang ditunjukkan dengan nilai bilangan asam produk yang masih tinggi. Hal ini berkaitan iradiasi gelombang mikro untuk pemanasan hanya dapat digunakan untuk waktu yang tidak lama hanya dalam skala menit,

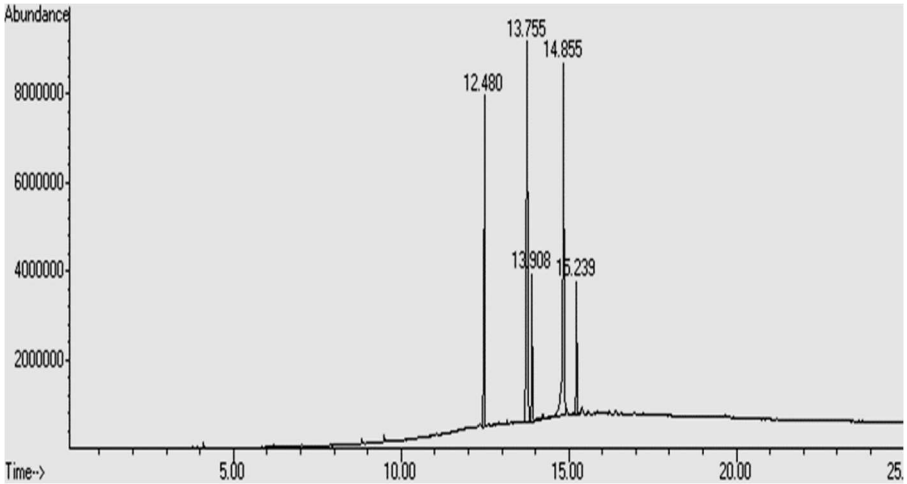
Walaupun perubahan nilai tiga karakteristik yang diukur kurang sifnifikan, belum dapat disimpulkan bahwa iradiasi gelombang mikro tidak dapat digunakan sebagai

sumber pemanasan dalam reaksi transesterifikasi tetapi disebabkan karena sifat awal bahan yang digunakan yang mempengaruhi efektivitas reaksi

Oleh karena sifat awal minyak sangat menentukan keberhasilan reaksi pembuatan biodiesel yang sekaligus akan menurunkan nilai viskositas dan densitas sebagai tujuan utama proses transesterifikasi, maka tahap preparasi bahan sebelum dilakukan reaksi menjadi factor yang perlu mendapat perhatian. Pada penelitian ini proses degumming sebagai tahap preparasi bahan dilakukan mengacu pada prosedur degumming dari beberapa penelitian terdahulu dengan bahan bukan minyak kemiri sunan. Dan ternyata hasilnya kurang efektif yang ditunjukkan dengan masih tingginya nilai viskositas. Ini berarti prosedur degumming untuk minyak kemiri sunan masih perlu diteliti lebih lanjut.

1.2. Karakterisasi Biodiesel dengan GCMS

Produk biodiesel yang paling optimum dengan perbandingan minyak dan metanol 1:4 (w/w), yang memiliki nilai densitas dan viskositas terendah dikarakterisasi dengan GC-MS untuk mengetahui metyl ester yang terkandung dalam produk biodiesel tersebut. Hasil analisa GC-MS ditunjukkan pada gambar berikut.



Gambar 1. Kromatogram hasil GC-MS produk transesterifikasi dengan perbandingan minyak dan metanol 1:4 (w/w)

Dari gambar diatas diketahui terdapat 5 puncak dominan yaitu puncak dengan waktu retensi 12,480; 13,755; 13,908; 14,855 dan 15,329. Setiap puncak yang keluar dalam kromatogram menunjukkan satu molekul yang diduga dapat berupa metil ester atau senyawa lain yang terdapat pada produk biodiesel. Analisis pola fragmentasi MS masing masing puncak dan membandingkan dengan pola fragmentasi senyawa yang telah diketahui yang terdapat pada library alat , maka dapat diketahui baha lima puncak

dominan merupakan puncak dari metil ester, yang secara lengkap disajikan pada Tabel 6.

Tabel 6. Hasil analisa GC-MSdari produk transesterifikasi dengan perbandingan minyak dan metanol 1:4 (w/w)

Rt	BM	Data Menurut Library	SI	% Komposisi
12,480	270,26	metil heksadekanoat (metil palmitat)	98	16,341
13,755	296,27	metil 11-oktadekanoat	99	38,523
13,908	298,29	metil oktadekanoat (metil stearat)	99	5,312
14,855	292,24	metil 9-cis-11-trans-13-trans-oktadekatrionat	99	32,262
15,239	292,24	metil 9,12,15-oktadekatrionat (metil linolenat)	89	7,562

Data GCMS juga dapat dijadikan indicator telah terjadi reaksi transesterifikasi minyak kemiri sunan yang menghasilkan metil ester asam lemak dengan menggunakan irradiasi gelombang mikro sebagai sumber pemanasan.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa penggunaan asam posfat sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi minyak kemiri sunan kurang efektif yang ditun jukkan dengan masih tingginya bilangan asam produk (**21 mg-KOH/g**) . Sebaliknya penggunaan asam sulfat dapat menurunkan bilangan asam sampai dibawah lima (**4,5 mgKOH/g**) dari keadaan awal (**46 mg KOH/g)**

Proses transesterifikasi dengan variasi perbandingan minyak dan metanol menggunakan metode pemanasan irradiasi gelombang mikro menunjukkan keberhasilan reaksi karena telah berhasil mengubah trigliserida menjadi metil ester yang diketahui melalui analisis GCMS produk. ditunjukkan dengan penurunan nilai densitas dan viskositas. Terdapat lima jenis metil ester yang dominan yaitu 1) metil palmitat, 2) metil 11 oktadekanoat, 3) metil stearate, 4) metil linolenat dan 5) α oleostearat .

Uji densitas dan viskositas terhadap produk transesterifikasi menunjukkan nilai penurunan terbesar untuk kedua parameter ini adalah pada reaksi dengan perbandingan minyak: methanol 1 : 4 yaitu densitas 906,69 kg/m^3 dan viskositas 12,5 cSt. Nilai ini belum memenuhi standar kualitas sebagai bahan biodiesel.

SARAN

Penelitian ini merupakan penelitian pendahuluan mengenai penggunaan pemanasan dengan irradiasi gelombang mikro pada sintesis biodiesel dari minyak kemiri sunan. Untuk mendapatkan hasil yang lebih baik perlu dilakukan penelitian lanjut terutama mengenai preparasi awal minyak kemiri sunan, karena minyak kemiri sunan dengan tingkat kekentalan yang sangat tinggi sangat berpengaruh terhadap reaksi baik dalam efektifitas reaksi transesterifikasi

Selanjutnya juga perlu penelitian mengenai metode pemurnian produk setelah proses reaksi selesai agar pengotor pengotor yang dapat mempengaruhi kualitas dapat dihilangkan dengan sempurna .

Dari penggunaan katalis asam posfat H_3PO_4 yang belum mampu memberikan hasil yang optimal, perlu dilakukan penelitian mengenai penggunaan *support catalyst* untuk meningkatkan kemampuan H_3PO_4.sebagai katalis. Sehingga penggunaan katalis ramah lingkungan dapat terwujud

DAFTAR PUSTAKA

[1] Chopade, S. G., Kulkarni, K. S., Kulkarni, A. D., & Topare, N. S. 2011. Solid Heterogenous Catalysts for Production of Biodiesel from Trans-Esterification of Triglycerides with Metanol: A Review. *Acta Chimica & Pharmaceutica Indica*, 2(1), 8-14.

[2] Herman, M., Pranowo, D. 2011. *Karakterisik Buah dan Minyak Kemiri Sunan (Reutealis trisperma (Blanco) Airy Shaw) Populasi Majalengka dan Garut*. *Buletin RISTRI,* 2(1), 21-27.

[3] Aunillah, A., Pranowo, D. (2012). Karakteristik Biodiesel Kemiri Sunan Menggunakan Proses Transesterifikasi Dua Tahap. *Journal of Industrial and Beverage Crops,* 3 (3), 193-200.

[4] Pranowo, D., Syakir, M., Prastowo, B., Herman, M., Aunillah, A., & Sumanto. 2014. *Pembuatan Biodiesel dari Kemiri Sunan (Reutealis trisperma (Blanco) Airy) dan Pemanfaatan Hasil Samping*. Jakarta: IAARD Press.

[5] Dewi, C. 2012. *Pemanfaatan Geombang Mikro dalam Pembuatan Biodiesel Berbahan Dasar Minyak Jelantah dengan Menggunakan Katalis KOH*. Skripsi. Jakarta: FMIPA UNJ.

[6] Tippayawong, A., & Sittisun, P. 2012. Countinous-Flow Transesterification of Crude Jatropha Oil with Microwave Irradiation. *Scientia Iranica,* 19(5), 1324-1328.

[7] Holilah, H., Prasetyoko, D., Oetami, T. P., Santosa, E. B., Zein, Y. M., Bahruji, H., et al. 2014. The Potential of Reutalis trisperma Seed As A New Non-edible Source for Biodiesel Production. *Biomass Conversion and Biorefenery*, 1-7.

[8] Refaat, A. 2011. Biodiesel Production Using Solid Metal Oxide Catalysts. *Int. J. Environ. Sci. Tech, 203-221.*

[9] Pranowo, D., Syakir, M., Prastowo, B., Herman, M., Aunillah, A., Sumanto. (2014). *Pembuatan Biodiesel dari Kemiri Sunan dan Pemanfaatan Hasil Samping.* Jakarta: IAARD Press.

[10] Djenar, N., Lintang, N. (2012). Esterifikasi Minyak Kemiri Sunan dalam Pembuatan Biodiesel. *Bionatura-Jurnal Ilmu Hayati dan Fisik*, 14 (3), 229-235.

[11] Mat, R., Samsudin, R. A., Mohamed, M., Johari, A. (2012). Solid Catalysts and Their Application in Biodiesel Production. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis,* 7 (2), 142-149.

SNK02-07
SIFAT-SIFAT KOMPOSIT POLIVINIL ALKOHOL-MIKROFIBRIL PELEPAH KELAPA SAWIT YANG TERISI KHITOSAN

PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL-OIL PALM FROND MICROFIBRILS COMPOSITES FILLED CHITOSAN

Kurnia Wiji Prasetiyo*, Lilik Astari dan Mohamad Gopar

**Pusat Penelitian Biomaterial Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia*
Jl Raya Bogor Km 46, Cibinong-Bogor 16911, Indonesia

*E-mail: jundiazzam@yahoo.com

ABSTRAK

Mikrofibril selulosa yang diperoleh dari biomassa tergolong material baru untuk komposit polimer, dimana memiliki beberapa keunggulan diantaranya bersifat ringan namun kuat serta dapat terurai di alam. Mikrofibril selulosa dapat diekstrak dengan perlakuan kimiawi, fisika atau mekanis. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui perngaruh penambahan kitosan terhadap sifat fisik dan mekanik komposit polivinil alkohol-mikrofibril pelepah kelapa sawit. Parameter uji dalam penelitian ini adalah konsentrasi kitosan. Pulp kering pelepah kelapa sawit direndam selama 24 jam kemudian diurai menggunakan alat ultra-turrax. Konsentrasi serat yang digunakan adalah 2%. Pembuatan komposit dilakukan dengan melarutkan polivinil alkohol menggunakan hot plate stirrer pada suhu 80°C, 300 rpm selama 30 menit. Larutan komposit dituang dalam cetakan berukuran 20 x 16 x 0,1 cm. Karakterisasi sifat komposit dilakukan dengan uji fisik dan mekanis. Uji mekanis dilakukan dengan Universal Testing Mesin (UTM) yang mengacu pada standard pengujian ASTM D 882. Hasil menunjukkan bahwa variasi konsentrasi kitosan memberikan pengaruh terhadap sifat komposit.

Kata kunci: khitosan, komposit, mikrofibril kelapa sawit, polivinil alkohol, sifat fisik dan mekanik

ABSTRACT

Cellulose microfibrils generated from biomass are relative new materials for polymer composites, which have potential lightweight, high strength and biodegradable. Cellulose microfibrils can be generated by chemical, physical or mechanical treatment. The purpose of this research was to examine the effect of added chitosan on physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol-oil palm frond microfibrils composites. Chemical pulp from oil palm frond fibers were fibrillated using ultra turrax. Fiber concentration was done in 2%. Variations in concentration of chitosan used as a parameter in this study. The compound of composites were processed by hot plate stirrer at a temperature of 80° C, 300 rpm for 30 minutes. Composites were molded in sheet form size 20 x 16 x 0.1 cm. The properties of composites were evaluated by physical and mechanical test. The Universal Testing Machine was used investigate mechanical properties in accordance with ASTM D 882. Result showed that variations in concentration of chitosan affects the properties of composites.

Keywords: chitosan, composites, oil palm microfibrils, physical and mechanical properties, polyvinyl alcohol

PENDAHULUAN

Polimer sintetis berbasis minyak bumi telah menjadi unsur yang tak terpisahkan dari kehidupan manusia karena fleksibilitasnya, keteguhan, sifat-sifat fisiknya dan kemudahan dalam pembuatannya. Selama dekade terakhir produksi polimer sintetis telah meningkat dan, jika prediksi yang tepat, di masa depan akan meningkat lebih jauh. Di sisi lain proses degradasi polimer sintetis berbasis minyak bumi ini oleh alam membutuhkan waktu yang lama. Fakta ini menyebabkan akumulasi mereka di lingkungan menyebabkan problem ekologis cukup besar yang memerlukan perhatian dalam hal pengelolaan dan pemecahannya. Kondisi ini mendorong banyak studi tentang kemungkinan menggunakan serat alami atau bahan organik sebagai pengisi maupun penguat dalam komposit polimer termoplastik untuk mengurangi dominasi polimer sintetis.

Dalam beberapa tahun terakhir, polimer baru telah dikembangkan yang berbasis bahan terbarukan dan mudah didegradasi oleh alam. Pencampuran polimer sintetis dengan polimer alami merupakan cara sederhana dan praktis untuk menghasilkan material baru. Diantara jenis polimer sintetis, polivinil alkohol (PVA) dikenal sebagai polimer sintetis yang mudah terdegradasi dan tercampur dengan polimer alam seperti selulosa, pati dan kitosan sehingga memiliki potensi yang menjanjikan untuk aplikasi di berbagai bidang industri seperti biomedis dan kemasan karena didukung oleh sifat biodegradabel, biokompatibiltas, ketahanan kimia dan sifat-sifat baik lainnya dari PVA sendiri [1], [2].

Kitosan adalah polisakarida alami yang memiliki struktur yang unik, sifat yang multidimensi dan aplikasi yang luas dalam industri biomedis, farmasi dan kemasan karena kitosan sendiri tidak beracun, mudah terurai, biokompatibel, responsif, antimikroba dan memiliki kemampuan menyembuhkan [3]. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk memperbaiki sifat-sifat komposit termoplastik misalnya dengan kitosan maupun mikrofibril serat alam sebagai pengisi atau penguat. Pencampuran PVA dengan kitosan mampu meningkatkan kuat tarik, fleksibiltas dan hidrofilisitas permukaan dari komposit [4].

Dalam penelitian ini, polimer PVA berfungsi sebagai matrik komposit dan mikrofibril pelepah kelapa sawit sebagai pengisi yang memperkuat komposit. Oleh karena itu, penambahan kitosan diharapkan mampu memperbaiki sifat-sifat komposit PVA-mikrofibril pelepah kelapa sawit dimana konsentrasi kitosan dijadikan sebagai parameter.

Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh penambahan kitosan terhadap sifat-sifat komposit PVA-mikrobril pelepah kelapa sawit.

METODE PENELITIAN

Metode penelitian terdiri dari bahan dan alat yang digunakan serta prosedur kerja.

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah polimer polivinil alcohol (PVA) teknis, kitosan tipe *industrial grade* yang diproduksi oleh PT Biotech Surindo Cirebon, aquades dan mikrofibril pelepah kelapa sawit yang sudah diputihkan.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah erlenmeyer, beaker glass, alat ultra turrax, *hot plate stirrer, magnetic sitirrer*, spatula, cetakan (*casting molding*) ukuran 20 x 16 x 0,1 cm, alat spektrofotometer untuk FTIR, alat uji Universal Testing Machine (UTM), timbangan digital dan oven.

Prosedur

Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap sebagai berikut.

Persiapan bahan komposit

Persiapan bahan yang akan digunakan untuk pembuatan komposit berbasis PVA diawali dengan pembuatan mikrofibril dari pelepah kelapa sawit yang terputihkan dengan memakai alat ultra turrax selama sekitar 10 menit dalam aquades. Konsentrasi mikrofibril pelepah kelapa sawit yang terputihkan sebesar 2% berdasarkan berat komposit. Untuk matrik komposit yaitu polimer PVA dilarutkan dalam 100 ml aquades pada suhu 80° C menggunakan *hot plate stirrer* selama 30 menit dengan konsentrasi 70% berdasarkan berat komposit. Tahap berikutnya adalah dengan membuat larutan kitosan konsentrasi 1,5% berdasarkan berat

komposit dengan asam asetat 1% yang kemudian didiamkan selama 12 jam untuk menghilangkan gelembung udara dalam larutan.

Pembuatan komposit

Komposit berbasis matrik polimer PVA dibuat dengan metode basah yang diawali dengan pencampuran larutan PVA 70% dengan mikrofibril pelepah kelapa sawit yang ditambahkan larutan kitosan 1,5% dalam erlenmeyer. Proses pencampuran bahan komposit dilakukan diatas *hot plate stirrer* sekitar 5 menit sampai tercampur merata. Untuk variasi komposisi bahan komposit berbasis matrik polimer PVA ditampilkan dalam **Tabel 1**. Setelah semuan bahan tercampur sempurna dilanjutkan dengan pembuatan lembaran komposit dengan metode *casting molding* dimana larutan campuran bahan komposit dituang ke dalam cetakan plastik ukuran 20 x 16 x 0,1 cm. Kerapatan komposit adalah 1 g/cm^3 sehingga berat setiap komposit adalah 32 g yang menjadi rujukan dalam penentuan variasi tiap bahan komposit.

Tabel 1. Variasi komposisi bahan penyusun komposit berbasis PVA

Kode komposit (g)	Polimer PVA (%)	Mikrofibril pelepah kelapa sawit terputihkan (%)	Larutan kitosan (%)
A	70	25	5
B	70	20	10
C	70	15	15

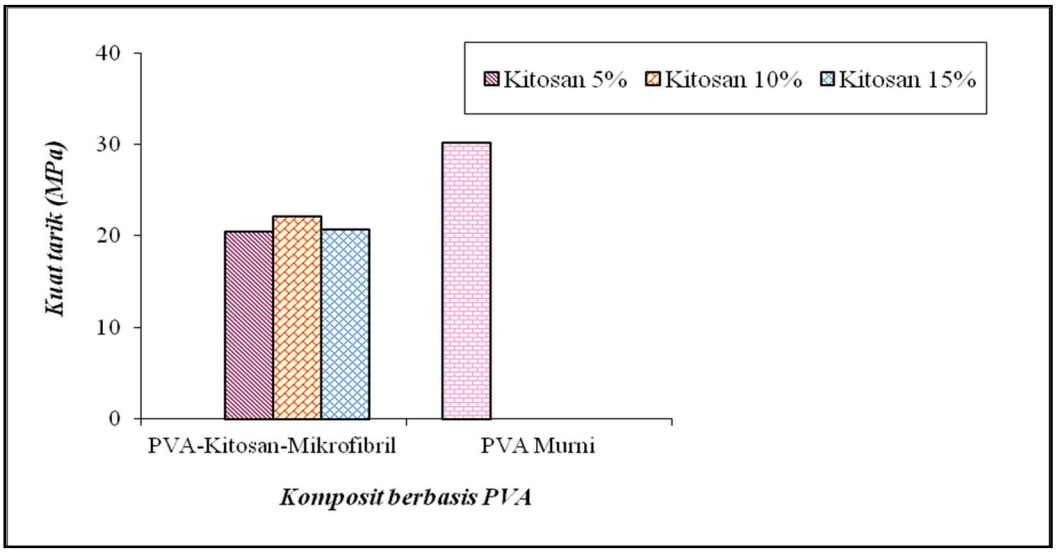
Pengujian komposit berbasis PVA

Pengujian morfologi komposit dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui ikatan yang terbentuk dari bahan penyusun komposit. Untuk pengujian sifat mekanis komposit yaitu kuat tarik, modulus tarik dan elongasi merujuk pada standar ASTM D 882 untuk Metode Standar uji *Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting* menggunakan alat *Universal Testing Machine* SHIMADZU LoadCell 1 kN.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 1 menunjukkan tentang pengaruh besaran kitosan dan adanya mikrofibril pelepah kelapa sawit terhadap kuat tarik komposit berbasis matrik PVA. Hasil memperlihatkan bahwa dengan semakin tinggi persentase larutan kitosan maupun mikrofibril pelepah kelapa

sawit terhadap matrik PVA maka nilai kuat tarik komposit cenderung lebih kecil dibanding komposit PVA murni.

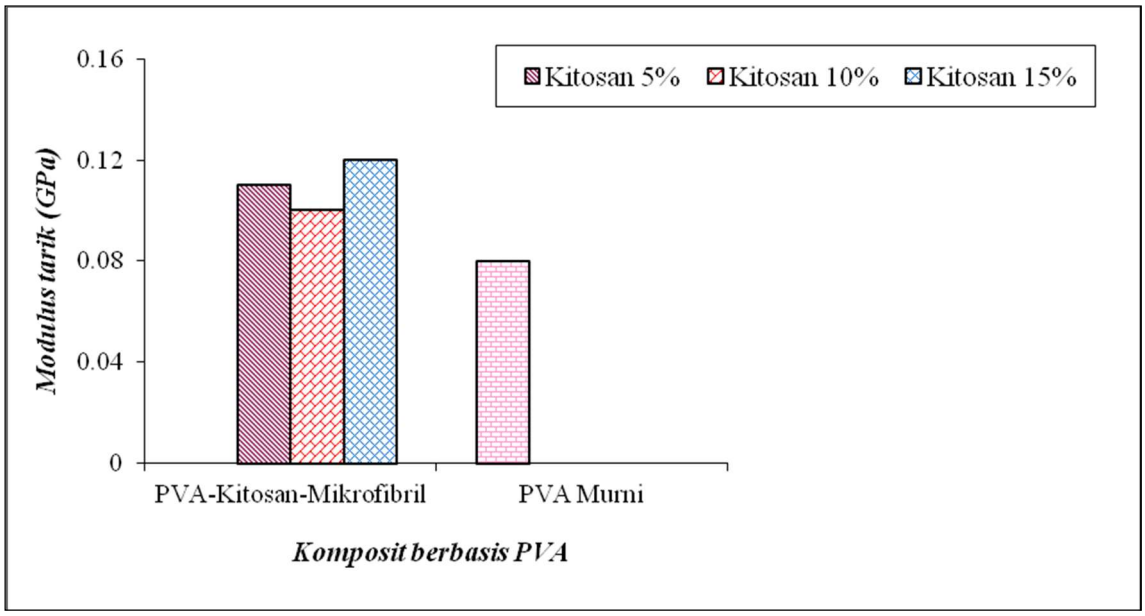


Gambar 1. Histogram kuat tarik komposit berbasis PVA

Secara umum besaran kuat tarik komposit PVA-mikrofibril pelepah kelapa sawit-kitosan pada semua variasi berkisar antara 20,46-20,73 MPa. Komposit PVA dengan larutan kitosan 10% dan mikrofibril pelepah kelapa sawit 20% memiliki nilai kuat tarik tertinggi dibandingkan komposit lainnya yang sama-sama terisi larutan kitosan dan mikrofibril pelepah kelapa sawit. Terjadinya penurunan kuat tarik komposit PVA yang terisi kitosan dan mikrofibril karena terjadinya ikatan antarmuka (*interfacial bonding*) yang rendah antara kitosan dan mikrofibril pelepah kelapa sawit dengan matrik PVA.

Dalam studi lain yang dilakukan oleh Li *et al.* [5] dan Mantia *et al.* [6] menyatakan bahwa penambahan bahan pengisi yang melebihi batas optimum tertentu akan mengurangi kekuatan tarik komposit. Hal serupa juga diungkapkan oleh Nikmatin [7] bahwa semakin banyak konsentrasi pengisi yang diberikan pada komposit akan meningkatkan jumlah aglomerasi sehingga mengurangi kekuatan tarik dan kelenturan atau regangan komposit.

Parameter modulus tarik menggambarkan sifat kekakuan dari bahan dimana semakin tinggi nilai modulus tarik suatu bahan maka bisa dikatakan bahan tersebut semakin kaku. Hasil pengujian modulus tarik yang ditampilkan dalam **Gambar 2** memperlihatkan untuk komposit berbasis matrik PVA yang terisi larutan kitosan dan mikrofibril pelepah kelapa sawit secara umum nilainya di atas nilai modulus tarik dari komposit dengan PVA murni.

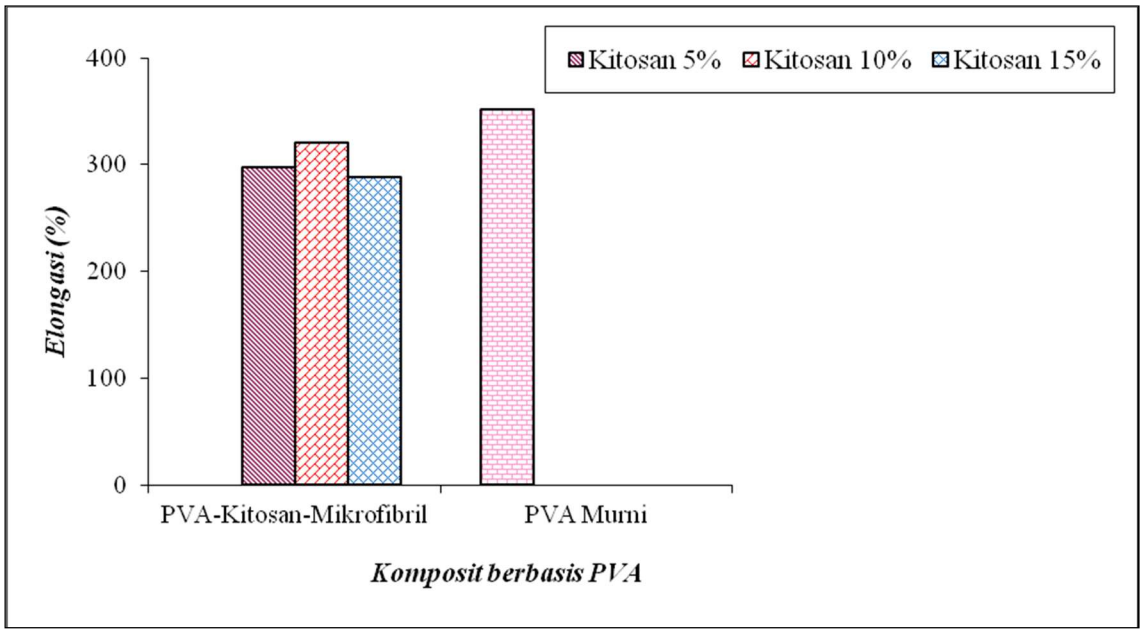


Gambar 2. Histogram modulus tarik dari komposit berbasis PVA

Besaran nilai modulus tarik komposit berbasis matrik PVA yang terisi larutan kitosan dan mikrofibril pelepah kelapa sawit berkisar antara 0,10-0,12 GPa. Terjadinya kenaikan nilai modulus tarik komposit berbasis PVA yang terisi kitosan dan mikrofibril serat alam terkait dengan pengaruh sifat kekakuan dari kitosan sehingga mampu meningkatkan rigiditas dari komposit yang terisi kitosan maupun mikrofibril pelepah kelapa sawit

Penggunaan kitosan sebagai pengisi yang semakin banyak antara 0% sampai 40% akan meningkatkan kekakuan komposit secara signifikan yang berpengaruh pada meningkatnya besaran kekuatan elastitas dari komposit dengan matrik polimer sintetis misalnya polipropilena (PP) [8]. Penambahan kitosan dalam komposit PVA sebagai pengisi terbukti efektif dalam meningkatkan dispersi, adhesi dan kompatibilitas. Bisa dikatakan bahwa sistem yang terdiri dari kitosan yang bersifat hidrofilik dengan adanya gugus hidroksil yang bersifat polar sekaligus hidrofobik dengan adanya gugus amina yang bersifat polar dan matriks PVA dengan gugus hidroksil yang bersifat polar mampu berikatan secara fisik dan kimia.

Fenomena penurunan nilai kuat tarik pada komposit berbasis matrik PVA yang terisi kitosan juga terjadi pada nilai elongasinya dimana semakin besar persentase kitosan maupun mikrofibril akan menghasilkan komposit dengan nilai elongasi yang semakin kecil. Besaran rata-rata nilai elongasi komposit pada semua variasi persentase kitosan maupun mikrofibril pelepah kelapa sawit ditunjukkan dalam **Gambar 3** yang berkisar antara 288,35-320,92%. Nilai tersebut masih di bawah nilai elongasi komposit PVA murni sebesar 351,12%.



Gambar 3. Histogram besaran elongasi dari komposit berbasis PVA

Semakin banyak persentase kitosan yang ditambahkan dalam komposit berbasis matrik PVA disatu sisi meningkatkan kekakuan namun disisi lain mengurangi elastisitas serta kelenturan komposit yang berpengaruh pada duktilitas atau keliatan sehingga menurunkan nilai elongasi komposit. Dalam penelitian ini bisa dikatakan diperoleh persentase optimum dari kitosan sebagai pengisi komposit PVA pada konsentrasi 10% yang bisa menghasilkan nilai elongasi di atas komposit berbasis matrik PVA pada persentase kitosan 5% dan 15%.

Hasil penelitian Morreale *et al.* [9], menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi serbuk kayu, serat alam atau bahan pengisi mengurangi besaran elongasi dari komposit yang menggunakan polimer sintetis maupun polimer biodegradabel. Duktilitas komposit akan berkurang secara signifikan seiring dengan penambahan serbuk kayu/bahan pengisi lebih dari 30%.

KESIMPULAN

Penambahan larutan kitosan ke dalam komposit berbasis matrik PVA dengan mikrofibril pelepah kelapa sawit belum bisa memperkuat komposit yang dihasilkan secara signifikan. Secara umum larutan kitosan dalam komposit berbasis PVA berpengaruh pada peningkatan modulus tarik namun mengurangi nilai kuat tarik dan elongasi. Komposisi dari komposit berbasis PVA terisi kitosan yang memiliki sifat fisik dan mekanik tertinggi adalah pada konsentrasi kitosan 10% dan mikrofibril pelepah kelapa sawit 20%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didukung oleh Program Produk Unggulan Kedeputian Ilmu Pengetahuan Hayati Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia tahun 2016 yang berjudul Produksi Media Tanam Vertikal Untuk Industri Kecil Menengah.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Szabo, C.Z.K., M. Stroescu, A.S. Guzun, S.I. Jinga, S. Szilvester, I. Jipa, and T. Dobre. 2012. Biodegradation Behavior of Composite Films with Poly (Vinyl Alcohol) Matrix. Journal Polymer Environmnet. 20:422-430.

[2] Pavaloiu, R.D., A.S. Guzun, M. Stroescu, S.I. Jinga, and T. Dobre. 2014. Composite film of poly (vinyl alcohol)-chitosan-bacterial cellulose for drug controlled release. International Journal of Biological Macromolecules. 68:117-124.

[3] Shukla, S., A. Mishra, O. Arotiba, B. Mamba. 2013. International Journal of Biological Macromolecules. 59:46-58.

[4] Bonilla, J., E. Fortunati, L. Atares, A. Chiralt, J.M. Kenny. 2014. Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol-chitosan biodegradable films. Food Hydrocolloids. 35:463-470.

[5] Li, XH, Meng YZ, Zhu Q, Tjong SC. 2003. Thermal decomposition characteristics of poly(propylene carbonate) using TG/IR and Py GC/MS techniques. Polym Degrad Stab.; 81:157-65.

[6] Mantia, F.P.L., Morreale, M. and Mohd Ishak, ZA. 2006. Processing and mechanical properties of organic filler-polypropylene composites. Journal Appl Polymer Science; 96: 1906-13.

[7] Nikmatin, S. 2012. Bionanokomposit Filler Nanopartikel Serat Kulit Rotan Sebagai Material Pengganti Komposit Sintetis Fiber Glass Pada Komponen Sepeda Motor. Desertasi : Sekolah Pascasarjana IPB. Bogor.

[8] Husseinsyah, S., Amri, F., and Husin, K. 2010. Chemical modification of chitosan-filled polypropylene (PP) composites: The effect of 3-Aminopropyltriethoxysilane on mechanical and thermal properties. International Journal of Polymeric Materials. 60:429-440.

[9] Morreale, M., Scaffaro, R., Maio, A. and Mantia, F.P.L. 2008. Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer. Composites: Part A 39, pp. 503-513.

SNK02-08

AKTIVASI ARANG AKTIF SECARA FISIKA DARI LIMBAH PABRIK CPO (*CRUDE PALM OIL*) SEBAGAI ADSORBEN METILEN BIRU

Rahmawaty[1]*, Buhani[2], dan Suharso[2]

[1]) Mahasiswa Magister Kimia
[2])Jurusan Kimia,Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung
Jl. SoemantriBrojonegoro No.1 Gedung Meneng Bandar Lampung 35145

email: rahma.waty1201@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan limbah pabrik CPO menjadi arang aktif sebagai adsorben metilen biru. Eksperimen diawali dengan proses karbonisasi dan dilanjutkan aktivasi arang aktif secara fisika. Arang aktif hasil aktivasi dikarakterisasi dengan Scanning Electron Microscope (SEM) untuk mengetahui morfologi permukaan. Uji adsorpsi arang aktif terhadap metilen biru dilakukan dengan metode batch, meliputi penentuan pH, waktu kontak dan konsentrasi optimum. Adsorpsi metilen biru pada arang aktif optimum pada pH 11 dengan waktu kontak 60 menit menghasilkan kapasitas adsorpsi sebesar 22,42 mg g^{-1}.

Kata Kunci : CPO, arang aktif, metilen biru, kapasitas adsorpsi

ABSTRACT

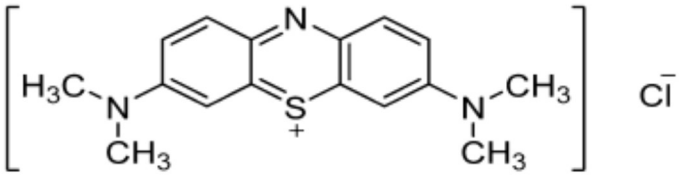
This research studies the utilizationof CPO (Crude Palm Oil) industrial waste into an activated charcoal as an adsorbent of methylene blue. Experiment was started with the carbonization and continued with physically activating of the charcoal. The activated charcoal was characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) to determine the surface morphology. The adsorption tests of the activated charcoal in adsorbing methylene blue wereperformed by the batch method including the determination of a pH, contact time and optimum concentration. The methylene blue adsorption on the activated charcoal is optimum at a pH 11 with a contact time of 60 minutes producing the adsorption capacity of 22.425 mg g^{-1}.

Keywords: CPO, activated charcoal, methylene blue, adsorption capacity

PENDAHULUAN

Industri tekstil saat ini di Indonesia berkembang dengan pesat. Bertambahnya industri di bidang ini menyebabkan meningkatnya bahan pencemar yang berasal dari pembuangan limbah industri. Salah satu limbah yang dihasilkan adalah limbah zat warna. Salah satu zat warna yaitu metilen biru merupakan bahan pewarna *thiazine* yang umum digunakan pada industri tekstil, karena harganya relatif murah dan mudah diperoleh [1]. Metilen biru merupakan zat warna dasar yang penting dalam proses pewarnaan kulit, kain mori, dan kain katun [1,2].

Metilen biru yang memiliki rumus kimia $C_{16}H_{18}ClN_3S$, adalah senyawa hidrokarbon aromatik yang beracun dan merupakan zat warna kationik dengan daya adsorpsi yang sangat kuat. Pada umumnya metilen biru digunakan sebagai pewarna sutra, wool, tekstil, kertas, peralatan kantor dan kosmetik. Metilen biru juga kerap digunakan sebagai bakterisida dan fungisida pada akuarium [1].Struktur metilen biru ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur metilen biru

Metilen biru dapat menyebabkan beberapa efek yang merugikan. Apabila terkena paparan metilen biru secara akut dapat meningkatkan detak jantung, muntah, *shock*, pembentukan *Heinz Body*, *cyanosis*, *jaundice*, *quadriplegia* dan jaringan nekrosis pada manusia [1,3,4]. Beberapa efek tersebut merupakan alasan yang menyebabkan pentingnya menghilangkan metilen biru dari perairan.

Beberapa cara mengolah limbah yaitu dengan cara filtrasi, flokulasi, penghilangan warna (dekolorisasi), dan adsorpsi. Di antara cara tersebut, adsorpsi merupakan teknik mengolah limbah yang paling umum dan sering digunakan karena biayanya murah, metodenya sederhana, mudah dilakukan, dan cocok untuk zat yang beracun [1,5].

Salah satu adsorben yang banyak di gunakan untuk mengurangi kadar metilen biru di perairan adalah arang aktif [1,6]. Sumber arang aktif yang digunakandapat berasal dari cangkang kelapa sawit (limbah CPO). Penggunaan arang aktif dari cangkang kelapa sawit karena bahan yang lebih mudah di dapat dan juga upaya pengelolaan terhadap limbah [7]

Arang aktif adalah arang yang konfigurasi atom karbonnya dibebaskan dari ikatan dengan unsur lain, serta rongga atau pori dibersihkan dari senyawa lain atau kotoran sehingga·permukaan dan pusat aktif menjadi luas atau daya adsorbsi terhadap cairan dan gas akan meningkat [8].

Arang adalah suatu bahan padat yang berpori-pori dan merupakan hasil pembakaran dari bahan yang mengandung karbon. Sebagian dari pori-porinya masih tertutup dengan hidrokarbon, ter, dan senyawa organik lain. Komponennya terdiri dari karbon terikat *(fixed carbon),* abu, air, nitrogen, dan sulfur [9].

Metode penggunaan ozon dan photooksidasi telah dikembangkan untuk mengolah limbah tekstil [10]. Metode ozonasi dan photooksidasi memerlukan biaya yang sangat tinggi dan sukar jika diterapkan untuk masyarakat.

Pengurangan warna pada limbah tekstil dengan arang aktif menggunakan berbagai adsorben mendapatkan hasil bahwa arang aktif adalah yang paling efektif dengan pengurangan warna 90% [11,12]. Arang aktif komersial berhasil menurunkan intensitas zat warna metilen biru sebesar 80-90% [13].

Pada cara ini, proses aktivasi dilakukan dengan menggunakan suhu tinggi didalam sistem tertutup tanpa udara sambil dialiri gas inert. Saat ini terjadi reaksi lanjutan pemecahan atau peruraian sisa deposit tar dan senyawa hidrokarbon sisa karbonisasi keluar dari permukaan arang sebagai akibat gas suhu tinggi dan adanya aliran gas inert, sehingga akan dihasilkan arang dengan luas permukaan yang cukup luas atau disebut arang aktif [14].

Untuk mengetahui kemampuan penyerapan/adsorpsi arang aktif dari limbah CPO terhadap metilen biru maka dilakukan serangkaian eksperimen adsorpsi meliputi penentuan beberapa parameter kinetika dan isoterm adsorpsi melalui penentuan waktu kontak, pH optimum, dan variasi konsentrasi metilen biru. Data yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan arang aktif komersil.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan yaitu cangkang kelapa sawit. Larutan metilen biru sebagai adsorbat, larutan buffer, HCl atau NaOH ditambahkan untuk membuat variasi pH.

Alat

Alat yang digunakan yaitu alat-alat gelas, timbangan, *furnace*, oven. Instrumen yang digunakan spektrofotometer UV-Vis untuk analisis kadar metilen biru dan *SEM* untuk analisis morfologi permukaan.

Proses Aktivasi Arang Aktif

Setelah limbah CPO (tempurung kelapa sawit) melewati proses persiapan dan karbonisasi, langkah selanjutnya adalah proses aktivasi.Tahap aktivasi dilakukan dengan menggiling arang sampai ukuran 90-250 μm lalu memanaskannya di dalam tanur pada suhu 200 °C selama 1 jam.

Uji Adsorpsi

a. Penentuan Dosis Arang Aktif Optimum

Sebanyak 20 mL metilen biru 100 ppm ditambah arang aktif dengan variasi berat 50-500 mg. Campuran tersebut diaduk menggunakan pengaduk magnetselama 15 menit, lalu dibiarkan selama 30 menit, kemudian disaring dengan pompa vakum. Filtrat yang dihasilkan di analisis dengan spektrofotometer UV-Vis. Jumlah metilen biru teradsorpsi dihitung menggunakan persamaan kesetimbangan massa :

$$Q = (C_o - C_e)\ V/ \qquad (1)$$

Dimana Q menyatakan jumlah ion metilen biru yang teradsropsi (mg g^{-1}), C_o dan C_e menyatakan konsentrasi awal dan kesetimbangan dari metilen biru (mmol L^{-1}), W adalah massa adsorben (g), V adalah Volume larutan metilen biru (L)

b. Penentuan pH Optimum

Sebanyak 0,05 g arang aktif (dosis optimum pada percobaan a)dimasukkan ke dalam 5 buah erlenmeyer.Kemudian sebanyak 20 mL larutan metilen biru 100 ppm ditambahkan ke dalam masing-masing erlenmeyer tersebut dan diatur pHnya masing-masing pada pH3, 6, 7, 9 ,dan 11dengan menggunakan larutan penyangga. Campuran tersebut diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 15 menit, lalu dibiarkan selama 30 menit, kemudian disaring dengan pompa vakum. Filtrat yang dihasilkan di analisis dengan spektrofotometer UV-Vis.

c. Penentuan Waktu Optimum

Dosis arang aktif optimum dimasukkan ke dalam 8 buah erlenmeyer. Kemudian sebanyak 20 mL larutan metilen biru 100 ppm dengan pH optimum ditambahkan ke dalam masing-masing erlenmeyer. Selanjutnya larutan tersebut diaduk menggunakan pengaduk magnetdengan variasi waktu kontak yaitu 0-150 menitkemudian disaring dengan pompa vakum. Filtrat yang dihasilkan di analisis dengan spektrofotometer UV-Vis.

d. Penentuan Konsentrasi Optimum Metilen Biru

Dosis arang aktif optimum dimasukkan ke dalam 8 buah erlenmeyer. Kemudian sebanyak 20 mL larutan metilen biru dengan konsentrasi 0-300 ppm dengan pH optimum

ditambahkan ke dalam masing-masing erlenmeyer, selanjutnya larutan tersebut diaduk menggunakan pengaduk magnetselama waktu optimum, lalu disaring dengan pompa vakum. Filtrat yang dihasilkan di analisis dengan spektrofotometer UV-Vis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Aktivasi dan Karakterisasi Arang Aktif

Untuk mengetahui kualitas arang aktif dari limbah CPO, maka di lakukan uji rendemen, kadar air, kadar abu, kadar zat terbang dan kadar karbon terikat. Hasil yang didapat dibandingkan dengan arang aktif komersil yang umumnya digunakan di laboratorium. Karakteristik arang aktif dari limbah CPO dan arang aktif komersil dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik arang aktif

Aktivasi	Persentase (%)	
	Fisika	Komersil
Rendemen	90.56	-
Kadar Air	2.74	6.55
Kadar Abu	22.73	64.35
Kadar Zat Terbang	37.70	24.71
Karbon Terikat	74.53	29.10

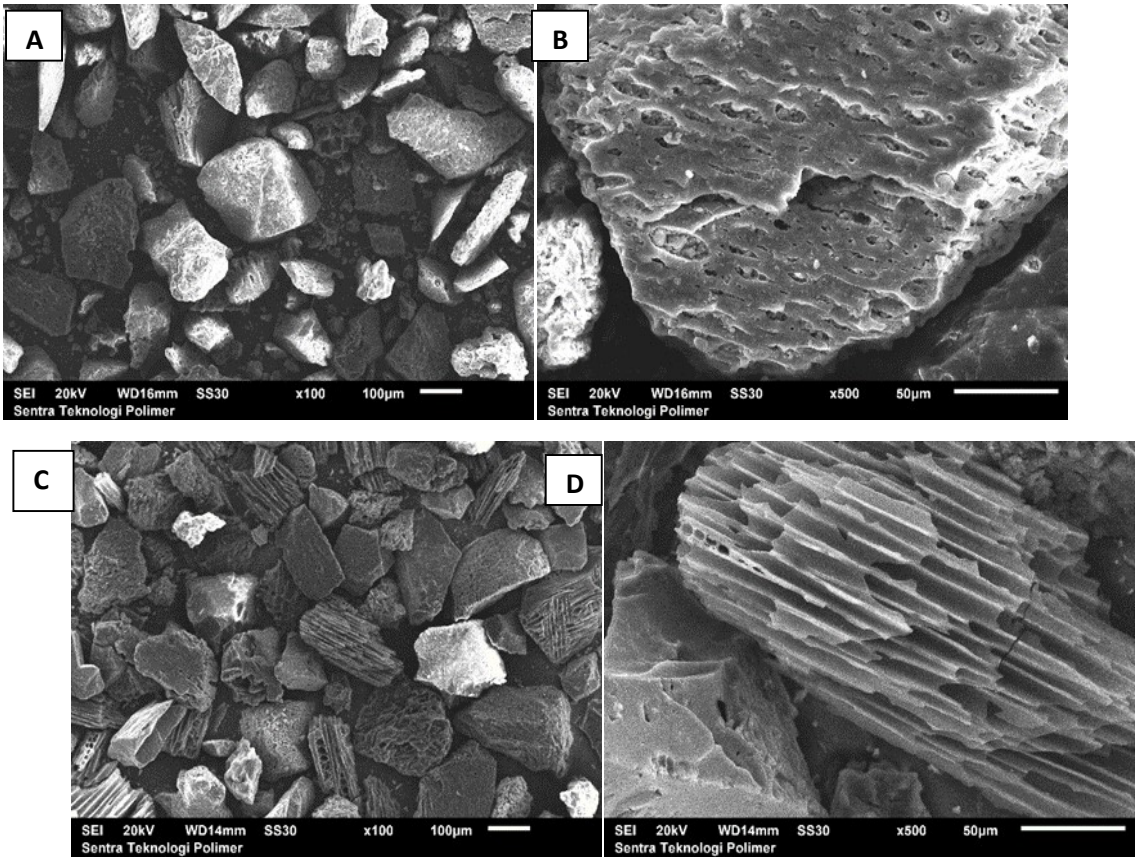
Berdasarkan data pada Tabel 1. kadar air dan kadar abuarang aktif yang diaktivasi secara fisika lebih kecil dari arang aktif komersil. Sedangkan kadar zat terbang dan karbon terikat aktivasi fisika lebih besar dari yang arang aktif komersil.

Aktivasi dilakukan untuk meningkatkan luas permukaan dari arangdengan cara menghilangkan senyawa tar dan senyawa sisa-sisa pengarangan. Daya serap arang aktif semakin kuat bersamaan dengan meningkatnya konsentrasi dari aktivator yang ditambahkan. Hal ini memberikan pengaruh yang kuat untuk mengikat senyawa-senyawa tar keluar melewati mikro pori-pori dari arang aktif sehingga permukaan dari arang aktif tersebut semakin lebar atau luas yang mengakibatkan semakin besar pula daya serap arang aktif tersebut. Morfologi permukaan (Gambar 2) hasil analisis dengan SEM menunjukkan bahwa aktivasi pori fisika semakin terbuka setelah di aktivasi.

Analisa SEM pada pembesaran 100x dan 500x, menunjukkan bahwaarang aktif komersil (C, D) memiliki warna yang lebih kontras dibandingkan dengan warna pada arang aktivasi fisika (A, B). Hal ini disebabkan karena arang aktif komersiltelah melalui proses

aktivasi baik secara fisika maupun kimia sehingga memiliki morfologi permukaan yang berbentuk kapsul dan mempunyai rongga yang besar.

Hal ini sejalan dengan tujuan dari aktivasi untuk membuka rongga sehingga arang aktif mempunyai pori-pori permukaan yang lebih besar agar dapat berperan sebagai adsorben yang efektif.



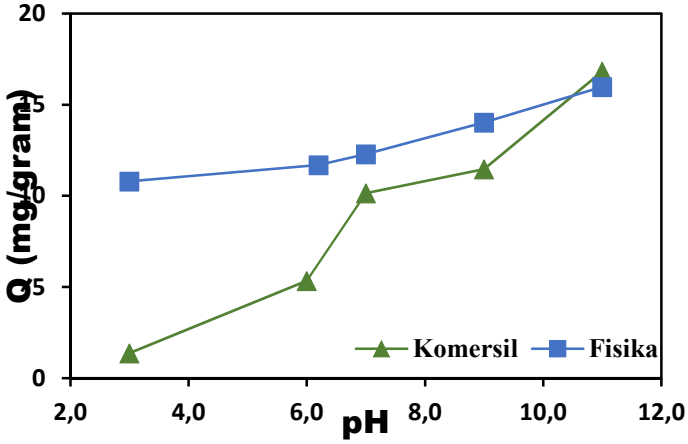
Gambar 2. Morfologi permukaan arang aktif A) aktifasi fisika hasil SEM 100x; B) aktifasi fisika hasil SEM 500 x; C) arang komersil hasil SEM 100x; D) arang komersil hasil SEM 500x

pH Optimum

Pengaruh pH terhadap proses adsorpsi menunjukkan bahwa adsorpsi metilen biruoleh arang aktif pada variasi pH 3-11 meningkat seiring dengan meningkatnya pH (Gambar 3). Fenomena ini dapat diterangkan sebagai berikut, pada permukaan arang aktif terdapat gugus aktif yang bermuatan parsial positif yaitu gugus karboksil, sehingga pada waktu penambahan basa zat warna metilen birucenderung menjadi bermuatan parsial negatif yang akan

menyebabkan terjadinya interaksi antara dipol-dipol dipermukaan arang aktif sehingga adsorpsi akan meningkat.

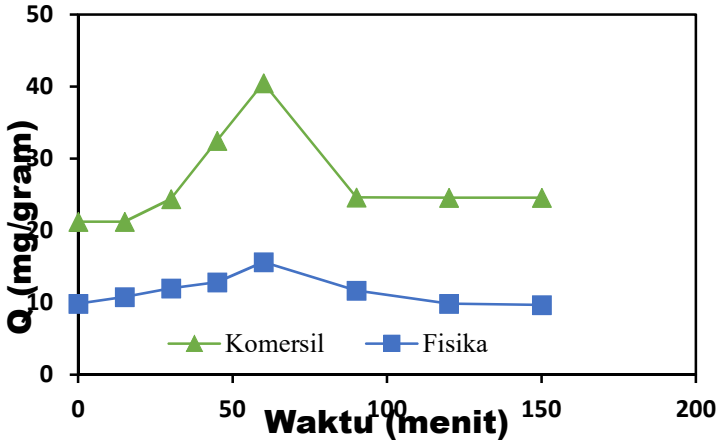
Pada kondisi asam dengan penambahan konsentrasi H^+ mengakibatkan zat warna cenderung bermuatan parsial positif, hal ini menyebabkan terjadinya tolakan elektrostatik antara zat warna dengan permukaan arang aktif yang juga bermuatan parsial positif sehingga adsorpsi yang terjadi relatif rendah. Pada penelitian ini adsorpsi metilen biru oleh arang aktif optimal pada pH 11, ini disebabkan karena terjadinya kesetimbangan antara zat warna dengan ion hidroksil didalam larutan, sehingga zat warna mampu menangkap ion hidroksil yang ditambahkan.



Gambar 3. Kurva hubungan pH dengan metilen biru yang terserap (Q) oleh arang aktif

Waktu Kontak

Penentuan waktu optimum terjadinya proses adsorpsi arang aktif terhadap Metilen birudipelajari dengan melakukan adsorpsi pada konsentrasi 100 ppm dengan 0,05 gram arang aktif. Tujuan perlakuan ini adalah untuk mendapatkan waktu adsorpsi optimum dari suatu adsorben. Semakin lama waktu kontak, maka semakin besar pula adsorpsinya. Dari Gambar 4,dapat diamati bahwa adsorpsi metilen biru oleh arang aktif optimum pada waktu kontak selama 60menit, kemudian dengan bertambahnya waktu, jumlah (Q) metilen biru yang teradsorpsi makin menurun.



Gambar 4. Kurva hubungan waktu dengan Metilen biru yang terserap (Q) oleh arang aktif

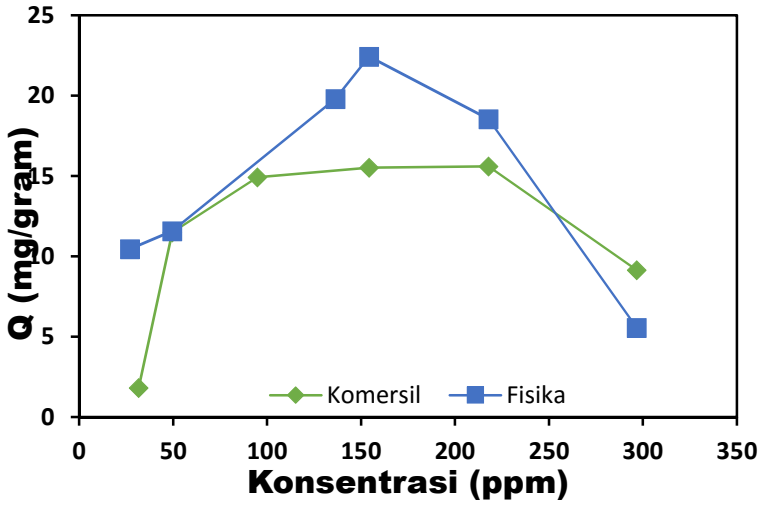
Isoterm Adsorpsi

Interaksi metilen biru pada konsentrasi yang bervariasi dengan arang aktif ditampilkan pada Gambar 5. Data adsorpsi pada Gambar 5 dievaluasi dengan model isoterm adsorpsi Langmuir (persamaan 2) dan Freundlich (persamaan 3) [15, 16].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \qquad (2)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (3)$$

Dimana C_e (mg L^{-1}) adalah konsentrasi kesetimbangan metilen biru, q_e (mg g^{-1}) adalah kapasitas adsorpsi metilen biru pada saat kesetimbangan. $q_m$kapasitas adsorpsi monolayer adsorben dan b adalah konstanta energi adsorpsi. Selanjutnya, plot log $1/q_e$ versus C_e akan menghasilkan garis lurus dengan $1/q_m b$ sebagai slop dan $1/q_m$ sebagai intersep.



Gambar 5. Kurva hubungan konsentrasi awal metilen biru dengan yang terserap oleh arang aktif

Hasil analisis data adsorpsi metilen biru pada Gambar 5 menggunakan persamaan Langmuir dan Freundlich disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Parameter isoterm adsorpsi metilen biru oleh arang aktif pada waktu interaksi 60 menit dan pH 11

Arang aktif	Parameter adsorpsi					
	Langmuir				Freundlich	
	b (mol g^{-1} x 10^{-5})	K_L (L mol^{-1} x 10^{4})	R^2	qe (mg g^{-1})	K_f (mol L^{-1})	R^2
Komersil	0,215	5,868	0,908	7,805	0,198	0,999
Fisika	0,334	13,134	0,799	11,101	0,198	0,999

Dari data yang terdapat pada Tabel 1 dapat diamati bahwa pola isoterm adsorpsi metilen biru baik yang diadsorpsi oleh arang aktif komersil maupun hasil arang dari limbah CPO yang diaktivasi secara fisika menunjukkan kecenderungan adsorpsi mengikuti model isoterm adsorpsi Freundlich. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorpsi metilen biru pada kedua arang aktif tersebut cenderung terjadi melalui interaksi fisika, karena persamaan Freundlich secara empiris merupakan persamaan yang didasarkan pada permukaan heterogen dengan kata lain proses adsorpsi bersifat multilayer [16,17].

KESIMPULAN

Limbah pabrik CPO (cangkang tempurung sawit) yang diaktivasi secara fisika dapat digunakan sebagai adsorben yang efektif menyerap zat warna seperti metilen biru. Isoterm adsoprsi metilen biru oleh arang aktif dari limbah CPO cenderung mengikuti pola isoterm adsorpsi Freundlich.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Hamdaoui, O and Chiha, M. 2006. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Wheat Bran. *Acta Chim*. 54 : 407–418.

[2] Hameed, B.H., A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff. 2007. Adsorption of Basic Dye (Methylene Blue) onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust. *Dyes Pigm*. 75: 143–149.

[3] Kumar, P.S., S. Ramalingam, K. Sathishkumar. 2011. Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Cashew Nut Shell as a New Low-Cost Adsorbent. *Korean J. Chem. Eng*. 28: 149–155.

[4] Kumar, K.V., Kumaran A. 2005. Removal Metylen Blue by Mango Seed Kernel Powder. *J. Biochem. Eng*. 27: 83-93.

[5] Buhani and Suharso. 2009. Immobilization of Nannochloropsis sp biomass by sol-gel technique as adsorbat of metal ion Cu(II) from aqueous solution. *Asian Journal Chemistry*. 21 (5) : 3799-3808.

[6] Crini, G. 2006. Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal. A Review Bioresour Technol. 97: 1061–1085.

[7] Meisrilestari, Y., R. Khomaini, H. Wijayanti. 2013. Pembuatan Arang Aktif dari Cangkang Kelapa Sawit dengan Aktivasi secara Fisika, Kimia dan Fisika-Kimia. Progam Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Lambung Mangkurat. Konversi, Volume 2: 46-51. No. 1.

[8] Sudrajat dan Salim S. 1994. *Petunjuk Teknis Pembuatan Arang Aktif*. Puslitbang Hasil Hutan dan Sosial Ekonomi Kehutanan. Bogor.

[9] S. Ketaren dan S. Setyahartini. 1986. *Pengolahan Arang dan Penggunaannya*. Agro Industri Press. Bogor

[10] Tratnyek, P. G., Elovitz, M. S., Colverson, P.1994. Photo effects of textile dye wastewater: Sensitization of single oxygen formation, oxidation of phenols and toxicity to bacteria. *Environ. Toxicol. Chem*.13:27–33

[11] Singh, T.S. 2006. Investigations on Reduction of Colour from Pulp and Paper Mill Effluent by Activated Coconut Jute Carbon. *J. Water Supply Res. Technol*. 55: 57–63

[12] Gupta, V. K., A. Mittal, R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar. 2006. Adsorption of Safranin-T from Wastewater using Waste Materials – Activated Carbon and Activated Rice Husks. *J. Colloids Interf. Sci*. 303: 80–86.

[13] Yasin, Y., Husein, M.Z., and Ahmad, F.H.J. 2007. Adsorption of Methylene Blue onto Treated Activated Carbon. The Malaysian, *Journal of Analytical Science*. Vol. 11, No.11 : 400-406.
[14] Tutik, M. dan Faizah H. 2001. Aktifasi Arang Tempurung Kelapa Secara Kimia dengan Larutan Kimia $ZnCl_2$, KCl dan HNO_3. Jurusan Teknik Kimia UPN. Yogyakarta.
[15] Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G., 2002, *Water Air Soil Pollut*. 141: 1-33.
[16] Buhani, Narsito, Nuryono, Kunarti, E.S., Suharso, 2015. Adsorption competition of Cu(II) ion in ionic pair and multi-metal solution by ionic imprinted amino-silica hybrid adsorbent, *Desalin. Water Treat*. 55:1240–1252/
[17] Buhani, Suharso, Fitriyani, A.Y., 2013. Comparative study of adsorption ability of Ni(II) and Zn(II) ionic imprinted amino-silica hybrid toward target metal in solution, *Asian. J. Chem.* 25 (5): 2875-2880.

SNK02-09
PENGARUH KONSENTRASI TiO_2 TERHADAP AKTIVITAS KRIM TABIR SURYA BERBAHAN BAKU MINYAK KELAPA

THE EFFECT OF TiO_2 CONCENTRATION ON ACTIVITY OF SUNSCREEN CREAM WITH COCONUT OIL AS RAW MATERIAL

Eni Widiyati[1*], Bambang Setiaji[2], Totok Eka Suharto[1]dan Triyono[2]

[1] Jurusan Kimia FMIPA UNIB, Jl. Raya Kandanglimun, 38125*

[2]Jurusan Kimia FMIPA UGM, Bulaksumur, 55281

E-mail : widiyati58@unib.ac.id

widiyati58@gmail.com

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang pengaruh konsentrasi TiO_2 terhadap aktivitas krim tabir surya berbahan baku minyak kelapa. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui adanya pengaruh penambahan tabir surya anorganik TiO_2 terhadap serapan radiasi ultraviolet (UV), nilai sun protection factor (SPF) dan efektivitas krim berbahan baku minyak kelapa sebagai tabir surya. Krim tabir surya (krim dasar) dibuat dengan mengemulsikan fase minyak (minyak kelapa, asam stearat, lanolin, dan setil alkohol) dan fase air (gliserin, akuades, dan trietanolamina = TEA). TiO_2 ditambahkan dengan kosentrasi yang divariasi yaitu 0; 1; 2; 3; 4 dan 5 (% b/b). Hasil penelitian menunjukkan, krim berbahan baku minyak kelapa menyerap radiasi UV pada daerah UV-C (λ 205 nm). Apabila konsentrasi TiO_2 ditingkatkan, maka intensitas serapan radiasi UV, nilai SPF dan efektivitas krim berbahan baku minyak kelapa sebagai tabir surya juga akan meningkat. Hal ini berarti konsentrasi TiO_2 berpengaruh terhadap aktivitas krim berbahan baku minyak kelapa sebagai tabir surya.

Kata kunci: pengaruh konsentrasi, TiO_2, aktivitas, krim tabir surya, minyak kelapa

ABSTRACT

It has been studied a research on the effect of TiO_2 concentration on activity of sunscreen cream with coconut oil as raw material. The purpose of this research was to study the effect of TiO_2 on ultraviolet (UV) radiation absorption, sun protection factor (SPF) value, and activity of coconut oil cream as a sunscreen. Sunscreen cream was prepared by emulsifying the oil phase (coconut oil, stearic acid, lanolin and cetyl alcohol) and water phase (aquadest, glycerine and triethanolamine (TEA). TiO_2 was added in various concentration (0; 1; 2; 3; 4 and 5 % w/w). The result show that the cream made of coconut oil absorbs the UV-C radiation. If the TiO_2 concentration is increase, the UV radiation absorption, SPF value and effectiveness of cream will also increase. This means that the concentration of TiO_2 affect the activity of the cream made of coconut oil as a sunscreen.

Keywords : effect of concentration, TiO_2, activity, sunscreen cream, coconut oil

PENDAHULUAN

Hampir setiap hari, sebagian masyarakat yang hidup di daerah tropis, beraktivitas di luar ruangan dan akan terpapar oleh radiasi sinar ultraviolet (UV) yang dipancarkan oleh matahari. Paparan radiasi UV matahari dalam jangka waktu yang lama, akan menyebabkan terjadinya permasalahan terhadap kulit seperti kulit menjadi kemerahan, terbentuk kerutan, penuaan dini, kerusakan kulit dan dampak yang terburuk adalah kanker kulit. Untuk mencegah timbulnya permasalahan kulit tersebut salah satunya dapat digunakan kosmetik tabir surya [1]. Kosmetik yang berfungsi sebagai tabir surya dapat dibuat dalam bentuk krim dan mengandung tabir surya organik, anorganik atau campuran keduanya. Salah satu parameter yang dapat digunakan untuk menentukan apakah suatu sediaan kosmetik dapat memiliki aktivitas sebagai tabir surya, atau suatu tabir surya memiliki efektivitas tinggi adalah sun protection factor (SPF). Tabir surya yang memiliki nilai SPF tinggi, akan memiliki kemampuan yang tinggi pula untuk melindungi kulit dari paparan radiasi UV [2].

Saat ini di pasaran sudah banyak tersedia kosmetik tabir surya yang mengandung bahan alam hayati dan ditambahkan bahan tabir surya anorganik seperti TiO_2. Bahan alam hayati yang dapat ditambahkan ke dalam pembuatan kosmetik adalah minyak kelapa. Minyak kelapa memiliki beberapa manfaat antara lain mengandung asam lemak jenuh dengan persentase tinggi (93%) sehingga cocok untuk pembuatan kosmetik [3]. Struktur asam lemak jenuh penyusun minyak kelapa mengandung gugus C=O dan struktur asam lemak tidak jenuh penyusun minyak kelapa terdapat gugus fungsi C=C dan C=O sehingga dapat menyerap radiasi UV [4]. Minyak kelapa mempunyai harga SPF sebesar 7,119, sehingga minyak ini direkomendasikan untuk digunakan pada pembuatan tabir surya [2].

Hasil penelitian menunjukkan krim berbahan baku minyak kelapa dapat menyerap radiasi UV pada daerah UV-C (λ = 205 nm) [5] dan tidak terdapat serapan di daerah UV-A dan UV-B. Oleh karena itu nilai SPF yang dihasilkan krim berbahan baku minyak kelapa juga rendah, sehingga tidak efektif jika digunakan sebagai tabir surya. Untuk meningkatkan nilai SPF suatu sediaan tabir surya, dapat ditambahkan tabir surya anorganik seperti TiO_2. Bahan ini dipilih karena dapat menyerap radiasi UV pada daerah yang luas yaitu mulai dari UV C-UV A (200-400 nm) [6].

Mengingat efektivitas tabir surya salah satunya ditentukan oleh nilai SPF dan untuk mendapatkan SPF yang tinggi dapat dilakukan dengan memvariasi konsentrasi bahan aktif,

maka penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh konsentrasi TiO_2 terhadap aktivitas krim berbahan baku minyak kelapa sebagai tabir surya.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan kimia yang digunakan pada penelitian ini adalah minyak kelapa, asam stearat, lanolin, setil alkohol, gliserin (semua bahan-bahan tersebut berkualitas untuk kosmetik), TEA (Merck), isopropil alkohol (Merck), TiO_2 dan akuades.

Peralatan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan gelas laboratorium (seperti gelas beker, gelas ukur, labu takar, pipet ukur, kaca arloji dan pengaduk), timbangan digital, kompor listrik, wadah kosmetik dan spektrofotometer UV-Vis (Hitachi U-2900).

Prosedur

Pembuatan krim berbahan baku minyak kelapa dengan variasi konsentrasi TiO_2

Masing-masing krim dibuat dengan cara sejumlah tertentu fase air (Komposisi Tabel 1) dimasukkan ke dalam gelas beker 250 mL dan dipanaskan di atas kompor listrik sampai mencapai suhu 70 ^oC. Selanjutnya, sejumlah tertentu fase minyak dimasukkan ke dalam gelas beker 500 mL dan dipanaskan di atas kompor listrik sampai mencapai suhu 70 ^oC, juga. Setelah itu, sejumlah tertentu TiO_2 dan fase air dimasukkan ke dalam fase minyak sedikit demi sedikit, sambil diaduk. Pengadukan dilanjutkan sampai mencapai suhu kamar ± 35 ^oC. Krim yang dihasilkan dimasukkan ke dalam wadah krim dan ditentukan serapan radiasi UV nya.

Tabel 1. Komposisi krim dengan variasi konsentrasi TiO_2

Bahan kimia (%b/b)	Sampel					
	1	2	3	4	5	6
Fase minyak :						
Minyak kelapa	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Asam Stearat	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Setil Alkohol	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Lanolin	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Fase air :						
Gliserin	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Akuades	71,25	70,25	69,25	68,25	67,25	66,25
TEA	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
TiO_2	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00

Penentuan serapan radiasi UV krim

Sebanyak 100 mg krim dengan konsentrasi TiO_2 tertentu dilarutkan dengan isopropanol hingga diperoleh larutan sebanyak 100 mL (konsentrasi 1000 ppm). Larutan krim yang dihasilkan ditentukan serapan UV nya pada panjang gelombang 200-400 nm dengan menggunakan alat spektrofotometer UV-Vis. Absorbansi yang dihasilkan dipergunakan untuk menghitung nilai SPF dengan menggunakan rumus yang dikembangkan oleh Petro [7].

$$\text{Log SPF} = \text{A rerata}$$

$$\text{SPF} = 10^{\text{A rerata}}$$

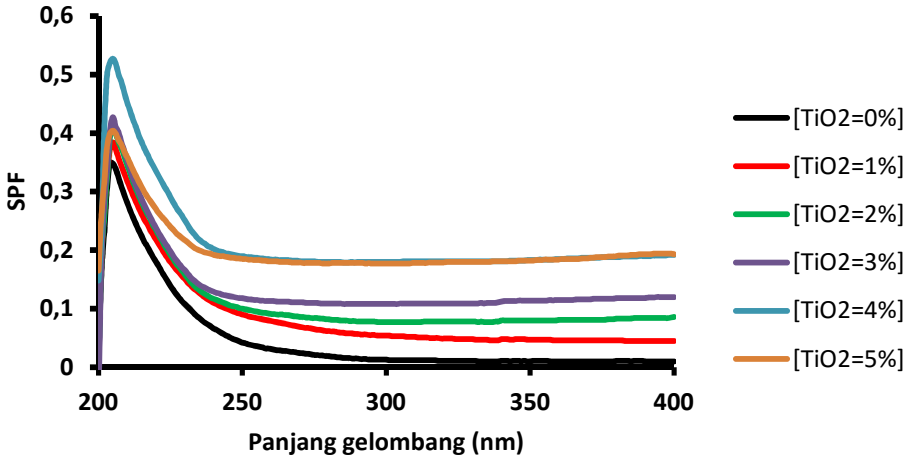
A rerata = $AUC/(\lambda_n - \lambda_1)$, dimana AUC = area di bawah kurva, λ_1 adalah panjang gelombang pada 290 nm, λ_n adalah panjang gelombang di atas 290 nm sampai dengan 400 yang memiliki serapan minimal 0,05. (daerah serapan UV-B - UV-A).

Hasil perhitungan nilai SPF krim, dapat dipergunakan untuk menentukan aktivitas krim sebagai tabir surya. Krim tabir surya dengan SPF 2 – 12, termasuk kategori perlindungan rendah, SPF 12 - < 30 termasuk perlindungan sedang dan tabir surya yang memiliki SPF 30 atau lebih termasuk kategori perlindungan tinggi [8].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, telah dibuat sebanyak 6 sediaan krim berbahan baku minyak kelapa dengan konsentrasi TiO_2 yang berbeda. Hasil penentuan serapan radiasi UV krim berbahan baku minyak kelapa dengan konsentrasi TiO_2 yang divariasi disajikan pada Gambar 1. Dari Gambar 1 dapat diketahui krim berbahan baku minyak kelapa dengan konsentrasi TiO_2 0% b/b (tanpa TiO_2) menyerap radiasi UV pada λ 205 nm (daerah UV-C) dengan intensitas tinggi. Hal ini disebabkan asam-asam lemak penyusun minyak kelapa didominasi oleh asam lemak jenuh yang mengandung gugus C=O dan sedikit asam lemak tidak jenuh yang mengandung gugus C=C dan C=O. Asam lemak jenuh menunjukkan serapan lemah dekat 200 nm yang

disebabkan oleh adanya transisi terlarang dari n → π *. Dengan meningkatnya panjang rantai yang terikat oleh gugus karbonil (C=O), maka akan terjadi pergeseran serapan. Adanya gugus CH_3 akan menyebabkan naiknya panjang gelombang maksimum, akibatnya krim berbahan baku minyak kelapa menghasilkan serapan maksimum pada λ 205 nm [4].

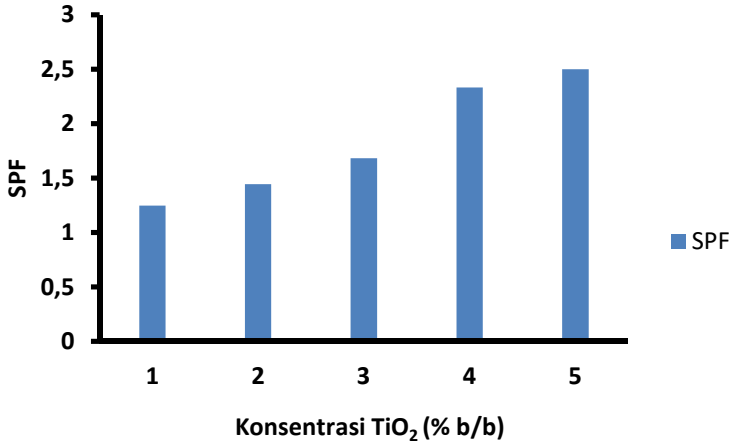


Gambar 1. Absorbansi radiasi UV krim berbahan baku minyak kelapa dengan konsentrasi TiO_2 yang divariasi

Penambahan TiO_2 dengan konsentrasi 1% b/b ke dalam krim berbahan baku minyak kelapa, menyebabkan terjadinya peningkatan intensitas serapan UV pada λ 205 nm, dan terdapat serapan melebar mulai dari daerah UV-C - UV-A (λ 200-400 nm). Semakin tinggi konsentrasi TiO_2 ditambahkan ke dalam krim, maka pada umumnya, semakin tinggi pula intensitas serapan pada daerah λ 205 nm dan serapan melebar mulai dari UV-C sampai dengan UV-A juga mengalami peningkatan intensitas. Hal ini terjadi karena TiO_2 merupakan tabir surya fisik yang memberi perlindungan *broad spectrum* [9]. Hasil penelitian menunjukkan, apabila konsentrasi TiO_2 yang ditambahkan ke dalam krim ditingkatkan, maka akan berpengaruh terhadap intensitas serapan radiasi UV yaitu nilai absorbansi juga mengalami peningkatan.

Pada penelitian ini krim dengan konsentrasi 1% b/b TiO_2 sudah menghasilkan absorbansi sebesar 0,05, sehingga krim dengan konsentrasi 1 – 5% b/b TiO_2 sudah dapat dihitung nilai SPF nya. Peningkatan harga absorbansi akan mempengaruhi besarnya nilai SPF krim yang dihasilkan, dan kondisi ini akan berpengaruh terhadap aktivitas krim sebagai tabir surya. Krim yang memiliki absorbansi tinggi, akan memiliki nilai SPF yang tinggi pula. Krim tabir surya dengan nilai SPF tinggi, akan memiliki daya perlindungan yang tinggi pula terhadap radiasi

sinar UV. Hasil perhitungan SPF krim disajikan pada Gambar 2. Dari Gambar 2 dapat diketahui, krim dengan konsentrasi TiO_2 yang berbeda yaitu 1, 2, 3, 4 dan 5% b/b memiliki nilai SPF berturut-turut sebesar 1,248, 1,444, 1,682, 2,332 dan 2,5. Semakin tinggi konsentrasi TiO_2 ditambahkan, maka akan semakin tinggi pula nilai SPF krim yang dihasilkan. Kondisi ini terjadi karena dengan meningkatnya konsentrasi TiO_2 maka nilai absorbansi krim terhadap radiasi UV juga meningkat, akibatnya nilai SPF krim menjadi tinggi. Hal ini berarti dengan meningkatnya konsentrasi TiO_2 menyebabkan terjadinya peningkatan nilai SPF.



Gambar 2. Nilai SPF krim berbahan baku minyak kelapa dengan konsentrasi TiO_2 yang divariasi

Apabila dilihat dari nilai SPF yang dihasilkan, maka krim berbahan baku minyak kelapa dengan konsentrasi TiO_2 sebesar 1-5% b/b termasuk memiliki nilai SPF rendah, sehingga daya perlindungan terhadap radiasi UV juga rendah. Nilai SPF krim yang dihasilkan tergantung pada ukuran partikel TiO_2 yang ditambahkan. Hasil penelitian menunjukkan, jika ukuran partikel TiO_2 > 200 nm, akan menghasilkan SPF rendah, dan jika ukuran partikel kecil (15 nm), akan menghasilkan SPF tinggi [6]. Menurut standar *Food and Drug Administration* (FDA), suatu sediaan kosmetik dikatakan memiliki aktivitas sebagai tabir surya jika memiliki nilai SPF tidak kurang dari 2. Dengan mengacu pada persyaratan tersebut, maka pada penelitian ini terdapat 2 krim yang memiliki aktivitas sebagai tabir surya yaitu krim berbahan baku minyak kelapa yang mengandung TiO_2 dengan konsentrasi 4 dan 5% b/b, dan termasuk dalam kategori perlindungan rendah (SPF 2-12) [8], sedang krim dengan konsentrasi 1, 2 dan 3 % b/b belum dapat dikategorikan sebagai krim tabir surya.

KESIMPULAN

Krim berbahan baku minyak kelapa yang mengandung TiO_2 dengan konsentrasi 1-5% b/b memiliki nilai SPF antara 1,248-2,5. Jika konsentrasi TiO_2 yang ditambahkan ke dalam krim ditingkatkan, maka semakin tinggi pula nilai absorbansi UV, nilai SPF, dan efektivitas krim sebagai tabir surya. Hal ini berarti konsentrasi TiO_2 berpengaruh terhadap serapan radiasi UV, nilai SPF dan aktivitas krim berbahan baku minyak kelapa sebagai tabir surya.

REFERENSI

[1]. Wright, C.Y., Norval, M., Summers, B., Davids, L., Coetzu, G., and Oriowo, M.O., 2012, The Impact of Solar Ultraviolet Radiation on Human Heallth in Sub-Sahara Africa, *S. Afr. J. Sci.,*108 (11/12), 1-6.

[2]. Kaur, C. D. and Saraf, S., 2010, Invitro Sun Protection Vactor Determination of Herbal Oils Used in Cosmetics, *Pharmacog. Res,* 2 (1), 22-25.

[3]. Alvarez, A. M. R., and Rodriquez, M. L. G., 2000, Lipids in Pharmaceutical and Cosmetic Preparations, *Grasas. Aceites,* 51, 74-96.

[4]. Supratman, U., 2010, *Elusidasi Struktur Senyawa Organik : Metode Spektroskopi Untuk Penentuan Struktur Senyawa Organik,* Widya Padjadjaran, Bandung.

[5]. Mu'awanah, I.A.U, Setiaji, B. dan Sofyan, A., 2014, Pengaruh konsentrasi *virgin coconut oil* (VCO) terhadap stabilitas emulsi kosmetik dan nilai sun protection factor (SPF) , *Berkala MIPA,* 24 (1), 1-1.

[6]. Schlossman, D. dan Shao, Y., 2005, *Inorganic Ultraviolet Filters*, (Editor : Shaath, N. A.), *Sunscreens*, third edition, Taylor & Francis Group, New York.

[7]. Petro, J. A., 1981, Correlation of Spectrophotometric data with sunscreen Protection Factors, *Int. J. Cosmetic Sci.*, 3, 185-196.

[8]. Murphy, E.G., 2005, *The Final Monograph*, (Editor : Shaath, N. A.), *Sunscreens*, third edition, Taylor & Francis Group, New York.

[9]. Shaath, N.A. dan Walele, I.I., 2005, *Inorganic particular ultraviolet filters in commerce*, (Editor : Shaath, N. A.), *Sunscreens*, third edition, Taylor & Francis Group, New York.

SNK02-10
UJI STABILITAS FISIK GEL MASKER *PEEL OFF* SERBUK GETAH BUAH PEPAYA (*Carica papaya* L.) DENGAN BASIS POLIVINIL ALKOHOL DAN HIDROKSIPROPIL METILSELULOSA

Nelly suryani, Hefriyan Handra,Happy Rahma yulin

Universitas Islam Syarif Hidayatullah JakartaFakultas Kedokteran Dan Ilmu Kesehatan, Kertamukti n0 5 Pisangan ciputat 15412

Email nelly_suryani30@yahoo.com

ABSTRAK

Pepaya merupakan tanaman yang kaya akan manfaat. Seluruh bagian tanaman seperti akar, batang, biji, kulit, daun, dan buah pepaya diketahui dapat digunakan sebagai obat. Buah pepaya muda mengandung getah berwarna putih. Getah tersebut diketahui memiliki kandungan enzim papain yang tinggi. Enzim papain telah banyak digunakan dalam produk kosmetik. Enzim papain bekerja dengan mengangkat sel kulit mati, dan menstimulasi pertumbuhan sel kulit baru yang lebih cerah. Pada penelitian ini, dilakukan pengembangan berupa pembuatan sebanyak 3 formula masker peel off dengan kandungan serbuk getah buah pepaya. Masing-masing formula dibedakan berdasarkan variasi konsentrasi Hidroksipropil Metilselulosa (HPMC) sebanyak 2%, 3%, dan 4%. Evaluasi yang dilakukan terhadap stabilitas fisik masker peel off antara lain uji organoleptis, pH, homogenitas, waktu kering, daya sebar, dan viskositas. Uji stabilitas dilakukan pada suhu 27±2°C dan suhu 40±2°C selama 4 minggu, serta pengujian cycling test sebanyak 6 siklus. Hasil penelitian menunjukkan bahwa masing–masing formula sediaan gel masker peel off serbuk getah buah pepaya yang diformulasikan dengan kombinasi PVA dan HPMC sebagai basis dikatakan tidak stabil selama pengujian karena terjadi perubahan pada parameter uji berupa waktu kering dan viskositas.

Kata Kunci :serbuk getah buah pepaya, enzim papain, masker peel off, stabilitas, cycling test

ABSTRACT

Papaya is a plant that have many benefits. All parts of the plants such as roots, stems, bark, leaves, and fruit of papaya also known to have medicinal properties. Unripe papaya contains a white latex. The latex of unripe papaya is very rich in papain. Papain enzyme has been widely used in cosmetic products. Papain enzyme works by removing dead skin cells and stimulating the new brighter skin cell's growth. In this study, three kinds of formulas were developed to preparate a peel off face mask containing papaya latex powder with varyinghidroxypropil metylselullose (HPMC) concentrationswhich were of 2%, 3%, and 4%. To predict the physical stability of the preparation, stability test was done with a few parameters such as organoleptic, pH, homogenity, drying time, dispersive power, and viscosity. In stability test, each formula is placed at temperature 27±2°C and 40±2°C for 4 weeks. Besides that, cycling test was performed with around 6 cycles. The results showed that each formula has remained unstable during the testing period due to changes in the parameters such as drying time and viscosity.

Key Words : papaya latex powder, papain enzyme, peel off face mask, stability, cycling test

PENDAHULUAN

Penggunaan tumbuhan sebagai obat telah lama dikenal secara luas oleh masyarakat Indonesia yang disebut sebagai obat tradisional. Pengobatan dengan menggunakan obat tradisional dewasa ini sangat popular dan semakin disukai oleh masyarakat, hal ini disebabkan karena disamping harganya murah, mudah didapat, juga mempunyai efek samping yang relatif sedikit (Wijaya, 1995 ; Andi, 2000).

Salah satu tanaman obat yang memiliki banyak khasiat yaitu pepaya (*Carica papaya* L.) (Aravind *et al*., 2013). Buah pepaya tergolong buah yang popular dan digemari oleh masyarakat. Batang, daun, dan buah pepaya muda mengandung getah berwarna putih. Getah ini mengandung suatu enzim pemecah protein atau enzim proteolitik yang disebut papain (Kalie, 1999 dalam Silaban, 2012).

Enzim papain dilaporkan dapat melembutkan kulit, dan menghilangkan noda pada wajah sehingga dapat digunakan untuk mengobati kerutan pada wajah, bintik matahari, bintik-bintik penuaan, serta masalah jerawat (Reddy *et al*., 2011).Enzim papain bekerja dengan cara mendegradasi sel kulit mati pada permukaan kulit terluar (kutikula), kemudian secara perlahan akan menstimulasi pertumbuhan jaringan kulit baru. Efek yang ditimbulkan yaitu akan meningkatkan kesehatan, higienitas, dan kecerahan kulit (Hara *et al*., 2014).Enzim papain lebih tahan terhadap suatu proses, memiliki kisaran pH optimum 5–7,5 dan stabil pada suhu 60–70°C (Fox *et al*., 1982 dalam Iswanto *et al*., 2006). Konsentrasi enzim papain yang direkomendasikan dalam penggunaan pada produk kosmetik adalah 0,5–5% (Anonim, 2009).

Masker *peel off* merupakan sediaan dengan basis vinil. Masker *peel off* mempunyai beberapa keuntungan, yaitu penggunaan yang mudah, serta mudah untuk dibilas dan dibersihkan. Selain itu, dapat juga diangkat atau dilepaskan seperti membran elastik (Harry, 1973).

Kualitas fisik sediaan masker *peel off* dipengaruhi oleh komposisi bahan–bahan yang digunakan, terutama komposisi polivinil alkohol (PVA) serta polimer lain yang digunakan (Beringhs *et al*., 2013). Polimer yang paling umum digunakan sebagai basis adalah PVA, namun PVA memiliki kelemahan yaitu lapisan film yang dihasilkan cenderung kaku dan memiliki fleksibilitas yang tergolong rendah (Barnard, 2011). Penambahan polimer lain seperti hidroksipropil metilselulosa (HPMC) dapat digunakan untuk meningkatkan kualitas sediaan gel masker *peel off*. HPMC merupakan polimer yang dapat membentuk lapisan film transparan, kuat, dan fleksibel (Barnard, 2011). Konsentrasi PVA yang dapat digunakan

sebagai pembentuk lapisan film yaitu sebesar 5–10% (Harry, 1973), sedangkan konsentrasi HPMC yang digunakan adalah 2–4% (Wade and Waller, 1994 dalam Sukmawati *et al*., 2013).

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Mutiara *et al.* (2015) tentang formulasi masker wajah *peel off* ekstrak kulit batang kayu manis dengan perbandingan konsentrasi PVA dan HPMC sebesar 12:1 menunjukkan hasil bahwa sediaan memiliki kestabilan fisik yang baik selama pengujian *cycling test*. Penelitian yang dilakukan oleh Syarifah *et al*. (2015) menunjukkan hasil sediaan masker *peel off* ekstrak daun pepaya dengan perbandingan PVA dan HPMC sebesar 12:1 memiliki kestabilan yang baik pada pengujian stabilitas dalam oven dengan suhu 40°C selama 28 hari. Penelitian yang dilakukan oleh Izzati (2014) pada formula masker *peel off* ekstrak kulit buah manggis dengan perbandingan PVA dan HPMC 10:1, 10:2, dan 10:3 menunjukkan hasil bahwa masing–masing formula menunjukkan hasil stabilitas yang baik selama pengujian *cycling test*.

Berdasarkan uraian tersebut, maka penulis melakukan penelitian dengan membuat 3 formula masker *peel off* serbuk getah buah pepaya sebagai zat aktif dengan konsentrasi sebesar 3%. Perbedaan pada masing-masing formula dilakukan dengan variasi konsentrasi HPMC sebesar 2%, 3%, dan 4% untuk mengetahui kestabilan fisik sediaan pada suhu 27±2°C dan suhu 40±2°C selama 28 hari, serta pengujian *cycling test* sebanyak 6 siklus.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan adalah serbuk getah buah pepaya (*Carica papaya* L.) (MM Natures, Indonesia), Polivinil Alkohol, Hidroksipropil Metilselulosa (ASHLAND, Amerika Serikat), propilen glikol, metil paraben, propil paraben, etanol 96%, dan aquadest.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain : *hot plate* (Cimarec Thermo Scientific, Amerika Serikat), alat gelas (Schoot Duran, Jerman), *thermometer*, spatula, lumpang dan alu, pipet, timbangan analitik (KERN KB, Jerman), *stopwatch*, viskotester 6R (Haake, Spanyol), pH meter (Horiba F-52, Jepang), *refrigerator* (SANYO Medicool, Jepang), dan oven (France Etuves C3000, Perancis).

Prosedur

1.Pembuatan Masker Peel off Serbuk Getah Pepaya

1. Pembuatan sediaan masker wajah *peel off* diawali dengan menghaluskan PVA, kemudian dikembangkan menggunakan aquadest suhu 90°C di dalam lumpang panas, diaduk hingga mengembang sempurna dan terbentuk basis gel PVA yang homogen (wadah A)
2. Kemudian di dalam tempat terpisah, HPMC dikembangkan menggunakan aquadest suhu 90°C di dalam lumpang panas yang hingga mengembang dan terbentuk massa yang homogen (wadah B).
3. Setelah PVA dan HPMC mengembang sempurna, HPMC dicampurkan dengan pengadukan yang konstan ke dalam wadah A yang berisi PVA hingga keduanya bercampur dengan sempurna.
4. Propilen glikol dimasukkan ke dalam wadah A lalu diaduk hingga tercampur sempurna.
5. Pada wadah lainnya, serbuk getah pepaya dilarutkan terlebih dahulu dalam sebagian aquadest, kemudian dicampurkan ke dalam wadah A hingga tercampur sempurna
6. Pada wadah terpisah lainnya, nipagin dan nipasol dilarutkan terlebih dahulu dalam etanol 96%, kemudian dimasukkan ke dalam wadah A dan diaduk hingga tercampur sempurna.
7. Aquadest dimasukkan ke dalam wadah A hingga 100 gram dan diaduk kembali hingga homogen.

2. Uji Stabilitas

1. Uji Stabilitas pada Suhu Ruang (27±2°C)

   Masing-masing formula sediaan sebanyak 100 gram ditempatkan pada suhu ruang (27±2°C) selama 28 hari, serta diamati parameter fisika dan kimia pada hari ke 1, 7, 14, 21, dan 28 (Chandira *et al*., 2010)
2. Uji Stabilitas pada Suhu Tinggi (40±2°C)

   Masing-masing formula sediaan sebanyak 100 gram ditempatkan pada suhu tinggi (40±2°C) yakni dalam oven selama 28 hari, serta diamati parameter fisika dan kimia pada hari ke 1, 7, 14, 21, dan 28 (Chandira *et al*., 2010).
3. Uji *Cycling Test*

Uji dilakukan dengan cara menyimpan sediaan dari masing-masing formula yang ditempatkan dalam wadah gelas transparan. Sediaan disimpan pada suhu 4±2°C selama 24 jam, kemudian dipindahkan ke dalam oven yang bersuhu 40±2°C selama 24 jam. Perlakuan ini adalah satu siklus. Pengujian dilakukan sebanyak 6 siklus atau 12 hari dan diamati ada atau tidaknya perubahan yang terjadi pada masing-masing sediaan. Kondisi sediaan dibandingkan selama percobaan dengan kondisi sediaan sebelumnya (Anonim, 2004).

3. Paramater Uji Stabilitas

1. Pengujian Organoleptis

   Pemeriksaan organoleptis dilakukan dengan melihat secara visual dan mengamati perubahan-perubahan yang terjadi pada sediaan, yakni meliputi penampilan, warna, dan bau (Septiani, 2011).

2. Pengujian pH

   Pengukuran pH dilakukan dengan menggunakan pH meter. Masing-masing formula harus memenuhi rentang pH dengan kisaran sesuai dengan pH kulit yaitu 4,5 – 6,5 (Tranggono, 2007).

3. Pengujian Homogenitas

   Pemeriksaan homogenitas dilakukan dengan cara meletakkan sediaan diantara dua kaca objek dan diamati ada atau tidaknya partikel kasar yang terdapat dalam sediaan (Kuncari *et al*., 2014).

4. Pengujian Waktu Kering

   Pengujian dilakukan dengan cara mengoleskan 1 gram dari masing-masing formula sediaan ke punggung tangan dengan ukuran 7 cm x 7 cm, kemudian dilihat menggunakan *stopwatch* waktu yang diperlukan oleh sediaan untuk mengering, yaitu waktu hingga sediaan membentuk lapisan film (Pertiwi, 2012)

5. Pengujian Daya Sebar

   Sebanyak 1 gram dari masing-masing formula sediaan diletakkan di atas kertas grafik yang sudah dilapisi dengan plastik akrilik transparan, kemudian ditutup dengan plastik akrilik transparan lain dan diukur diameternya. Beban 19 gram diletakkan di atas sediaan, didiamkan selama 1 menit dan dicatat diameter gel yang menyebar. Beban 20 gram selanjutnya ditambahkan di atas sediaan sehingga beban maksimum yang digunakan adalah seberat 99 gram, dan setiap kali beban ditambahkan, maka sediaan harus didiamkan selama 1 menit dan dicatat diameter sediaan yang menyebar (Izzati, 2014)

6. Pengujian Viskositas

   Sebanyak 100 gram sediaan dimasukkan ke dalam gelas beker 100 mL kemudian diukur viskositasnya dengan viskometer Haake, kemudian diatur spindel dan kecepatan yang akan digunakan (Septiani, 2011).

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Hasil Evaluasi Stabilitas Sediaan Masker *Peel off*

Uji stabilitas sediaan masker *peel off* dilakukan dengan cara membandingkan keadaan ketiga formula sediaan saat sebelum dan sesudah dilakukan pengujian.

Evaluasi sediaan masker *peel off* meliputi pemeriksaaan organoleptis, pH, homogenitas, waktu kering, daya sebar, dan viskositas. Ketiga formula sediaan masker *peel off* serbuk getah buah pepaya di uji pada kondisi suhu kamar (27±2°C) dan suhu tinggi (40±2°C) selama 4 minggu. Pengujan sediaan juga meliputi *cycling test* yang dilakukan selama 6 siklus atau 12 hari (Anonim, 2004). Pemeriksaan ini dilakukan sebagai simulasi adanya perubahan suhu setiap hari untuk mendapatkan kestabilan sediaan dalam waktu sesingkat mungkin.

Secara organoleptis, keseluruhan sediaan masker peel off pada evaluasi awal masih berwarna sedikit keruh, lalu perlahan setelah dilakukan pengujian baik pada suhu ruang maupun pada suhu tinggi terjadi perubahan warna sediaan menjadi jernih (tidak berwarna). Perubahan warna sediaan menjadi jernih diakibatkan karena berkurangnya jumlah gelembung. Ketiga formula masker pada kondisi suhu ruang maupun suhu tinggi berbau etanol dan tidak menunjukkan adanya perubahan hingga akhir penyimpanan yakni pada minggu keempat.

Ketiga formula sediaan juga tidak menunjukkan terjadinya perubahan homogenitas. Hal ini dapat menunjukkan bahwa bahan-bahan dalam gel dapat terlarut dan bercampur sempurna secara homogen. Perbedaan yang sangat terlihat jelas pada penyimpanan sediaan selama 4 minggu adalah warna sediaan yang menjadi jernih serta gelembung udara yang semakin berkurang. Pada saat pengujian awal, terdapat banyak gelembung udara pada sediaan dan berwarna sedikit keruh. Gelembung yang sangat banyak ini dimungkinkan karena proses pengadukan selama pembuatan sediaan yang dapat merangkap udara disekitar sediaan yang bergerak melingkar. Tetapi gelembung tersebut perlahan berkurang selama penyimpanan baik pada suhu ruang maupun suhu tinggi. Hal ini disebabkan karena seiring dengan lamanya

penyimpanan dan perubahan suhu maka udara didalam gelembung yang membentuk buih menekan dinding gelembung dengan kuat sehingga gelembung tersebut pecah dan perlahan berkurang (Padmadisastra *et al*., 2003).

2. *Hasil Uji Cycling Test*

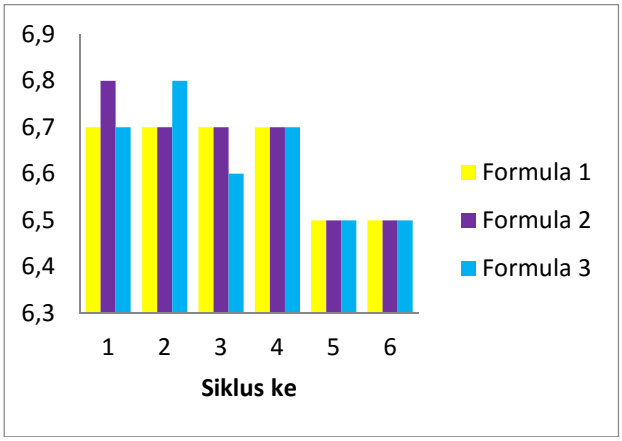
Cycling test merupakan pengujian sediaan menggunakan perubahan suhu dan atau kelembaban pada interval waktu tertentu sehingga produk dan kemasannya mengalami tekanan yang bervariasi dari pada tekanan konstan yang sering kali lebih parah dibandingkan penyimpanan pada satu kondisi saja (Ken, 2000 dalam Angela, 2012).*Cycling test* dilakukan dengan tujuan untuk memperoleh gambaran terjadinya sineresis pada gel yang dapat terjadi karena sebagian cairan antarsel keluar yang menyebabkan gel menjadi mengkerut dan juga untuk mengamati terjadinya perubahan yang mengindikasikan adanya ketidakstabilan sediaan.

Hasil yang diperoleh dari hasil pengujian pH masker *peel off* pada cycling test adalah :Pemeriksaan nilai pH pada masing-masing formula menunjukkan perubahan yang bervariasi yang terjadi pada siklus yang berbeda. Formula 1 menunjukkan nilai pH yang sama dari awal siklus hingga siklus ke empat, namun pada siklus ke 5 mulai terjadi perubahan yaitu berupa penurunan pH hingga akhir siklus. Formula 2 mulai menunjukkan penurunan pada siklus ke dua dan nilai pH yang dihasilkan tetap sama hingga siklus ke empat, kemudian pH sediaan kembali turun pada siklus ke lima dan nilai pH tetap stabil hingga siklus ke enam. Formula 3 menunjukkan hasil nilai pH yang bervariasi, namun nilai pH mulai stabil pada siklus ke lima hingga siklus ke enam.

Variasi nilai pH yang terjadi pada sediaan tidak memberikan hasil yang berbeda secara signifikan, sehingga sediaan dapat dikatakan sediaan tersebut stabil dalam pengujian *cycling test* selama 6 siklus.

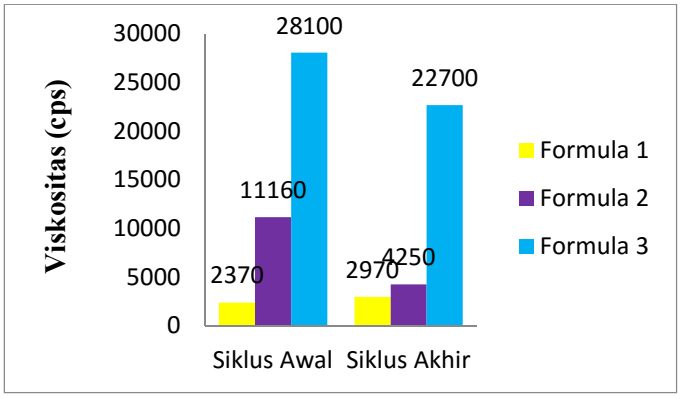
Dari hasil pengujian waktu kering selama 6 siklus menunjukkan bahwa waktu kering dari masing-masing formula tidak mengalami perubahan dan ketiga formula gel masker *peel off* masih memenuhi kriteria waktu kering yang baik yaitu antara 15 – 30 menit (Vieira, 2009). Pemeriksaan nilai pH pada masing-masing formula menunjukkan perubahan yang bervariasi yang terjadi pada siklus yang berbeda. Formula 1 menunjukkan nilai pH yang sama dari awal siklus hingga siklus ke empat, namun pada siklus ke 5 mulai terjadi perubahan yaitu berupa penurunan pH hingga akhir siklus. Formula 2 mulai menunjukkan penurunan pada siklus ke dua dan nilai pH yang dihasilkan tetap sama

Hasil yang diperoleh dari hasil pengujian pH masker *peel off* pada cycling test adalah :



Gambar1.1 Uji pH pada Cycling Test

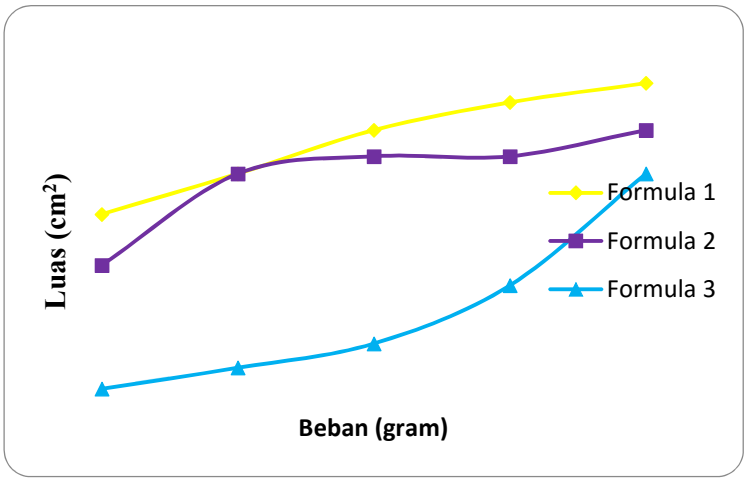
Dari hasil pengujian viskositas pada siklus awal (siklus ke-1) hingga siklus akhir (siklus ke-6) diperoleh data yang bervariasi dimana pada formula 1 terjadi peningkatan nilai viskositas, sedangkan pada formula 2 dan formula 3 terjadi penurunan viskositas. Hal tersebut menunjukkan bahwa setiap formula menunjukkan respon yang berbeda setelah dikondisikan selama proses *cycling test*. Gelembung yang terdapat dalam sediaan juga sangat mengganggu dalam pengujian viskositas, sehingga data yang dihasilkan menjadi bias.



Gambar 1.2. Uji Viskositas selama Cycling Test

Berdasarkan pengujian daya sebar selama cycling test, diperoleh hasil : Persyaratan daya sebar yang baik untuk sediaan topikal yaitu sekitar 5 -7 cm atau

dengan kata lain luas daya sebarnya berkisar antara 19,62 – 38,46 cm^2(Garg *et al.*, 2002 dalam Mappa *et al.*, 2013). Dari data yang diperoleh dari ketiga formula selama dilakukan uji *cycling test*, diketahui bahwa formula yang sudah memenuhi syarat daya sebar yang baik adalah formula 3 dengan konsentrasi HPMC sebesar 4%. Daya sebar yang baik mengakibatkan kontak antara zat aktif dengan kulit menjadi luas, sehingga absorbsi zat aktif ke dalam kulit berlangsung cepat. Viskositas suatu sediaan juga berpengaruh pada luas penyebaran sediaan. Semakin rendah viskositas suatu sediaan maka penyebarannya akan semakin besar sehingga kontak antara zat aktif dengan kulit semakin luas dan absorbsi zat aktif ke kulit akan semakin cepat (Maulidaniar *et al.*, 2011).



Gambar 1.3 Uji Daya Sebar Siklus ke 6

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang dilakukan dapat ditarik kesimpulan bahwa sediaan gel masker *peel off* serbuk getah buah pepaya yang diformulasikan dengan kombinasi PVA dan HPMC sebagai basis gel dikatakan tidak stabil karena terjadi perubahan pada parameter uji berupa waktu kering dan viskositas.

DAFTAR PUSTAKA

[1]. Andi, M. H. 2000. *Pengobatan Alternatif Herbal*. Jakarta : Yayasan Andi Muhammad

Aghnia, Yuthika., Gadri, Amila., Mulyanti, Dina. 2015. *Formulasi Masker Gel Peel-Off Lendir Bekicot (Achantina fulica) dengan Variasi Konsentrasi Bahan Pembentuk Gel.* Bandung : Prodi Farmasi, Fakultas MIPA Universitas Islam Bandung. ISSN 2460-6472.

[2]. Aravind, G., Bhowmik,Debjit., S, Duraivel., G, Harish. 2013. traditional and medical uses of Carica papaya. Department of Pharmacognosy, Nimra Collage of Pharmacy, Vijayawada, Andhra Pradesh, India. *Journal of Medicinal Plants Studies*. Volume 1. Issue 1. ISSN : 2320-3862.

[3]. Evrilia, Sri Rahayu., Nopia, Hana., dan Yannika, Sri. 2014. *Pemanfaatan Limbah Kulit Buah Manggis (Garcinia mangostana L.) dalam Sediaan Masker Peel Off sebagai Antioksidan*. Bandung : Fakultas Farmasi Universitas Padjadjaran.

[4]. Hara, Nanami., Morisada, Shintaro., Ohto, Keisuke., Kawakita, Hidetaka. 2014. *Papain Activity in Dextran Solution for Keratin Hydrolysis*. Japan : Saga University.

[5.].Harry, Ralph G. 1973. *Harry's Cosmetology*. Edisi Keenam. New York : Chemical Publishing Co, Inc

[6.] Iswanto, Khamim Nugroho., Sudarminto., Saparianti, Ella. 2006. *Karakteristik Aktivitas Proteolitik Enzim Papain Kasar (Kajian Zat Pengaktif dan Suhu Pengeringan)*. Malang : Universitas Brawijaya.

[7.]. Izzati, Myra Kharisma. 2014. *Formulasi dan Uji Aktivitas Antioksidan Sediaan Masker Peel Off Ekstrak Etanol 50% Kulit Buah Manggis (Garcinia mangostana L.)*. *Skripsi* . Jakarta : Fakultas Kedokteran dan Ilmu Kesehatan, UIN Syarif Hidayatullah Jakarta.

[8]. Mutiara, Restianti., Priani, Sani Ega., Mulyanti, Dina. 2015. *Uji Aktivitas Antioksidan Ekstrak Kulit Batang Kayu Manis (Cinnamomum burmani Nees ex Bl.) dan Formulasinya dalam Bentuk Sediaan Masker Gel Peel Off*. Bandung: Prodi Farmasi Fakultas MIPA Universitas Islam Bandung. ISSN 2460-6472.

[9]. Pertiwi, Putri Laras. 2012. *Formulasi Masker Gel Masker Peel Off Ekstrak Bongkahan Gambir (Uncaria gambir Roxb.) dengan Basis Kitosan dan Polivinil Alkohol (PVA)*. *Skripsi*. Jakarta : Fakultas Kedokteran dan Ilmu Kesehatan, UIN Syarif Hidayatullah Jakarta.

[10].Reddy, P. Madhuri., Gobinath, M., Rao, K. Mallikarjuna., Venugopalaiah, P., Reena, N. 2011. a review on importance of herbal drugs in cosmetics. Ratnam Institute of Pharmacy, Pidathapolur, Muthukur, Nellore-524346, *Review Article*. ISSN : 2231-3966.

[11].Rekso, G . T dan Sunarni, A. 2007. *Karakteristik Hidrogel Polivinil Alkohol Kitosan Hasil Iradiasi Sinar Gamma.* Jakarta : Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi (PATIR)-BATAN.

[12]. Syarifah, Reni Siti., Mulyanti, Dina., Gadri, Amila. 2015. *Formulasi Sediaan Masker Gel Peel-Ogg Ekstrak Daun Pepaya (Carica papaya L.) sebagai Antijerawat dan Uji Aktivitasnya terhadap Bakteri Propionibacterium acnes*. Bandung : Prodi Farmasi, Fakultas MIPA Universitas Islam Bandung. ISSN 2460-6472.

SNK02-11
SINTESIS TiO_2/Fe_3O_4-BENTONIT DAN APLIKASINYA DALAM FOTODEGRADASI FENOL

SINTHESYS TiO_2/Fe_3O_4-BENTONIT ITS APPLICATION IN PHOTODEGRADATION OF PHENOL

Restu Kartiko Widi*, Arief Budhyantoro, Elvin Dave Hartanto, Raymond Reynaldo

[1]Jurusan Teknik Kimia, Universitas Surabaya, Gedung TG lantai 5, Raya Kalirungkut, Surabaya 60293

email: restu@staff.ubaya.ac.id

ABSTRAK

Saat ini reaksi fotokatalisis mulai dipertimbangkan sebagai salah satu metode pengolahan limbah berbahaya. Prinsip metode ini adalah dengan mendegradasi senyawa-senyawa berbahaya dalam limbah menjadi komponen yang lebih ramah lingkungan menggunakan cahaya dibantu oleh katalis tertentu. Namun, metode tersebut masih memiliki kekurangan karena fotokatalis yang digunakan masih dapat teracuni sehingga tidak dapat bertahan lama. Untuk mengatasi masalah tersebut, digunakan kombinasi TiO_2 dan Fe_3O_4 yang diembankan dalam bentonit. Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis material fotokatalis dan dilakukan pengujian untuk mendapatkan komposisi perbandingan yang tepat antara TiO_2/Fe_3O_4-bentonit. Variabel yang digunakan adalah suhu proses sintesa dan perbandingan konsentrasi masing-masing material. Selanjutnya, akan dilakukan uji pendegradasian fenol oleh fotokatalis yang dibuat. Variabel yang digunakan adalah sumber sinar UV, waktu reaksi fotokatalisis. Dari hasil percobaan diperoleh persentase konversi fenol terbesar didapat dari uji aktivitas material fotokatalis dengan pebandingan Ti dan Fe = 2:1, pada suhu kalsinasi 600°C dengan waktu penyinaran selama 60 menit menggunakan lampu UV. Persentase konversi fenol yang diperoleh dari proses tersebut sebesar 16,085%.

Kata kunci : TiO_2, polutan, fotokatalisis, fenol, bentonit

ABSTRACT

Nowadays, photocatalytic reaction began to be considered as one of the hazardous waste treatment methods. The principle of this method is to degrade harmful compounds in the waste into more environmentally friendly components using light assisted by a particular catalyst. However, these methods still have disadvantage because photocatalyst may be poisoned so it can not survive for a long time. To resolve this problem, use a combination of TiO_2 and Fe_3O_4 that entrusted in the bentonite. This paper described the synthesis and characterization of TiO_2/Fe_3O_4-bentonite in different composition. The variables used were temperature of synthesis process and the comparison of the concentrations for each material. Furthermore, its activity has been tested for phenol photodegradation. The variables used for performance test were phenol concentration, catalyst mass and photocatalytic reaction time. The experimental results showed that the highest percentage of phenol conversion was obtained from the photocatalyst of Ti:Fe = 2 : 1 (the calcination temperature was600^{o}C) with exposure time for 60 minutes using a UV lamp. From the process, the percentage of phenol conversion was 16.085 %.

Key words : TiO_2, pollutant, photocatalyst, phenol, bentonite

PENDAHULUAN

Di lingkungan, fenol dan derivat-derivatnya merupakan polutan yang sangat berbahaya karena bersifat racun dan sangat sulit didegradasi oleh organisme pengurai. Pengolahan limbah yang mengandung fenol paling umum dan sederhana adalah dengan menggunakan adsorben. Namun dalam proses adsorpsi terdapat beberapa kelemahan, yaitu diperlukannya proses regenerasi adsorben ketika sudah jenuh dengan senyawa organik. Disamping itu, polutan organik yang telah diadsorpsi dalam adsorben masih tetap berbahaya [1].

Penanganan limbah dengan fotokatalisis tidak akan menyisakan bahan berbahaya sehingga limbah yang telah selesai di fotokatalisis dapat langsung di alirkan ke lingkungan. Fotokatalisis banyak diaplikasikan untuk penghilangan atau pendegradasian polutan cair menjadi senyawa yang lebih ramah lingkungan [2,3].

Titanium Dioksida (TiO_2) dan Besi (III) Oksida merupakan katalis dengan aktifitas fotokatalisis yang relatif lebih tinggi dibanding dengan katalis yang lain. Kelebihan TiO2 ini diantaranya mempunyai celah pita (*band gap*) yang besar sehingga dengan adanya sinar UV, elektron dapat teraktivasi dan bereaksi dengan oksigen membentuk radikal bebas yang sangat reaktif. Selain itu TiO_2 mempunyai sifat stabil terhadap cahaya dan tidak beracun.

Di sisi lain, TiO_2 masih memiliki kekurangan yaitu partikel tersuspensinya sulit dipisahkan dari air yang telah diolah [7]. Oleh karena itu perlu ditambahkan oksida logam lain dan support/pengemban.

Makalah ini memberikan gambaran sintesis material fotokatalis TiO_2 yang ditambah dengan Fe_3O_4 yang nantinya akan diembankan ke dalam bentonit. Material fotokatalisis TiO_2/ Fe_3O_4-bentonit selanjutnya diuji kemampuannya untuk mendegradasi senyawa fenol dengan bantuan sinar UV.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah $TiCl_4$, $FeCl_3$, $FeCl_2$, NH_4OH, Aquadest, Etanol, Bentonit, Tetra Methyl Ammonium Hydroxide (TMAOH), Fenol, Nitrogen, Oksigen, NH_4OH 0,5 N.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Hotplate, alat-alat gelas, pH meter, Ayakan 140 mesh, Set Alat Reflux, Set Alat Kasinasi, Neraca Analitik, Centrifuge .

Prosedur

Pelaksanaan penelitian dibagi menjadi tiga bagian besar yaitu tahap sintesis material fotokatalis, tahap karaterisasi material fotokatalis dan tahap pengujian terhadap aktivitas katalis.

Sub prosedur 1 (Sintesis Material)

Pembuatan *ferrofluid* dilakukan dengan menambahkan larutan $FeCl_3$ 1 M dengan larutan $FeCl_2$ 1 M (4:1) lalu dicampur secara cepat dengan larutan ammonia 0,7 M sebanyak 250 ml sambil diaduk. Padatan yang diperoleh diencerkan menggunakan larutan Tetramethyl Ammonium Hydroxide (TMA-OH) 1M. Di bagian terpisah 2,75 ml $TiCl_4$ dilarutkan dalam etanol-air dan diatur pada pH 7 lalu diaduk selama 24 jam.

Pembuatan fotokatalis

Larutan-larutan yang diperoleh kemudian dicampurkan kedalam labu alas bulat kemudian diaduk pada selama 24 jam. Campuran kemudian didinginkan dan padatan yang terbentuk disaring dan dicuci menggunakan campuran etanol-air (1:1). Padatan yang dihasilkan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C. Padatan kering kemudian dikalsinasi pada suhu 500-700°C selama 6 jam.

Sub prosedur 2 (Karakterisasi fotokatalis)

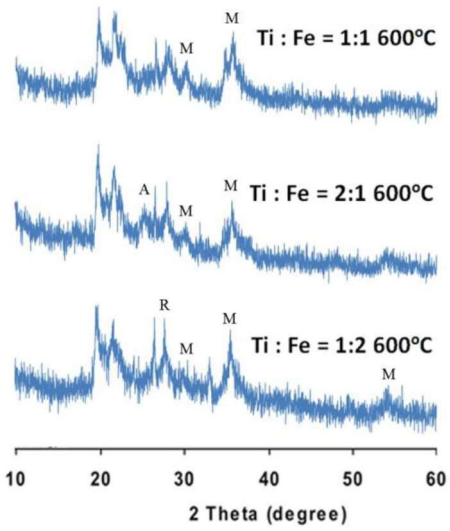
Padatan yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan beberapa instrumen antara lain menggunakan XRD untuk mengetahui kristalinitas fotokatalist.

Sub prosedur 3 (Uji aktivitas fotokatalisis)

Aktivitas fotokatalisis dilakukan dalam reaksi dekomposisi fenol dalam fasa pelarut air. Sistem reaksi dilakukan dalam sistem batch dengan penyinaran menggunakan sinar UV 250 watt. Sebanyak 0,25 gram katalis ditambahkan pada fenol dengan konsentrasi 300 ppm sebanyak 50 ml. Kemudian diaduk dibawah sinar UV selama waktu tertentu dengan variasi waktu 30 dan 60 menit. Hasil reaksi dianalisa menggunakan metode spektroskopi UV-VIS. Variabel yang dikaji adalah rasio antara Ti dan Fe yang diembankan dalam bentonit, waktu optimum proses, dan sumber sinar UV.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Secara teori fase *anatase* akan lebih dominan muncul pada suhu kalsinasi 500°C hingga 600°C sedangkan pada suhu kalsinasi 700°C fase *rutile* dari TiO_2 akan lebih dominan muncul karena pada suhu ini terjadi perubahan fasa kristal *anatase* menjadi *rutile*.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X material fotokatalis TiO_2/Fe_3O_4-Bentonit dengan rasio Ti:Fe = 1:1, 2:1, 1:2 pada suhu kalsinasi 600°C. Keterangan: A = anatase; M = magnetite; R = rutile

Untuk pengaruh rasio Ti:Fe terhadap pembentukan fase *anatase* (TiO_2) dan fase *magnetite* (Fe_3O_4) pada suhu kalsinasi 600°C. Dapat dilihat, pada rasio Ti:Fe = 1:1 fase *magnetite* saja yang paling dominan muncul. Sedangkan pada rasio Ti:Fe = 2:1 fase yang dominan muncul adalah fase *anatase* dan *magnetite*. Kemudian pada rasio Ti:Fe = 1:2 fase yang dominan muncul adalah fase *magnetite* dan *rutile*. Dari data yang diperoleh dapat disimpulkan pengaruh rasio Ti dan Fe yang diembankan dalam bentonit terhadap pembentukan fase *anatase* dan *magnetite* yang paling optimum berada pada rasio Ti:Fe = 2:1, hal ini dikarenakan pada rasio Ti:Fe = 2:1 fase *magnetite* dan *anatase* dapat diperoleh. Fasa anatase merupakan fasa kristal TiO_2 yang berperan langsung dalam proses fotokatalisis sebab fasa kristal inilah yang memiliki band gap dengan energi paling memunginkan untuk terjadinya eksitasi electron dan menghasilkan radikal bebas pada tahap selanjutnya. Dengan demikian semakin besar keberadaan fasa anatase kristal TiO_2, maka diharapkan fotokatalis yang dihasilkan semakin efektif dalam melakukan proses fotokatalis. Sedangkan fasa magnetite membantu menjaga kestabilan fasa anatase [8,9].

Uji aktifitas fotokatalis dilakukan untuk mengetahui kesesuaian antara hasil karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X terhadap kemampuan material Ti/Fe-bentonit terhadap fotodegradasi fenol.

Tabel 1. Data hasil uji aktivitas material Ti/Fe-bentonit pada suhu kalsinasi 600^0C terhadap degradasi fenol dengan penyinaran dari lampu UV

Rasio Ti:Fe	0 menit	30 menit		60 menit	
	C (ppm)	C (ppm)	% Konversi	C (ppm)	% Konversi
1 : 2	299,462	285,231	4,752	253,308	15,412

2 : 1	282,154	259,846	7,906	236,769	16,085
1 : 1	312,538	291	6,891	267,154	14,521

Dari ketiga data di atas dapat dilihat bahwa semakin lama waktu penyinaran maka persentase konversi dekomposisi fenol oleh material Ti/Fe-bentonit semakin besar. Hasil persentase konversi dekomposisi senyawa fenol terbesar ditunjukkan pada suhu 600°C dengan rasio Ti:Fe=2:1. Hal tersebut sesuai dengan hasil karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X, dimana pada rasio Ti:Fe=2:1 fase *anatase* dan fase *magnetit*enya muncul. Fase *anatase* merupakan fase yang utama untuk mendekomposisi senyawa fenol. Hal ini dikarenakan aktivitas fotokatalisis pada fase *anatase* lebih tinggi dibandingkan dengan aktivitas fotokatalisis pada fase *magnetite*. Sedangkan pada rasio Ti:Fe=1:2 dan Ti:Fe=1:1 fase yang dominan terbentuk hanya fase *magnetit*enya saja, dan di sisi lain fase *anatase*nya tidak terbentuk. Hal ini yang membuat pada rasio Ti:Fe=1:2 dan Ti:Fe=1:1 memiliki kemampuan dekomposisi yang relatif rendah.

KESIMPULAN

Telah berhasil disintesis material TiO_2/ Fe_3O_4-bentonit yang memliki aktifitas fotokatalis. Uji aktifitas fotokatalis menunjukkan bahwa material yang disintesisi dengan perbandingan Ti:Fe=2:1 dengan suhu kalsinasi 600oC paling aktif dalam mendegradasi fenol sebab memiliki fasa kristal anatase yang terbesar.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Pendidikan Tinggi Kementrian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi atas pembiayaan penelitian melalui skim hibah Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi 2016.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Meng Nan Chong, Bo Jin, Christopher W.K. Chow, Chris Saint, 2010, “Recent developments in photocatalytic water treatmenttechnology: A review”, Water Research, 44, 2997-3027.
[2] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, Advanced Materials, 2012, 24, 229–251.
[3] M. Xu, P.M. Da, H.Y. Wu, D.Y. Zhao, G.F. Zheng, Nano Letters, 2012, 12, 1503–1508.
[4] J.N. Schrauben, R. Hayoun, C.N. Valdez, M. Braten, L. Fridley, J.M. Mayer, Science, 2012, 336, 1298–1301.
[5] W. Zhou, F.F. Sun, K. Pan, G.H. Tian, B.J. Jiang, Z.Y. Ren, C.G. Tian, H.G. Fu, Advanced Functional Materials, 2011, 21, 1922–1930.
[6] G. Cernuto, N. Masciocchi, A. Cervellino, G.M. Colonna, A. Guagliardi, Journal of the American Chemical Society, 2011, 133, 3114–3119.

[7] Gunlazuard, J., 2001, Fotokatalis pada Permukaan TiO2: Aspek Fundamental dan Aplikasinya, Jurusan Kimia F-MIPA UI, Jakarta.
[8] Restu K.W., Budhyantoro A., and Savitri E., 2015, J. Chem. Phar. Res., 7(9S):183-188
[9] Emma S., Widi, RK., and Budhyantoro A., 2015, J. Chem. Phar. Res., 7(9S):70-75

SNK02-12
SINTESIS DAN APLIKASI LAPIS TIPIS TiO_2 *NANOTUBE* UNTUK SEL SURYA

SYNTHESIS OF NANOTUBES TIO_2 FILM AND ITS APPLICATION FOR SOLAR CELLS

Evana[1]*, dan Indriana Kartini[2]

[1]Akademi Analis Kesehatan Manggala, Jl. Bratajaya 25 Sokowaten-Banguntapan,Yogyakarta
[2]Jurusan Kimia FMIPA Universitas Gadjah Mada, Jl. Sekip Utara BLS 21 Bulaksumur, Yogyakarta

email: evana3009@gmail.com

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis lapis tipis TiO_2 nanotube diatas substrat kaca untuk sel surya tersensitisasi zat warna melalui metode templating menggunakan lapis tipis ZnO nanorod sebagai cetakan dengan teknik sol-gel. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh TiO_2 dengan karakter nanotube dan mempelajari fotoaktivitas TiO_2 hasil sintesis untuk sel surya. Sintesis lapis tipis ZnO nanorod sebagai cetakan menggunakan metode hidrotermal. Hasil foto SEM memperlihatkan bahwa ZnO nanorod yang dihasilkan memiliki orientasi vertikal dan ukuran seragam dengan panjang 1,5 µm dan diameter 100 nm. Data XRD menunjukkan keberadaan ZnO nanorod dengan strutur kristal wurtzite didominasi oleh bidang 002. Deposisi TiO_2 pada cetakan dilakukan dengan teknik dip-coating dengan laju penarikan 2 cm/menit. Titanium tetraisopropoksida (TTIP) digunakan sebagai prekursor. Lapis tipis TiO_2 nanotube yang dihasilkan didominasi oleh fasa anatase dengan panjang tabung 600 nm dan diameter 100 nm. Karakter sel surya menggunakan sensitiser zat warna dipelajari melalui pengukuran kurva I-V. Perfoma sel surya yang dihasilkan dengan nilai tegangan (Voc) sebesar 470 mV dan kerapatan arus (Jsc) 440 µA/cm^2.

Kata Kunci: TiO_2 nanotube, templating, manggis, sel surya

ABSTRACT

The film of nanotube TiO_2 on glass substrate for dye sensitized solar cells (DSSC) was synthesized by templating method using ZnO nanorod film as template employing sol-gel method. The research aims at getting vertically aligned nanotube TiO_2 film and evaluating the corresponding TiO_2 film as photoanode for DSSC. Well aligned ZnO nanorods were firstly prepared by hydrothermal method. SEM image showed that the resulted ZnO nanorod was ordered and uniform.The diameter and length of the resulted ZnO nanorods were 100 nm and 1.5 µm, respectively. The XRD results showed that ZnO nanorods were wurtzite-structured ZnO with preferential orientation along (002) plane. In the fabrication process of nanotube arrays by sol-gel, TiO_2 sol was deposited on ZnO nanorod by dip coating with a withdrawing speed of about 2 cm/min. Titanium tetraisopropoxide (TTIP) was used as the titanium precursors. Ordered TiO_2 nanotube was obtained with anatase crystalline phase of about 600 nm long and 100 nm in diameter. The solar cell characteristic was studied by analyzing its I-V curve. The resultant DSSC has photogenerated current (Jsc) and voltage (Voc) as high as 440 µA/cm^2 and 470 mV, respectively.

Keywods: TiO_2 nanotubes, templating, mangosteen, dye sensitized solar cells

PENDAHULUAN

Material berskala nanometer (nanomaterial) berbasis bahan anorganik yang memiliki fungsi sebagai bahan semikonduktor merupakan material yang menarik untuk dikembangkan. Salah satu bahan semikonduktor yang memiliki aplikasi luas dalam berbagai bidang adalah TiO_2. TiO_2 memiliki aktivitas yang baik pada daerah sinar UV dan memiliki energi celah pita (Eg) yang cukup lebar (3,0-3,2 eV) sehingga akan memiliki performa yang baik apabila diaplikasikan sebagai fotoanoda dalam sistem DSSC [1].

Dewasa ini, upaya dalam peningkatan efisiensi DSSC diarahkan pada lapis tipis semikonduktor berstruktur nano. Morfologi satu dimensi seperti *nanotube*, *nanorod* dan *nanowire* akan lebih disukai untuk sistem DSSC karena dapat mengarahkan transpor elektron, sehingga transpor elektron akan berjalan lebih mudah dan cepat sehingga akan meningkatkan efisiensi kerja DSSC [2]. Diantara nanostruktur satu dimensi tersebut, morfologi TiO_2 yang paling baik digunakan dalam sistem DSSC adalah bentuk *nanotube*. Efisiensi sel surya yang dihasilkan untuk masing-masing TiO_2 *nanorod*, *nanowire*, dan *nanotube* secara berturut-turut yaitu 4,4% [3], 5-6% [4], dan 7,6 % [5]. TiO_2 *nanotube* menyediakan luas permukaan yang lebih besar dibanding *nanowire* dan *nanorod* [6]. Luas permukaan spesifik TiO_2 *nanotube* dapat mencapai 400 m^2/g [7].

Oleh karena itu, preparasi untuk menghasilkan TiO_2 *nanotube* telah menarik perhatian, dan banyak metode telah dikembangkan salah satunya adalah metode *templating* yakni metode sintesis yang melibatkan penggunaan cetakan sebagai pengarah bentuk dalam pengorientasian TiO_2 *nanotube*. ZnO *nanorod* adalah salah satu cetakan yang relatif mudah disintesis menggunakan metode sederhana pada temperatur yang relatif rendah, selain itu ZnO *nanorod* juga dapat dihilangkan secara mudah (ZnO mudah terdesolusi dalam suasana asam) [8]. Melalui metode *templating* dengan cetakan ZnO *nanorod* ini dapat diperoleh TiO_2 *nanotube* dengan orientasi vertikal dan bentuk yang seragam [9]. Oleh karena itu, ZnO *nanorod* dipandang cukup ideal untuk berfungsi sebagai cetakan dalam sintesis TiO_2 *nanotube*.

Metode kombinasi *templating* dengan teknik sol gel telah dibuktikan dapat menghasilkan TiO_2 *nanotube* terorientasi pada permukaan substrat [10]. Berbeda dengan metode lain seperti *atom layer deposition* [11], elektroforesis [12]. Keuntungan metode *dip coating* sol-gel adalah temperatur yang digunakan relatif rendah, biaya yang cukup ekonomis, kemurnian dan homogenitas yang tinggi serta teknik sederhana. Oleh karena itu, penggunaan cetakan ZnO *nanorod* yang diikuti dengan teknik sol-gel diharapkan sebagai metode yang sederhana dan ekonomis serta dapat menghasilkan nanostruktur pori dengan luas area yang besar pada substrat.

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis TiO_2 *nanotube* melalui gabungan metode *templating* dengan teknik sol gel menggunakan lapis tipis ZnO *nanorod* sebagai cetakan serta kajian fotoaktivitasnya dalam sistem DSSC menggunakan sensitiser alam yang diperoleh sebagai hasil ekstraksi antosianin kulit luar buah manggis.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan di dalam penelitian ini adalah bahan kimia dengan kualitas p.a dari Merck, meliputi: $Zn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$, NaOH, etanol, HCl, KI, I_2, etilen glikol dan dietanolamin. Titanium tetraisopropoksida (TTIP) Aldrich.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *furnace* (Neytech), kaca konduktif (ITO), SEM (SEM-EDX JEOL JSM-6360 LA) dan difraktometer sinar-X Shimadzu model XRD-6000. Peralatan untuk menguji kinerja sel surya: penjepit buaya, penjepit kertas, seperangkat alat komputerisasi I-V, dan lampu OHP jenis *quartziodine*.

Prosedur

Sintesis Lapis Tipis ZnO nanorod

ZnO *nanorod* dipreparasi diatas substrat kaca. Metode dimodifikasi dari metode Yoshikawa [13]. Substrat kaca dicelupkan dalam larutan $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$ 0,1 M selama 30 menit. Substrat kemudian dipanaskan pada temperatur berturut-turut 130 ^oC selama 2 jam 180 ^oC selama 1 jam dan 260 ^oC selama 2 jam. Setelah pemanasan, kaca yang telah dilapisi *seed layer* direndam dalam larutan $Zn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ 0,03 M dan NaOH 0,8 M kemudian dipanaskan pada temperatur 110 ^oC selama 20 menit. Lapis tipis ZnO *nanorod* yang dihasilkan dicuci dengan akuabides.

Sintesis Lapis Tipis TiO_2 nanotube

Lapis tipis TiO_2 *nanotube* disintesis menggunakan lapis tipis ZnO *nanorod* sebagai cetakan dengan metode sol gel. TiO_2 sol dipreparasi dengan melarutkan TTIP sebanyak 6,2 mL dalam 35 mL etanol dan 2,8 mL dietanol amin. Larutan ini diaduk didalam penangas es selama 2 jam pada temperatur sekitar 10 ^oC. Selanjutnya ke dalam larutan ini ditambahkan 0,45 mL akuabides dan 4,5 mL etanol. Larutan yang dihasilkan selanjutnya diaduk selama 2 jam dan disimpan dalam botol kaca gelap kemudian didiamkan selama 24 jam pada temperatur kamar. Selanjutnya TiO_2 dideposisikan dengan cara merendam lapis tipis ZnO *nanorod* yang dihasilkan pada tahap sebelumnya dengan metode *dip coating* dengan laju penarikan 2 cm/menit. Lapis tipis yang dihasilkan ini dipanaskan pada temperatur 100 ^oC selama 10 menit dan dikalsinasi pada temperatur 550 ^oC selama 1 jam. Pelarutan ZnO

nanorod dilakukan dengan merendam lapis tipis dalam larutan HCl 3% v/v selama beberapa detik.

Pengukuran Kinerja Sel Surya

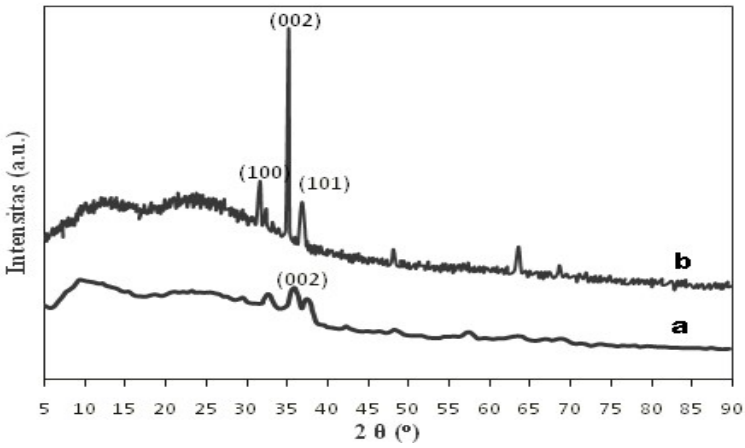
Konstruksi sel surya disusun seperti sel Grätzel yang terdiri dari 3 komponen utama yaitu elektroda kerja, elektroda lawan, dan elektrolit. Elektroda kerja yang digunakan adalah lapis tipis TiO_2 pada substrat kaca ITO yang telah mengadsorp zat warna antosianin dari kulit manggis. Elektroda lawan yang digunakan pada penelitian ini adalah kaca berkonduksi (ITO). Komponen ketiga yang menyusun sel surya adalah elektrolit. Pada penelitian ini digunakan pasangan redoks I_3^-/I^- dalam pelarut etilen glikol. Larutan elektrolit dibuat dengan menimbang 0,127 gram I_2 yang dilarutkan dalam 10 mL etilen glikol kemudian ditambahkan dengan 0,83 gram KI dan diaduk hingga larut. Setelah ketiga komponen dilekatkan, sel surya dijepit dengan penjepit kertas. Kontak pada sel surya dibuat dengan menggunakan penjepit buaya pada tepi elektroda lawan dan elektroda kerja. Arus pada sel surya lapis tipis TiO_2 tersensitisasi zat warna hasil sintesis diukur dengan memvariasi tegangan (-500 sampai +500 mV). Pengukuran dilakukan pada kondisi dengan cahaya menggunakan lampu OHP jenis *quartziodine*. Pengukuran dilakukan dengan alat komputerisasi I-V.

HASIL DAN PEMBAHASAN

ZnO *nanorod*

Lapis tipis ZnO *nanorod* disintesis di atas substrat kaca dengan teknik hidrotermal. Tahapannya meliputi pembentukan ZnO *seed layer* melalui dekomposisi termal seng asetat dan deposisi ZnO secara hidrotermal. Dekomposisi termal seng asetat tersebut dilakukan untuk menghasilkan ZnO nanokristal pada substrat sebagai *seed layer* untuk pertumbuhan ZnO *nanorod* berikutnya. Keberadaan ZnO *seed layer* yang ditumbuhkan di atas substrat kaca, merupakan parameter yang penting untuk pertumbuhan ZnO *nanorod* dengan kualitas yang baik, karena proses nukleasi akan lebih mudah terjadi dan diharapkan akan menginisiasi pertumbuhan ZnO *nanorod* serta mengarahkan pertumbuhan kristalit secara vertikal.

Pola difraksi lapis tipis ZnO *seed layer* dan ZnO *nanorod* disajikan pada Gambar 1. Berdasarkan Gambar 1a, diketahui bahwa intensitas puncak d_{002} memiliki intensitas tertinggi, yang mengindikasikan bahwa ZnO *seed layer* hasil sintesis memiliki orientasi 002 yang lebih dominan. Keberadaan ZnO *seed layer* pada substrat yang memiliki pola difraksi yang didominasi oleh bidang (d_{002}) ini akan dapat mengarahkan ke pembentukan ZnO dengan morfologi *rod* dengan orientasi vertikal. Gambar 1b menunjukkan pola difraksi sinar-X lapis tipis ZnO *nanorod*. Pola difraksi ZnO menunjukkan beberapa puncak karakteristik dari ZnO *wurtzite*, di antaranya muncul pada dhkl (d_{100}), (d_{002}), dan (d_{101}) pada 2θ berturut-turut= 31,73°; 35,16° dan 36,97° sesuai dengan JCPDS No.36-1451.



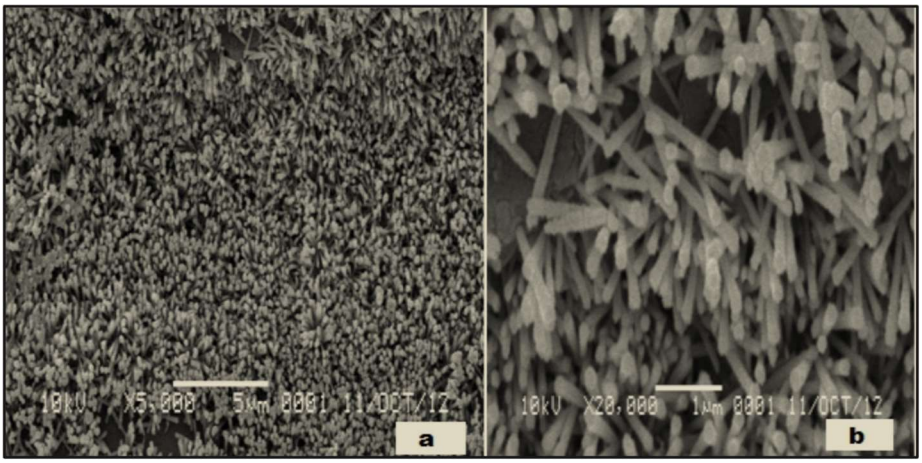
Gambar 1. Difraktogram lapis tipis (a) ZnO *seed layer* dan (b) ZnO *nanorod*

Berdasarkan difraktogram yang dihasilkan, terlihat bahwa puncak bidang (d_{002}) memiliki intensitas tertinggi dibandingkan dengan puncak bidang yang lainnya. Hal ini mengindikasikan bahwa ZnO *nanorod* yang terbentuk tumbuh di sepanjang sumbu c yang dibentuk oleh bidang kristal d_{002}, sehingga dapat disimpulkan bahwa kristal ZnO yang dihasilkan berada pada orientasi vertikal terhadap permukaan substrat. Derajat orientasi vertikal tersebut diilustrasikan melalui nilai TC_{hkl} (*texture coefficient*) [14]. Nilai derajat orientasi vertikal (TC_{hkl}) dari ZnO *nanorod* yang dihasilkan dapat dihitung berdasarkan persamaan (1).

$$TC_{hkl} = \frac{I_{hk}/I^{o}_{hkl}}{\frac{1}{n}\Sigma\left(I_{hk}/I^{o}_{hkl}\right)} \quad (1)$$

dengan I_{hkl} = intensitas peak bidang d_{hkl} material ZnO hasil sintesis, I^{o}_{hkl} = intensitas peak bidang d_{hkl} ZnO standard JCPDS 36-1451 dan n = banyaknya jumlah peak. Material berupa kristal dengan orientasi acak, seperti halnya ZnO serbuk dengan orientasi acak, nilai TC_{hkl} berkisar 1 [14]. Nilai TC_{hkl} dari ZnO *nanorod* yang dihasilkan sebesar 3,178. Nilai TC_{hkl} yang lebih besar dari 1 mengindikasikan bahwa kristal yang dihasilkan terorientasi vertikal.

Morfologi permukaan lapis tipis ZnO dapat diketahui melalui analisis SEM. Hasil analisis SEM lapis tipis ZnO pada substrat kaca disajikan pada Gambar 2. Lapis tipis ZnO *nanorod* dengan ukuran dan distribusi seragam adalah syarat yang penting untuk pembentukan lapis tipis TiO_2 *nanotube* yang diinginkan. Berdasarkan gambar SEM menunjukkan bahwa ZnO yang dihasilkan berada dalam bentuk *single rod* yang seragam dengan struktur heksagonal dan terorientasi vertikal terhadap permukaan substrat. *Nanorod* yang dihasilkan memiliki panjang dan diameter *rod* yang seragam. Panjang *rod* sekitar 1,5 µm dan diameter sekitar 100-150 nm.

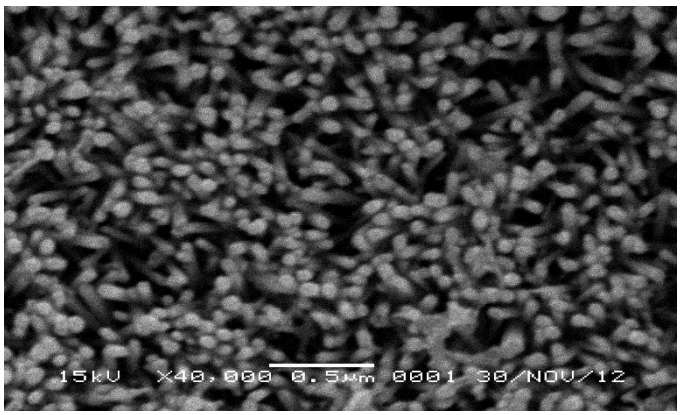


Gambar 2. Foto SEM ZnO *nanorod* tampak atas perbesaran (a) 5.000x (b) 20.000x

TiO_2 *nanotube*

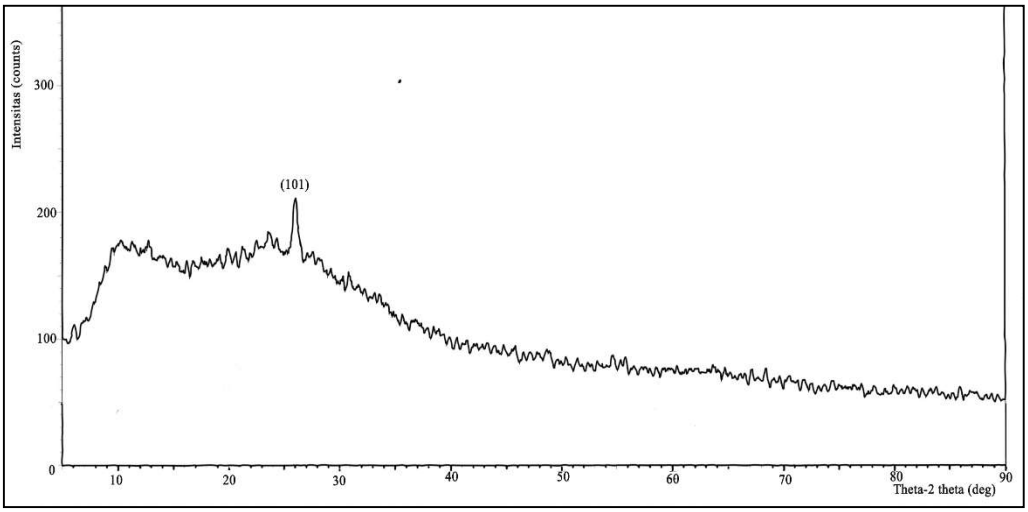
Lapis tipis TiO_2 *nanotube* disintesis dengan metode sol-gel. Preparasi sol TiO_2 dilakukan melalui prinsip hidrolisis prekursor TTIP dalam pelarut etanol dan larutan dietanol amin disertai proses pengadukan. Deposisi sol TiO_2 ke dalam cetakan ZnO *nanorod* dilakukan dengan metode *dip coating*. Lapis tipis yang telah terdeposisi dikeringkan dan dipanaskan untuk menghasilkan lapisan ZnO/TiO_2. Lapis tipis TiO_2 dapat dihasilkan setelah melarutkan ZnO *nanorod* dengan asam. Pelarutan ZnO dilakukan dalam larutan HCl 3% v/v pada temperatur kamar selama beberapa detik. HCl akan masuk melalui celah - celah TiO_2 yang retak yang secara efektif dapat melarutkan ZnO *nanorod*. Dengan demikian lapisan TiO_2 pada permukaan atas *nanorod* akan rusak, sehingga akan terbentuk struktur TiO_2 *nanotube*.

Morfologi permukaan lapis tipis TiO_2 dapat diketahui melalui analisis SEM. Hasil analisis SEM TiO_2 pada substrat kaca disajikan pada Gambar 3. *Nanotube* yang dihasilkan memiliki panjang dan diameter yang seragam. Panjang tabung sekitar 600 nm dan diameter sekitar 100 nm. TiO_2 yang dihasilkan adalah TiO_2 *nanotube* dengan ujung bagian atas yang masih tertutup. TiO_2 *nanotube* dengan ujung bagian atas yang tertutup akan memiliki luas permukaan yang lebih kecil jika dibanding dengan TiO_2 *nanotube* dengan ujung bagian yang terbuka. Hal ini berkaitan dengan adanya luas permukaan bagian dalam pada TiO_2 *nanotube* dengan ujung bagian yang terbuka yang dihasilkan yang mana akan menguntungkan dalam menyerap zat warna dalam sistem DSSC yang akan meningkatkan efisiensi sel surya.



Gambar 3. Foto SEM lapis tipis TiO_2 *nanotube* tampak atas perbesaran 40.000x

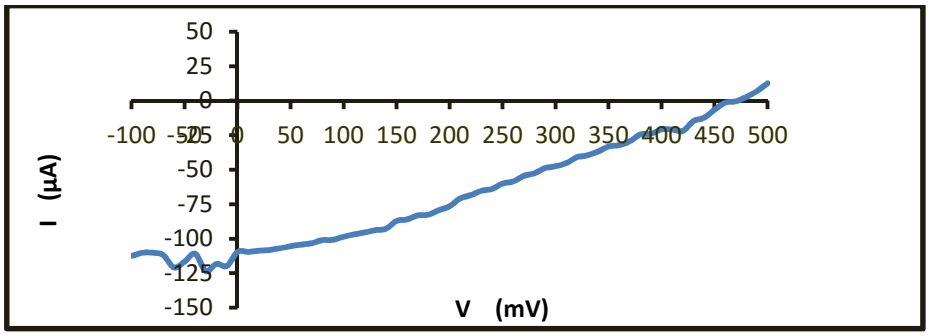
Pada penelitian ini, kristalisasi dilakukan dengan pemanasan sampel pada temperatur 550 °C selama 1 jam dengan laju pemanasan 2 °C/menit. Pemanasan disini diharapkan dapat membantu laju pertumbuhan kristal pada TiO_2 *nanotube*. Temperatur kalsinasi dapat digunakan untuk mengontrol fasa kristal TiO_2. Pola difraksi lapis tipis TiO_2 disajikan pada Gambar 4. Berdasarkan difraktogram terlihat bahwa TiO_2 *nanotube* yang dihasilkan memiliki fasa kristal *anatase*. Pembentukan *anatase* dari sintesis lapis tipis TiO_2 dapat dilihat dengan kehadiran puncak pada 2θ sekitar 25° yang merupakan puncak karakteristik dari TiO_2 *anatase* (JCPDS No. 21-1272). Dari hasil difraktogram ini terlihat bahwa ZnO sebagai cetakan telah berhasil dihilangkan secara sempurna setelah proses pelarutan dengan asam dengan ditandainya tidak muncul intensitas bidang d_{002} pada 2θ sekitar 35° yang merupakan puncak karakteristik ZnO.



Gambar 4. Difraktogram lapis tipis TiO_2 *nanotube*

Kinerja lapis tipis TiO_2 *nanotube* sebagai elektroda kerja dalam sistem DSSC

Konstruksi sel surya disusun dengan sistem *sandwich* dengan urutan elektroda kerja, larutan elektrolit, elektroda lawan. Elektroda kerja yang digunakan dalam sistem DSSC ini yaitu lapis tipis TiO_2 *nanotube* yang mengadsorp zat warna kulit buah manggis sebagai sensitiser. Hasil karakterisasi arus-tegangan (I-V) sel surya ditunjukkan pada Gambar 5. Pengukuran dilakukan pada kondisi terang (dengan cahaya) menggunakan lampu OHP dengan intensitas 1000 mW/m^2.



Gambar 5. Kurva I-V DSSC TiO_2 *nanotube*

Parameter-parameter sel surya yang merupakan karakter penentu kinerja sel surya dapat ditentukan dari kurva arus-tegangan (I-V) yang diperoleh.

$$FF = \frac{V_{max}\, J_{max}}{V_{oc}\, J_{sc}} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{V_{oc}\, J_{sc}\, FF}{P_{in}} \quad (3)$$

Dimana P_{in} adalah densitas daya sumber cahaya yang digunakan untuk menyinari sel, FF adalah *fill factor* merupakan ukuran luas persegi kurva I-V, V_{oc} (*open-circuit voltage*) yaitu tegangan yang dihasilkan ujung-ujung elektroda sel ketika tidak dihubungkan dengan rangkaian uji, nilai tegangan ini adalah nilai tegangan terbesar yang bisa dimiliki sel surya. I_{sc} (*short-circuit current*) nilai arus ini adalah nilai arus tertinggi yang bisa dimiliki oleh sel surya. Nilai arus sering pula ditampilkan sebagai rapat arus (J_{sc}) yaitu kuat arus yang mengalir tiap satuan luas, dalam hal ini adalah luas permukaan sel surya yang diiluminasi cahaya. η adalah nilai efisiensi konversi sel surya. Parameter yang lain adalah arus maksimum (I_{maks}) dan tegangan maksimum (V_{maks}). Energi maksimum dihasilkan di daerah antara kedua titik tersebut. Titik saat terjadi energi maksimum menunjukkan efisiensi maksimum dari sistem sel surya dalam mengubah cahaya matahari menjadi listrik. Perfoma sel surya yang dihasilkan dengan nilai tegangan (Voc) sebesar 470 mV dan kerapatan arus (Jsc) 440 µA/cm^2.

Melihat hasil yang diperoleh, performa sel surya yang dihasilkan masih relatif rendah dan masih jauh dari yang diharapkan. Hal ini terkait dengan kristalinitas TiO_2 *anatase* yang rendah (Gambar 4) serta morfolgi TiO_2 *nanotube* dengan ujung bagian atas yang masih

tertutup yang hanya mampu menyerap zat warna di permukaan bagian luar, sehingga zat warna yang diserap dan sinar yang ditangkap relatif rendah.

KESIMPULAN

Lapis tipis TiO_2 *nanotube* yang dihasilkan melalui metode kombinasi templating (ZnO *nanorod*) dengan teknik sol-gel didominasi oleh fasa *anatase* dengan panjang tabung 600 nm dan diameter 100 nm. Perfoma sel surya yang dihasilkan dengan nilai tegangan (Voc) sebesar 470 mV dan kerapatan arus (Jsc) 440 μA/cm^2.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Grätzel, M., 2004, Conversion of sunlight to electric powder by nanocrystalline dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol., C.,* 164: 3-14.

[2] Yoshikawa, S., Shuzi, H., Sagawa, T., Ogomi, Y., dan Charoensirithavorn, P. 2009. A facile route to TiO_2 nanotube arrays for dye-sensitized solar cells. *Cryst. Growth*. 311: 757-759.

[3] Hafez, H., Lan, Z., Li, Q., dan Wu, J. 2010. High efficiency dye-sensitized solar cell based on novel TiO_2 nanorod/nanoparticle bilayer electrode. *Nanosci. Appl.* 3: 45-51.

[4] Shao, F., Sun, J., Gao, L., Yang, S.W., dan Luo, J.Q. 2011. Growth of Various TiO_2 Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*. 115: 1819-1823.

[5] Park, J.H., Lee, T.W., dan Kang, M.G. 2008. Growth, detachment and transfer of highly-ordered TiO_2 nanotube arrays: use in dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun*. 25: 2867-2869.

[6] Macak, J.M., Tsuchiya, H., Ghicov dan Schmuki, P. 2005. Dye-sensitized anodic TiO_2 nanotubes. *Electrochem. Commun*. 7(11): 1133-1137.

[7] Tsai, C.C., dan Teng, H. 2004. Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment.*Chem. Mater*. 16: 4352-4358.

[8] Vayssieres, L., dan Keis, K. 2001. Three-Dimensional Array of Highly Oriented Crystalline ZnO Microtubes. *Chem. Mater.* 13: 4395-4398.

[9] Lee, J.H., Leu, I.C., Hsu, M.C., Chung, W.Y., dan Hon, M.H. 2005. Fabrication of Aligned TiO_2 One-Dimensional Nanostructured Arrays Using a One-Step Templating Solution Approach. *J. Phys. Chem. B*. 109*:* 13056-13059.

[10] Liu, Z., Liu, C., Ya, J., dan Lei, E. 2010. Controlled synthesis of ZnO and TiO_2 nanotubes by chemical method and their application in dye-sensitized solar cells. *Renew. Energ*. 36: 1177-1181.

[11] Hwang, J., Min, B., Lee, J.S., Keem K., Cho, K., Sung, M.Y., Lee, M.S., dan Kim, S. 2004. Al_2O_3 Nanotubes Fabricated by Wet Etching of ZnO/Al_2O_3 Core/Shell Nanofibers. *Adv. Mater.* 16: 422.

[12] Limmer, S.J., Hubler, T.L., dan Cao, C. 2003. Nanorods of Various Oxides and Hierarchically Structured Mesoporous Silica by Sol-Gel Electrophoresis. *J. Sol–Gel Sci. Techn.* 26: 577-581.

[13] Yoshikawa, S., Sagawa, T., dan Rattanavoravipa, T. 2008. Photovoltaic Performance of Hybrid Solar Cell with TiO_2 Nanotubes Arrays Fabricated through Liquid Deposition using ZnO Template. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 92: 1445-1449.

[14] Park, J.H., Muralidharan, P., dan Kim, D.K. 2009. Solvothermally grown ZnO nanorod arrays on (101) and (002) single- and polycrystalline Zn metal substrates. *Materials Letters*. 63: 1019–1022.

KELOMPOK KEAHLIAN KIMIA ANALITIK DAN TERAPAN (SNK03)

SNK03-01
DEGRADASI ELEKTROKIMIA INDIGO BIRU MENGGUNAKAN ELEKTRODA KARBON

ELECTOCHEMICAL DEGRADATION OF INDIGO BLUE USING CARBON ELECTRODE

Muji Hasini[1]*, Suyanto [1], Yhosep Gita[2] dan Tri Mei Nurcahyani [3]

[1]Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Univesitas Airlangga, Kampus C Mulyorejo, Surabaya
[2]Departemen Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi, Univesitas Airlangga, Kampus C Mulyorejo, Surabaya
[3]Mahasiswa Prodi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi, Univesitas Airlangga, Kampus C Mulyorejo, Surabaya 60115

email: muji_harsini@yahoo.co.id

ABSTRAK

Limbah indigo biru dalam jumlah besar dapat menyebabkan kerusakan pada lingkungan. Pada penelitian ini, digunakan metode degradasi elektrokimia dengan elektroda karbon aktif, serta NaCl sebagai larutan elektrolit pendukung untuk pengolahan limbah indigo biru. Variabel penentu seperti potensial, pH, dan waktu dipelajari untuk mengetahui pengaruhnya dalam efisiensi proses elektrokimia. Hasil dari penelitian menunjukkan bahwa proses degradasi indigo biru optimum dilakukan menggunakan tegangan sebesar 8 V dan larutan berada dalam suasana asam dengan pH 1. Metode degradasi elektrokimia ini efektif menghilangkan warna indigo biru dalam waktu 20 menit, dengan persentase degradasi 100% dan penurunan nilai COD sebesar 87,60%. Degradasi indigo biru ini menghasilkan senyawa CO_2, H_2O, NO_3^-, dan sedikit Cl^- sebagai produk akhir.

Kata kunci: Degradasi elektrokimia, elektroda karbon aktif, pengolahan limbah, indigo biru

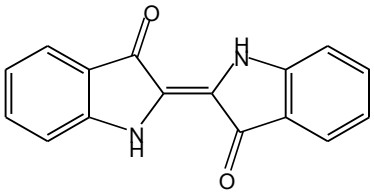
ABSTRACT

The indigo blue's waste water in large scale can cause the environmental damage. In this work, the electrochemical degradation method with active carbon electrode and also NaCl as a supporting electrolyte solvent are used for waste water treatment of indigo blue. Operating variables such as voltage, pH, and time were investigated to probe their effect on the efficiency of the electrochemical treatment. The result of this work was shown that electrochemical degradation of indigo blue was optimum when it used 8 V voltage and at acid condition with pH 1. The electrochemical degradation method is effective to remove the color of indigo blue in 20 minutes, with the percentage of degradation reach 100% and 87,60% reduction of COD. This process is produce CO_2, H_2O, NO_3^-, and some Cl^- as final product.

Keywords: Electrochemical degradation, active carbon electrode, waste water treatment, indigo blue.

PENDAHULUAN

Industri tekstil merupakan salah satu industri yang menyumbangkan sejumlah volume polutan terbesar yang berpotensi merusak kualitas lingkungan. Kandungan zat pencemar terbesar dalam air limbah tekstil adalah zat warna. Beberapa zat warna memiliki efek mutagenik dan karsinogenik [1]. Di antara berbagai macam zat warna tekstil, zat warna indigo biru banyak digunakan sebagai zat warna celup yang memberikan warna biru pada industri tekstil jenis jeans dan denim. Total produksi zat warna indigo mencapai 10.000 ton setiap tahunnya dan akan terus meningkat [2]. Struktur indigo biru dapat dilihat pada Gambar 1. Air limbah dari industri tekstil sulit untuk diolah, karena di dalam bahan pewarna terdapat struktur kompleks senyawa aromatik yang menyebabkan air limbah semakin sulit didegradasi [3].



Gambar 1 Struktur kimia indigo biru

Pengolahan limbah dapat dilakukan dengan metode fisika, kimia, maupun biologi. Secara fisika, pengolahan limbah bisa dilakukan dengan metode sedimentasi dan adsorpsi menggunakan karbon aktif, silika, dan biomaterial [4]. Pengolahan limbah secara kimia dapat dilakukan dengan metode fotokatalitik, adsorpsi, koagulasi dan flokulasi [5].

Metode fisika dan kimia yang digunakan untuk menurunkan intensitas warna indigo biru umumnya berupa koagulasi-flokulasi, membran filtrasi, adsorpsi. Metode koagulasi-flokulasi dapat menurunkan konsentrasi indigo biru hingga 80% [6], tetapi metode ini menimbulkan penumpukan lumpur yang tercemar senyawa indigo. Pengolahan limbah secara biologi dengan memanfaatkan bakteri dan fungi juga telah banyak diterapkan [7]. Namun teknik ini kurang efektif karena membutuhkan waktu yang lama dan sulit untuk diaplikasikan dalam pengolahan limbah dengan jumlah yang besar.

Berdasarkan permasalahan tersebut perlu dikembangkan metode pengolahan limbah cair dari industri tekstil yang tidak menghasilkan limbah baru, tidak memerlukan penambahan bahan kimia yang mahal, dan dapat mendegradasi senyawa organik yang stabil dalam waktu yang singkat menjadi senyawa antara (*intermediate*) yang selanjutnya dapat mudah terdegradasi secara biologis di alam. Degradasi elektrokimia merupakan metode baru untuk mendegradasi atau menguraikan senyawa organik atau mengubahnya menjadi senyawa lain melalui proses oksidasi langsung dan proses oksidasi tidak langsung menggunakan energi potensial. Metode degradasi elektrokimia telah banyak digunakan karena tidak memerlukan peralatan yang rumit, membutuhkan sedikit bahan kimia, tidak menghasilkan limbah samping berupa *sludge*, dapat menguraikan kandungan dalam zat warna termasuk senyawa organik poliaromatik, dan efektif menurunkan konsentrasi zat warna dalam waktu yang relatif cepat.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah karbon aktif yang diperoleh dari Puslitbang Hasil Hutan Bogor, zat warna indigo biru (Aldrich), parafin *pastilles*, parafin blok, pelat TLC *silica gel* 60 F_{254} (Merck), kawat tembaga (Cu), kawat perak (Ag), NaCl, H_2SO_4 pekat, HCl pekat, NaOH pekat, $Ba(OH)_2$, metanol (Merck), $AgNO_3$, KCNS, $Fe(NO_3)_3$, HNO_3, $Na_2S_2O_3$, KIO_3, KI, amilum, reagen uji COD, dan akuades.

Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain adalah Masko YX-360TR multitester, power supply DC Siglent SPD3303S, pH meter Seven Easy Mettler Toledo, spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 1800, neraca analitik, magnetic stirrer, mikropipet tip, hotplate, dan beberapa peralatan gelas yang biasa digunakan di laboratorium kimia analitik.

Prosedur

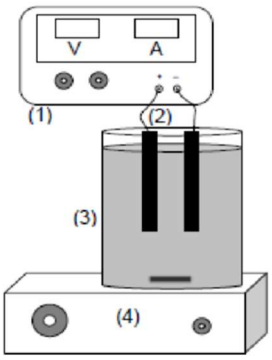
Pembuatan Elektroda Karbon Aktif

Elektroda disiapkan dengan cara mencampurkan 0,35 gram bubuk karbon aktif dan 0,25 gram parafin *pastilles*. Karbon aktif diperoleh dari Puslitbang Hasil Hutan Bogor (Kayu jati malingping + KOH 15% 850^0C, dengan nomor NPL: 2138). Perbandingan karbon dengan parafin adalah 10 : 7. Campuran tersebut dipanaskan menggunakan kaca arloji dengan

hotplate pada suhu berkisar 60-80°C. Badan elektroda dibuat dari tip mikropipet yang di dalamnya telah disematkan batang karbon dengan diameter 3 mm dan lelehan parafin blok. Campuran pasta elektroda dimasukkan ke ujung bawah mikropipet tip dengan panjang 1,5 cm, selanjutnya dihaluskan pada *clean paper* hingga terlihat sedikit bersinar.

Rangkaian Alat

Pada penelitian ini, pengolahan limbah indigo biru dilakukan dengan metode degradasi elektrokimia dalam skala lab, peralatan yang digunakan antara lain Masko YX-360TR multitester, power supply DC Siglent SPD3303S, dan pengaduk magnet. Rangkaian alat degradasi dapat dilihat pada Gambar 2. Jenis elektroda yang digunakan adalah elektroda karbon aktif pada anoda, dan kawat perak sebagai katoda. Sejumlah potensial dan arus tertentu dialirkan ke dalam larutan melalui elektroda. Selama proses degradasi elektrokimia dilakukan pengadukan dengan pengaduk magnet



Gambar 2 Skema diagram perangkaian alat degradasi elektrokimia (1) sumber tegangan atau sumber arus searah, (2) sepasang elektroda, (3) Sel elektrolit, (4) pengaduk magnetik).

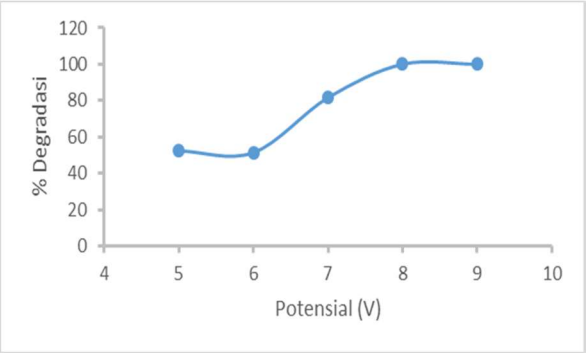
Proses Degradasi Elektrokimia

Beberapa variabel yang mempengaruhi proses degradasi elektrokimia seperti potensial, pH, dan waktu akan dipelajari pada tahap ini. Untuk optimasi potensial dilakukan pada interval 0 V hingga 25 V, masing-masing dilakukan selama 15 menit terhadap 50,0 mL larutan indigo biru 10 ppm. Optimasi pH dilakukan pada interval pH 1 hingga pH 8 yang dilakukan terhadap 50,0 mL larutan indigo biru 10 ppm masing-masing selama 15 menit. Untuk optimasi waktu dilakukan pada 50,0 mL larutan indigo biru 25 ppm dengan berbagai variasi waktu pada rentang 0 hingga 60 menit, dengan interval 10 menit. Selain itu proses degradasi juga

diperpanjang hingga 120 menit untuk mempelajari skema pemecahan indigo biru. Kebutuhan energi listrik juga dihitung untuk mengetahui estimasi biaya pengolahan limbah indigo biru pada industri tekstil.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi potensial



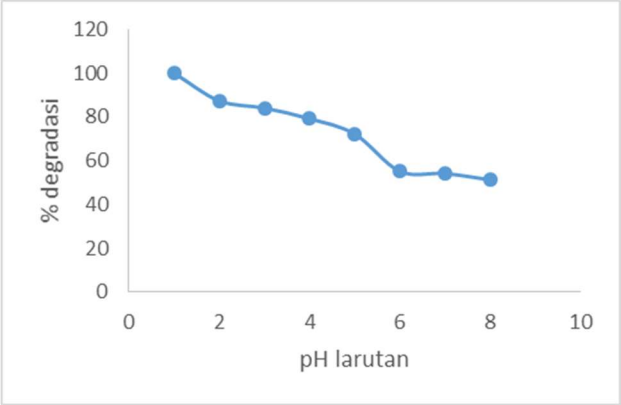
Gambar 3 Kurva hubungan potensial degradasi terhadap persentase degradasi indigo biru 10 ppm dalam larutan elektrolit NaCl 0,1 M selama 15 menit dengan berbagai variasi potensial

Pemilihan potensial berpengaruh pada arus yang dihasilkan. Kurva hubungan antara potensial dengan persentase degradasi indigo biru dapat dilihat pada Gambar 3. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa semakin tinggi potensial degradasi, semakin besar prosen degradasi, keadaan stasioner dicapai saat potensial 8 V hingga 10 V dengan persentase

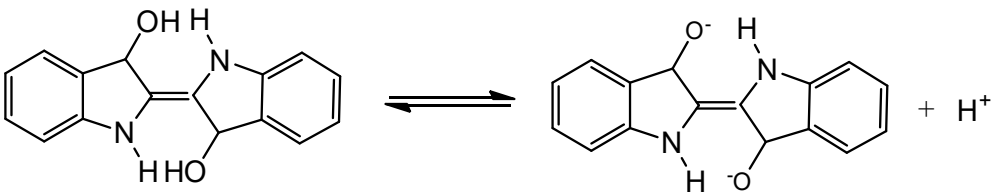
degradasi mencapai 100%. Berkaitan dengan efisiensi kebutuhan listrik, potensial 8 V dipilih sebagai potensial optimum.

Optimasi pH

Kurva hubungan pH larutan dengan persentase degradasi larutan indigo biru dapat dilihat pada Gambar 4. Pada gambar tersebut dapat dilihat bahwa perubahan pH larutan mempengaruhi proses degradasi indigo biru, semakin basa sifat larutan, maka persentase degradasi akan semakin menurun, terbukti saat pH 1 persentase degradasi mencapai 100%, 79,17% pada pH 4, dan angka tersebut terus menurun menjadi 51,24% pada pH 8. Hal ini apat dijelaskan sebagaibeikut. Pada pH asam indigo biru berada dalam bentuk molekul asam yang sukar larut, struktur dalam air kurang stabil sehingga lebih mudah didegradasi (Gambar 5).



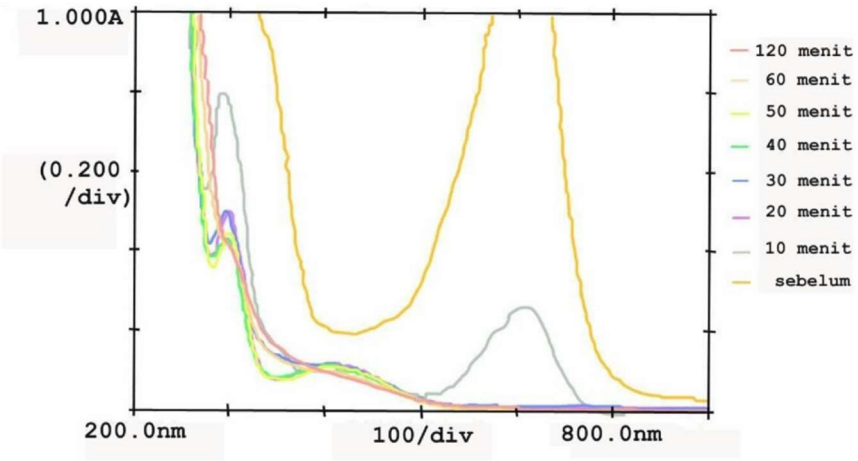
Gambar 4 Kurva hubungan antara nilai pH larutan terhadap persentase degradasi indigo biru 10 ppm pada potensial 8 V selama 15 menit



Gambar 5 Stuktur molekul indigo biru dalam kesetimbangan asam-basa

Optimasi waktu

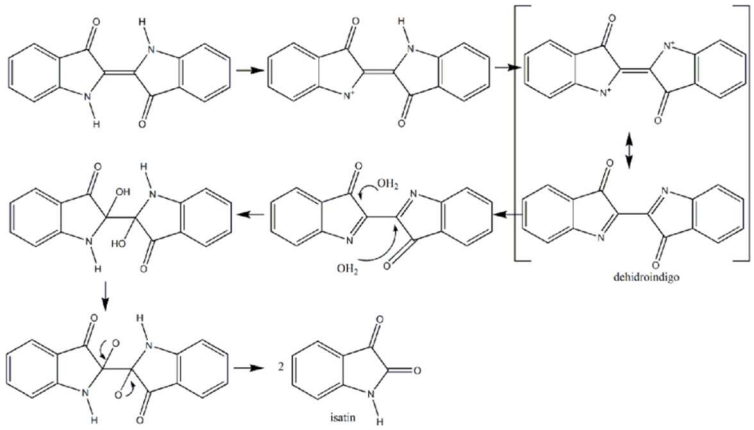
Dari hasil optimasi waktu, diperoleh bahwa warna larutan tepat hilang saat proses degradasi berlangsung selama 20 menit. Proses selanjutnya dilakukan untuk mempelajari spektra serapan senyawa aromatik hasil dari proses degradasi indigo biru. Proses degradasi tidak dilanjutkan lebih dari 120 menit karena elektroda karbon mulai rusak sehingga proses degradasi akan berlangsung tidak maksimal. Spektrum UV-Vis hasil degradasi larutan indigo biru dapat dilihat pada Gambar 6.



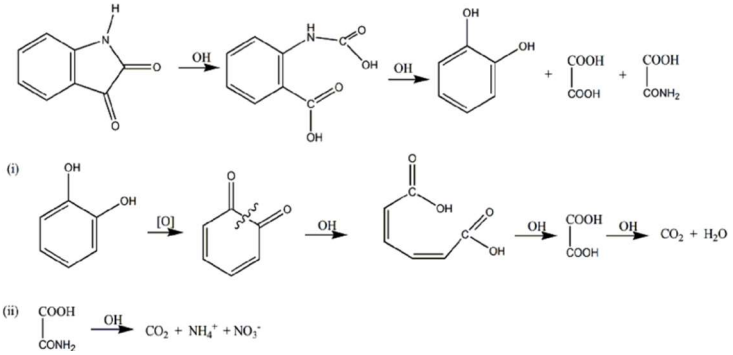
Gambar 6 Spektrum UV-Vis sampel hasil degradasi elektrokimia indigo biru 25 ppm pada berbagai variasi waktu

Gambar 6 menunjukkan bahwa sebelum didegradasi spektrum UV-Vis indigo biru memiliki dua puncak. Puncak pertama yaitu pada 611 nm yang merupakan spektra serapan warna biru dari indigo biru di daerah tampak (*visible*), puncak serapan ini akan semakin menurun dan bergeser menuju panjang gelombang yang lebih rendah seiring dengan bertambahnya waktu proses degradasi, karena intensitas warna biru dalam larutan semakin berkurang, sehingga larutan berangsur menjadi berwarna kuning kemudian tidak berwarna. Spektra kedua terbaca pada daerah sekitar 210-320 nm di daerah ultra violet yang merupakan spektra dari cincin benzena yang terdapat dalam struktur indigo biru. Puncak serapan ini akan terus mengalami pergeseran ke panjang gelombang yang lebih rendah, yang mengindikasikan bahwa cincin benzena akan berubah menjadi produk aromatik yang lebih sederhana, seperti senyawa antara (*intermediate*) berupa isatin, yang puncak serapannya terletak pada panjang gelombang 242 nm [9]. Gambar 7 merupakan skema pemecahan

struktur indigo biru menjadi senyawa antara (*intermediate*) isatin [10]. Isatin dapat terurai lagi menjadi senyawa yang lebih sederhana berupa CO_2, NH_4^+, dan NO_3^- seperti yang terdapat pada Gambar 8 [11].



Gambar 7 Skema pemecahan indigo biru menjadi isatin



Gambar 8 Skema pemecahan isatin menjadi senyawa yang lebih sederhana

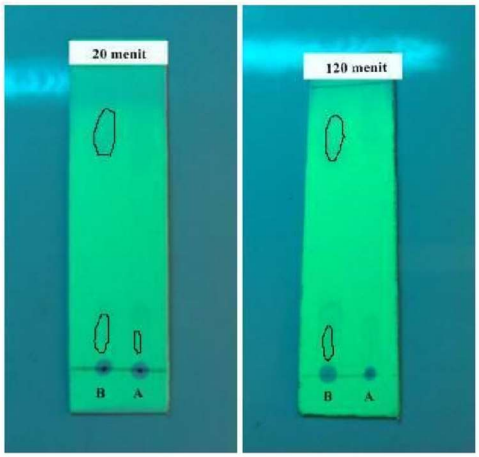
Hasil analisis COD

Hasil analisis COD menunjukkan bahwa terjadi kenaikan nilai COD pada larutan blanko, dan terjadi penurunan nilai COD larutan indigo biru pada saat sebelum dan sesudah didegradasi. Untuk larutan blanko terjadi kenaikan sebesar 36,58%, hal ini dapat terjadi karena walaupun tidak terdapat kandungan zat warna dalam larutan, degradasi larutan NaCl tetap menghasilkan ion OCl^-. Ion OCl^- merupakan salah satu agen pengoksidasi, namun karena tidak ada zat yang didegradasi, ion ini akan cenderung larut dalam air dan menjadi

bahan pencemar untuk lingkungan air. Larutan indigo biru mengalami penurunan nilai COD sebesar 87,60% setelah 20 menit degradasi dan 85,83% setelah 120 menit degradasi.

Penurunan nilai COD ini terjadi karena ion OCl^- yang terbentuk dari degradasi larutan NaCl telah digunakan untuk mendegradasi indigo biru, sehingga kandungan ion OCl^- semakin lama akan semakin berkurang. Sedangkan kenaikan pada larutan setelah didegradasi selama 120 menit dikarenakan rusaknya elektroda karbon aktif, yang menyebabkan karbon dan parafin terakumulasi ke dalam larutan sehingga mempengaruhi nilai COD.

Hasil uji KLT



Gambar 9 Kromatogram lapis tipis zat warna indigo biru 25 ppm sebelum (B) dan sesudah (A) degradasi selama 20 menit dan 120 menit.

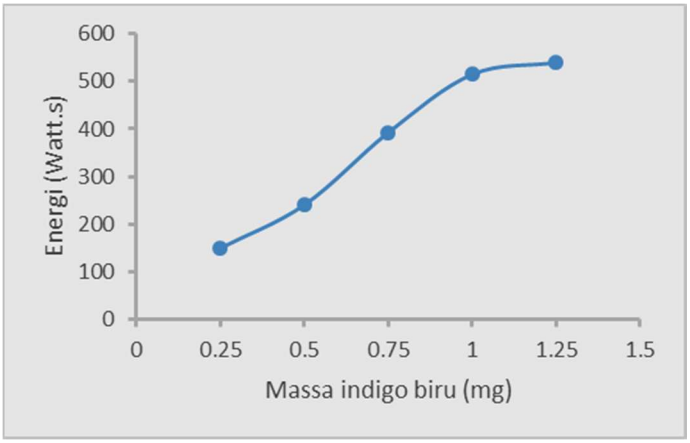
Berdasarkan kromatogram KLT Gambar 9 dapat dilihat bahwa larutan indigo biru sebelum didegradasi menghasilkan dua noda warna ungu yang menyatakan bahwa zat tersebut terdiri atas campuran dua senyawa. Hal ini diperkuat dengan hasil spektrum UV-Vis senyawa indigo biru yang memberikan serapan di daerah 611 nm dan 290 nm. Pada Gambar 6 dapat dilihat bahwa saat dilakukan degradasi selama 20 menit masih terdapat noda yang menandakan bahwa indigo biru belum terdegradasi seluruhnya. Sedangkan setelah dilakukan degradasi selama 120 menit tidak terdapat lagi noda pada plat KLT. Hal ini menunjukkan bahwa indigo biru telah terdegradasi seluruhnya.

Hasil analisis CO_2, ion klorida, dan ion hipoklorit

Analisis CO_2 menunjukkan hasil uji positif, yaitu dengan terbentuknya endapan putih berupa $BaCO_3$. Untuk uji ion klorida dilakukan dengan titrasi argentometri metode volhard, didapatkan bahwa kandungan ion klorida dalam larutan indigo biru yang telah didegradasi selama 120 menit adalah 118 ppm. Hasil uji ion hipoklorit dengan titrasi iodometri menunjukkan bahwa tidak ada kebutuhan $Na_2S_2O_3$ yang dapat dicatat, karena pada titrasi iodometri ini tidak didapatkan perubahan warna sampel saat sampel ditambah dengan KI dan amilum, hal ini menandakan bahwa tidak ada I_2 yang terbentuk pada larutan tersebut, yang berarti bahwa tidak ada lagi ion hipoklorit dalam larutan indigo biru hasil degradasi.

Kebutuhan energi listrik

Perhitungan kebutuhan energi ini dilakukan untuk mengetahui jumlah konsumsi energi listrik yang dibutuhkan pada proses degradasi elektrokimia indigo biru. Kurva hubungan antara konsentrasi indigo biru dengan energi yang dibutuhkan dapat dilihat pada Gambar 10. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi indigo biru, maka energi listrik yang dibutuhkan untuk degradasi semakin besar. Sesuai dengan keputusan PT PLN dalam penetapan penyesuaian tarif tenaga listrik 2016, tarif energi listrik untuk keperluan industri adalah sebesar Rp1.070,42/Kwh. Jika untuk mendegradasi 1 mg indigo biru dibutuhkan biaya sebesar 0,1498 rupiah, maka untuk 1000 mg indigo biru dibutuhkan biaya sebesar Rp 149,8, biaya ini termasuk ekonomis, mengingat bahwa hasil olahan limbah yang diperoleh adalah air jernih yang dapat digunakan kembali dalam proses produksi industri tekstil sehingga dapat menekan biaya.



Gambar 10 Kurva hubungan antara konsentrasi indigo biru dengan energi yang dibutuhkan

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa kondisi optimum untuk degradasi elektrokimia indigo biru menggunakan elektroda karbon aktif adalah pada tegangan 8 V, pH larutan 1, waktu elektrolisis selama 20 menit untuk mendegradasi 50,0 mL larutan indigo biru 25 ppm dengan persentase degradasi sebesar 100%. Nilai COD larutan saat sebelum dan sesudah dilakukan degradasi selama 20 menit mengalami penurunan sebesar 87,60% atau menjadi 67,725 mg/L. Degradasi indigo biru menghasilkan karbondioksida, air, dan sedikit ion klorida.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi melalui Lembaga Penelitian dan Inovasi Universitas Airlangga Tahun Anggaran 2016 atas dukungan pendanaan dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Gong,R., Ding,Y., Mei,L., Yang,C., Liu,H., Sun,Y., 2005, Utilization of Powdered Peanut Huil as Biosorbent for Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solution, *Dyes Pigment, 64, 187–192.*

[2] Dogan,D., Haluk,T., 2012, Electrochemical Treatment of Actual Textile Indigo Dye Effluent, *Journal of Environment Study, 5, 1185-1190.*

[3] Stolz,A., 2000, Basic and Applied Aspects in the Microbial Degradation of Azo Dyes, *Appl.Microbiol.Biotechnol, 56, 69–80.*

[4] Mondal,S., 2008, Methods of Dye Removal from Dye House Effluent, *Journal of Enviromental Engineering, 25(3).*

[5] Kobya,M., O.C.Tan, M.Bayramoglu, 2003, Treatment Of Textile Wastewaters By Electrocoagulation Using Iron And Aluminum Electrodes, *Journal of hazardous Materials, 100, 163–178.*

[6] Albuquerque L.F., A.A.Salgueiro, J.L.de S.Melo, O.Chiavone-Filho, 2013, Coagulation of Indigo Blue Present in Dyeing Wastewater using a Residual Bittern, *Separation and Purification Technology, 104, 246–249.*

[7] Nyanhongo,G.S., Gomes,J., Gubitz,G.M., Zvauya,R., Read,J., Steiner,W., 2002, Decolorization of Textile Dyes by Laccases from a Newly Isolated Strain of Trametes Modesta, *Water Research 36(6), 1449-1456.*

[8] Goyes, Ricardo E.P., Agredo, J.Silva., Gonzales, Ignacio., 2014, Comparative Degradation of Indigo Carmine by Electrochemical Oxidation and Advanced Oxidation Processes, *Electrochimica Acta*.

[9] Ruijuan,Qu, Bingzhe,Xu, Lingjun,M.L., Wang, Z.Wang, 2015, Ozonation of Indigo Enhanced by Carboxylated Carbon Nanotubes: Performance Optimization, Degradation Products, Reaction Mechanism and Toxicity Evaluation, *Water Research, 68, 316- 327.*

[10] Campos,R., A.Kandelbauer, K.H.Robra, A.Cavaco, G.M.Gubitz, 2001, Indigo Degradation with Purified Laccases from Trametes hirsute and Sclerotium rolfsii, *Journal of Biotechnology, 89, 131–139.*

[11] Suparno, 2010, Degradasi Zat Warna Indigosol Dengan Metode Oksidasi Katalitik Menggunakan Zeolit Alam Teraktivasi dan Ozonasi, *Tesis*, FMIPA Universitas Indonesia, Depok.

SNK03-02

PEMANFAATAN PATI BIJI DURIAN SEBAGAI FILLER DALAM PEMBUATAN PLASTIK BIODEGRADABEL DENGAN MATRIKS POLIPROPILENA

DURIAN SEEDS STARCH AS A FILLER FOR MAKING PLASTIC BIODEGRADABLE WITH MATRIX POLYPROPYLENE

Tengku Rachmi Hidayani *, Elda Pelita, Dyah Nirmala
Politeknik ATI Padang, Jalan Bungo Pasang Tabing Padang 25171
Telp (0751) 7055053, Fax (0751) 41152

E-mail: rachmihidayani@yahoo.com

ABSTRAK

Penelitian dilakukan untuk menghasilkan plastik biodegradabel dari pencampuran limbah polipropilena dan pati biji durian dengan menambahkan maleat anhidrida sebagai agen pengikat silang dan benzoil peroksida sebagai inisiator. Plastik polipropilena yang digunakan bersumber dari limbah plastik polirpopilena yang ada dipasaran dikenal sebagai plastik gula. Pati dari biji durian didapatkan dengan metode pengendapan. Pada penelitian ini, dilakukan dengan berbagai variasi bahan yang ditambahkan dengan perbandingan tertentu yaitu berturut-turut limbah Polipropilena, pati dari biji durian, maleat anhidrida dan benzoil peroksida yaitu (94:6:1), (94:6:1:1), (94:6:2:1), (94:6:3:1). Metode pencetakan plastik biodegradabel dilakukan dengan metode kempa tekan. Plastik biodegradabel di karakterisasi dengan analisa sifat mekanik dengan uji tarik dengan acuan standar ASTM D – 1822 type L dan analisa gugus fungsi dengan uji FTIR. Dari hasil penelitian didapatkan kondisi optimum plastik biodegradabel yang dihasilkan pada perbandingan limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida adalah (94:6:1:1) dengan harga kekuatan tarik 9,81 N/m^2 dan kemuluran 0,5625% dan interaksi kimia dari plastik biodegradabel yang dihasilkan dapat dilihat berdasarkan hasil analisa dengan FTIR ditemukan bilangan gelombang yang menunjukan gugus fungsi yang khas untuk menunjukan ikatan antara limbah plastik polipropilena yang digrafting dengan maleat anhidrida dengan bantuan inisiator benzoil peroksida dan pati biji durian.

Kata Kunci : Plastik biodegradabel, Limbah Plastik Polipropilena, Polipropilena, PP-g-MA, Pati.

ABSTRACT

The study was conducted to produce biodegradable plastics from waste mixing polypropylene with a starch of durian seeds by adding maleic anhydride as a crosslinking agent, and benzoyl peroxide as an initiator. Polypropylene plastics used sourced from polypropylene waste in the market known as the plastic sugar . Starch from durian seed obtained by precipitation methode. In this study, biodegradable plastic carried out with a variety of ingredients are added with a certain ratio that is successively waste Polypropylene, starch from durian seeds, maleic anhydride and benzoyl peroxide are (94: 6: 1), (94: 6: 1: 1),(94: 6: 2: 1), (94: 6: 3: 1). Biodegradable plastics in the characterization by the analysis of mechanical properties with tensile strange analysis and analysis of functional groups by FTIR test. From the results, the optimum conditions biodegradable plastics waste generated in comparison Polypropylene, Starch of durian seeds, maleic anhydride, benzoyl peroxide is (94: 6: 1: 1) at a number of tensile strength of 9.81 N/m^2 and elongation 0.5625% and chemical interactions of biodegradable plastics produced can be seen by the results of the analysis by FTIR found wave number that shows the typical functional groups to show the bond between the polypropylene waste grafting with maleic anhydride with the aid of benzoyl peroxide initiator and starch durian seeds.
Keywords: Plastics biodegradable, Polypropylene Waste, Polypropylene, PP-g-MA, Starch

PENDAHULUAN

Plastik biodegradabel adalah suatu material polimer yang berubah menjadi senyawa berat molekul yang lebih rendah dengan sedikitnya satu tahap pada proses degradasinya melalui metabolisme organisme secara alami. Secara umum film plastik biodegradabel diartikan sebagai film yang dapat didaur ulang dan dapat dihancurkan secara alami [1].

Plastik biodegradabel berbahan dasar pati/amilum dapat didegradasi oleh bakteri *pseudomonas* dan *bacillus* yang memutus rantai polimer menjadi monomer-monomernya. Senyawa-senyawa hasil degradasi polimer selain menghasilkan karbon dioksida dan air, juga menghasilkan senyawa organik lain yaitu asam organik dan aldehid yang tidak berbahaya bagi lingkungan. Plastik berbahan dasar pati/amilum aman bagi lingkungan. Sebagai perbandingan, plastik tradisional membutuhkan waktu sekitar 50 tahun agar dapat terdekomposisi alam, sementara plastik biodegradable dapat terdekomposisi 10 hingga 20 kali lebih cepat. Hasil degradasi plastik ini dapat digunakan sebagai makanan hewan ternak atau sebagai pupuk kompos [2].

Limbah plastik polipropilena (PP) dipilih karena merupakan salah satu jenis plastik yang secara luas digunakan karena faktor harganya yang murah dan memiliki sifat spesifik yang berkualitas tinggi, dan besarnya jumlah limbah polipropilena dialam [3].

Pati merupakan polimer alami yang bersifat biodegradabel. Dengan menambahkan pati ke dalam polimer sintesis maka diharapkan plastik yang dihasilkan dapat terdegradasi secara alami. Plastik biodegradabel berbahan dasar pati dapat didegradasi oleh bakteri dengan cara memutus rantai polimer menjadi monomer-monomernya.

Pati dapat diperoleh dengan cara mengekstrak dari bagian beberapa tanaman seperti akar, umbi, batang dan biji-bijian [4]. Penelitian tentang pembuatan plastik biodegradabel telah dilakukan dengan menggunakan pati dari berbagai tumbuhan diantaranya buah pisang dengan hasil maksimum yaitu dengan penambahan pati pisang sebanyak 2 gram dengan degradabilitas 0,007 mg/hari [5]. kulit singkong dengan variasi maksimum 7:3 dengan bahan polimernya dengan penurunan masa 0,09 mg/hari [3].

Penelitian untuk menghasilkan plastik biodegradabel telah dilakukan diantaranya dengan menambahkan pati yang bersumber dari pisang dan sorbitol sebagai pemlastis dengan analisa sifat mekanik yaitu kuat tarik 2,11Mpa, dan nilai modulus elastis 45,78 Mpa pada perbandingan polipropilena, sorbitol dan pati 7:1:2. Namun dalam hal ini, pisang merupakan bahan konsumsi yang memiliki harga yang cukup tinggi sehingga perlu dicari sumber pati lain yang merupakan limbah namun tetap memiliki kualitas pati yang baik [6].

Durian merupakan tanaman buah berupa pohon. Biji durian saat ini belum dapat dimanfaatkan secara luas dan menjadi limbah lingkungan. Setiap 100 gram biji durian mengandung 51 g air, 46.2 g karbohidrat, 2.5 g protein dan 0.2 g
lemak. Kadar karbohidratnya ini lebih tinggi dibanding singkong 34,7% maupun ubi jalar 27,9%. Kandungan karbohidrat yang tinggi ini memungkinkan pemanfaatan biji durian sebagai bahan pengganti sumber karbohidrat yang ada dalam bentuk tepung [7].

Isolasi pati dari biji durian telah dilakukan dengan cara pembuangan kulit ari biji durian yang kemudian dilanjutkan dengan perendaman dengan kapur sirih dan penghancuran menjadi tepung pati dengan persen rendemen 30% [8].

Sebelumnya, telah dilakukan penelitian dengan mencampurkan limbah plastik polipropilena dengan pati dari biji durian, dengan berbagai variasi komposisi massa, dimana diperoleh hasil yang optimum antara limbah plastik polipropilena dengan pati biji durian pada perbandingan 94:6 yang memiliki kekuatan tarik 25,722 N/m^2 dan nilai perpanjangan putus 5,292%. Dari penelitian tersebut dapat dilihat adanya interaksi fisika yang terjadi antara limbah plastik polipropilena dan pati biji durian, namun interaksi kimia tidak terlihat, hal ini mungkin terjadi karena polipropilena memiliki sifat yang sulit berikatan dengan zat lain karena gugus ujungnya tertutup untuk gugus lain yang mengakibatkan diharuskannya melakukan modifikasi terhadap polipropilena agar mendapatkan adanya interaksi kimia yang diharapkan dapat membantu mempercepat proses bidodegradasi [9].

Untuk mengatasi hal tersebut, dilakukan suatu usaha fungsionalisasi dari polipropilena dengan melakukan suatu reaksi grafting dengan suatu monomer tak jenuh seperti contohnya maleat anhidrida (MA), asam akrilat dan berbagai turunannya, dengan menambahan peroksida sebagai suatu bahan inisiator [10] Fungsionalisasi polipropilena dengan maleat anhidrida dengan inisiator benzoil peroksida untuk memotong rantai panjang polipropilena kemudian menggrafting maleat anhidrida kedalam campuran tersebut sehingga dihasilkan polipropilena dengan berat molekul lebih rendah dan tingkat kepolarannya meningkat dengan perbandingan penambahan maleat anhidrida maksimum sebanyak 2% dan inisiator benzoil peroksida sebanyak 1% [4]

Telah dilakukan penelitian interaksi kimia dari pati sagu kelapa sawit dengan polipropilena tergrafting dengan maleat anhidrida, dengan metode ekstraksi pati dengan menggunakan air, dan pencampuran pati dengan bahan plastik berkisar antara 0,5 – 4 % dari berat plastik biodegradabel yang dihasilkan dengan sifat mekanis yang paling maksimum dimana harga *tensile strength* 16,010 N/m^2 dan *Elongation et break* 8,5937%. [3].

Berdasarkan uraian tersebut, peneliti ingin melakukan suatu penelitian pembuatan plastik biodegradabel dengan limbah plastik polipropilena dengan pati dari biji durian dengan penambahan maleat anhidrida dan benzoil peroksida sebagai agen pengikat silang, dan ekstraksi pati dari biji durian dengan menggunakan metode perendaman dengan kapur sirih dan air, serta proses pencetakan plastik biodegradabel dengan metode kempa tekan (hot press). Karakterisasi dari plastik biodegradabel yang dihasilkan dilakukan dengan analisa sifat mekanik dengan uji tarik, analisa kemampuan terurai dengan uji biodegradbel, analisa sifat termal dengan uji DTA, analisa sifat morfologi dengan Uji SEM dan analisa gugus fungsi dengan FTIR.

METODE PENELITIAN

BAHAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut : Limbah Polipropilena dari limbah kantong plastik gula, pelarut xilena, methanol, aseton, benzoil peroksida, maleat anhidrida, biji durian, air kapur, dan aquadest.

PERALATAN

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah : Neraca Analitis dengan merk Mettler Toledo, Labu refluks ukuran 500 mL merk Pyrex, Magnetik Stirer, Alat Pemanas Stirer merk PMC, Pendingin Liebig merk Pyrex, Oven listrik merk Memmert, Alat Cetak Tekan merk Torsee SC-2DE, Alat-alat gelas merk Pyrex, Seperangkat alat uji tarik Type SC-2DE, CAP 2000 kgf, Termometer, Blender merk National, Ayakan 140 mesh merk Tantalum 3N8 Purity, dan seperangkat alat *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) Shimadzu.

PROSEDUR

Penelitian ini bersifat eksperimental laboratorium yang dilakukan dalam beberapa tahapan:

1. Tahap pengambilan pati dari biji durian
2. Tahap penggraftingan maleat anhidrida dengan inisiator benzoil peroksida dengan limbah plastik polipropilena menggunakan metode refluks dengan pelarut xilena dan penambahan pati biji durian
3. Tahap pencetakkan campuran pati biji durian dengan serbuk limbah plastik polipropilena yang telah digrafting dengan maleat anhidrida dengan inisiator benzoil peroksida dengan metode pengepressan (*hot press*)

4. Tahap karakterisasi : Analisa sifat mekanik dengan uji kuat tarik dan analisa gugus fungsi dengan FTIR

Variabel – variabel dalam penelitian ini :

Variabel bebas :

Komposisi dari campuran limbah plastik polipropilena tergrafting maleat anhidrida dengan pati dari biji durian dengan perbandingan dalam 10 g campuran :

1. Limbah Plastik Polipropilena (100)
2. Limbah Polipropilena dan Pati dari biji durian (94:6)
3. Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida (94:6:1)
4. Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:1:1)
5. Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:2:1)
6. Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:3:1)

Variabel Tetap

1. Suhu pada proses pengepressan sampel adalah 165°C
2. Pelarut yang digunakan untuk pembuatan serbuk limbah plastik polipropilena adalah xilena

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Analisa Sifat Mekanik dengan Uji Kekuatan Tarik dan Kemuluran

Analisa kekuatan tarik dan kemuluran dari variasi komposisi pengisi yang berbeda untuk menghasilkan plastik biodegradabel merupakan faktor penting untuk menentukan sifat mekanik plastik biodegradabel yang diinginkan. Hasil dari pengujian didapatkan nilai beban dan defleksi. Harga beban dan defleksi dihitung dengan menggunakan rumus :

Kekuatan Tarik = $\frac{P}{Ao} = \frac{Load}{Ao}$

Ao = tebal x lebar spesimen

Dimana Ao = 0,1 x 6 mm

Ao = 0,6 mm^2

1 kgF = 9,81 N

Kemuluran (ε) = $\frac{Lt-Lo}{Lo}$ x 100%

= $\frac{\Delta L}{Lo}$ x 100%

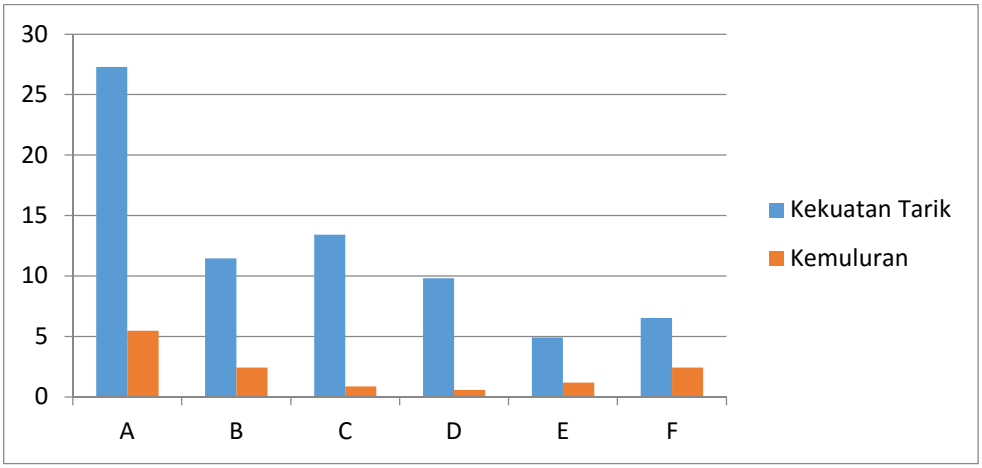
Dimana $\Delta L = stroke$

Lo = 64 mm

sehingga didapatkan nilai kuat tarik dan persentase kemuluran. Dari hasil penelitian ini didapatkan data analisa kekuatan tarik dan kemuluran dari plastik biodegradabel dari pati biji durian dan limbah plastik polipropilena dengan penambahan benzoil peroksida dan maleat anhidrida berbagai variasi komposisi massa adalah sebagai berikut :

Tabel 1. Hasil Perhitungan Kekuatan Tarik dan Kemuluran Plastik Biodegradabel dari Pati Biji Durian dan Limbah Plastik Polipropilena Dengan Penambahan Benzoil Peroksida dan Maleat Anhidrida

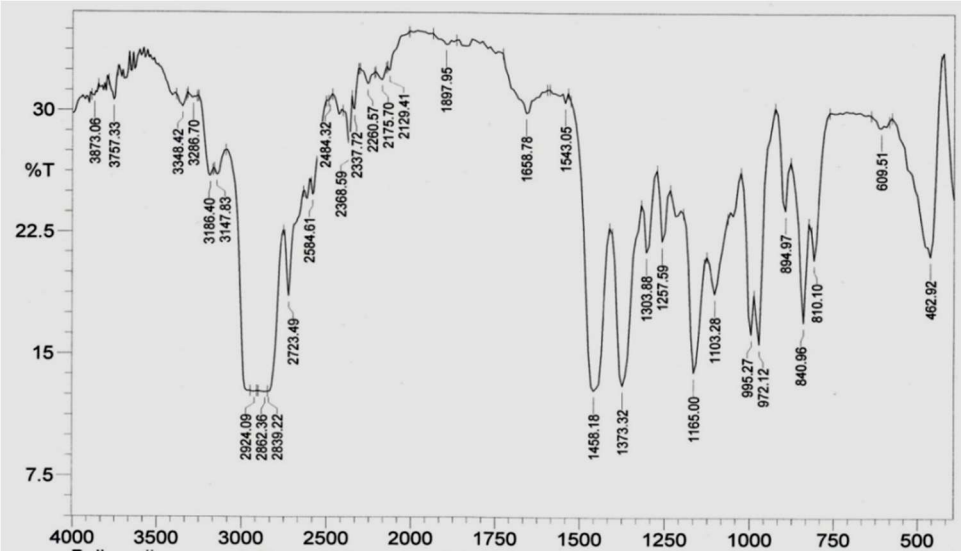
No	Perbandingan (komposisi dan massa) (%)	Beban (kgF)	Defleksi (mm)	Kuat Tarik (σt) (N/m^2)	Kemuluran (%)
1	Limbah Plastik Polipropilena (100) (A)	1,7	3,50	27,2795	5,468
2	Limbah Polipropilena dan Pati dari biji durian (94:6) (B)	0,7	1,55	11,445	2,421
3	Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida (94:6:1) (C)	0,82	0,55	13,407	0.859
4	Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:1:1) (D)	0,6	0,36	9,81	0,5625
5	Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:2:1) (E)	0,3	0,75	4,905	1,171
6	Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:3:1) (F)	0,4	1,25	6,54	2,421



Gambar 1. Grafik Kekuatan Tarik (N/m^2) dan Kemuluran dari Plastik Biodegradabel dari Limbah Plastik Polipropilena, pati biji durian dengan penambahan benzoil peroksida dan maleat anhidrida

Dari data hasil karakterisasi sifat mekanik dengan uji tarik tersebut dapat dilihat nilai kekuatan tarik dari plastik biodegradabel yang dihasilkan yang tertinggi adalah Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida (94:6:1) (C) dengan nilai kekuatan 13,407 N/m^2 dengan nilai kemuluran 0,859%. Namun perlu dipertimbangkan bahwa selain nilai kekuatan tarik yang tinggi, juga diperlukan persentase kemuluran yang rendah sesuai dengan nilai SNI 7188.7 2011 tentang persyaratan komposit biodegradabel yang berbahan baku yang terdiri dari campuran thermoplastik dan *starch* yang harga *elongation et break* berkisar dibawah 5%. Disamping itu juga perlu dipertimbangkan komposisi pengisi bahan plastik biodegradabel yang digunakan dalam hal ini benzoil peroksida. Benzoil peroksida digunakan sebagai inisiator yang memutus rantai panjang polipropilena untuk memudahkan proses grafting dengan maleat anhidrida sehingga dihasilkan plastik biodegradabel yang campurannya homogen dan merata. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa plastik biodegradabel yang dihasilkan yang memiliki karakteristik yang diharapkan adalah plastik biodegradabel dari Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:1:1) (D) dengan nilai kekuatan tarik 9,81 N/m^2 dan kemuluran 0,5625%. Plastik biodegradabel pada komposisi ini memenuhi standard nilai SNI 7188.7 2011 tentang persyaratan komposit biodegradabel yaitu adanya campuran antara bahan alami dan buatan, yang dihubungkan dengan metode grafting, dan nilai kemuluran dibawah 5% yaitu 0,5625%.

2. Analisa Gugus Fungsi dengan Uji FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)



Gambar 2. Hasil Spektrum FTIR Limbah Plastik Polipropilena Sebelum Penambahan Pengisi

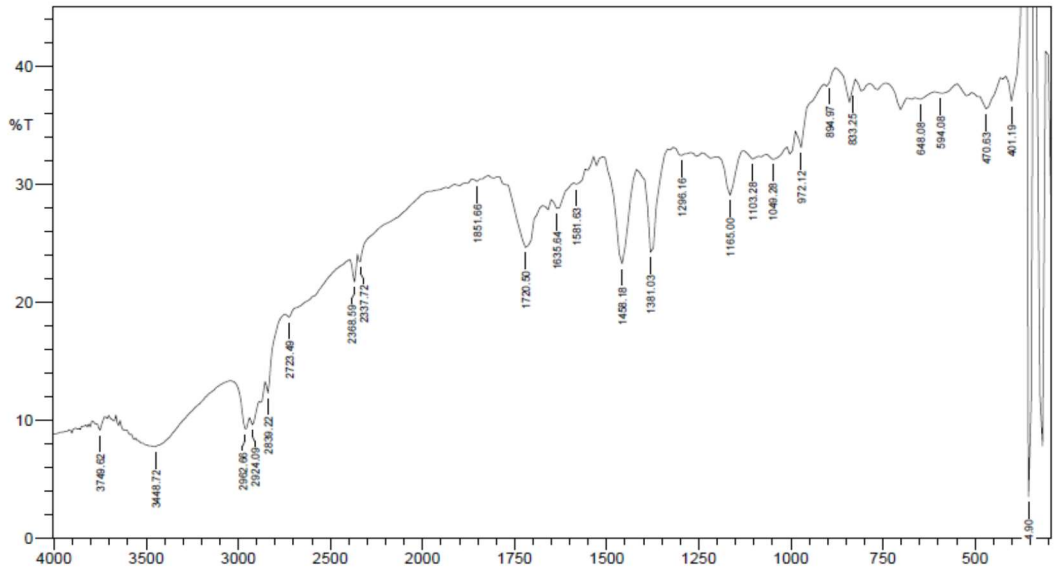
Analisa dengan menggunakan spektrum infra merah ini dilakukan untuk menentukan perubahan gugus fungsi dari limbah plastik polipropilena sebelum penambahan pengisi bahan alam dengan plastik biodegradabel yang dihasilkan. Terjadinya perubahan gugus fungsi yang dialami limbah polipropilena menandakan bahwa terjadinya interaksi kimia antara limbah plastik polipropilena dengan bahan pengisi lainnya. Analisa dengan spektrum infra merah ini dilakukan dengan cara mengamati frekuensi-frekuensi yang khas dari gugus fungsi spektra FTIR masing-masing sampel.

Bilangan gelombang FTIR limbah plastik polipropilena murni dapat dilihat pada tabel 2

Tabel 2. Bilangan Gelombang Limbah Plastik Polipropilena

Sampel	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Gugus Fungsi
Limbah Plastik Polipropilena	2924,09 2862,36 2723,49 1458,18 1165,00	CH_3 bending CH_2 bending C-CH_3 bending C-H bending -CH_2-CH_2- , CH_3 , CH_2

Bilangan gelombang 2924,09 cm^{-1} merupakan uluran C-H dari gugus CH_3 poliporpilena dan bilangan gelombang 1165,00 cm^{-1} merupakan pita serapan gugus -CH_2-CH_2- pada daerah sidik jari yang khas untuk polipropilena (Yunus,2011).



Gambar 3. Hasil Spektrum FTIR plastik biodegradabel dengan perbandingan Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:1:1)

Bilangan gelombang FTIR plastik biodegradabel, dapat dilihat pada tabel 3

Tabel 3. Bilangan gelombang FTIR plastik biodegradabel dengan perbandingan Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:1:1)

Sampel	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Gugus Fungsi
Limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:1:1)	3448,72	O-H stretching
	2839,22	CH_2 bending
	2723,49	C-CH_3 bending
	1635,64	C=C stretching
	1165,00	C-O bending
	1458,18	CH_3-CH_2 stretching
		CH_3 bending
	1381,03	C-C bending
	849,97	C-O stretching
	1296,16	C=O stretching
	1851,66	

Dapat dilihat pada bilangan gelombang yang menunjukan gugus fungsi yang khas pada plastik biodegradabel yaitu bilangan gelombang 1165,00 cm^{-1} yang menunjukan gugus fungsi C-O bending yang khas untuk menunjukan ikatan antara limbah plastik polipropilena tergrafting maleat anhidrida dan pati yang didukung dengan bilangan gelombang 1635,64 cm^{-1} yang menunjukan gugus fungsi C=C pada maleat anhidrida dan polipropilena yang terikat silang. Serta beberapa gugus yang khas seperti pada limbah plastik polipropilena sebelum

ditambahkan bahan pengisi, dan bilangan gelombang 3448,72 yang menunjukkan gugus fungsi O-H stretching yang khas untuk menunjukkan pati.

KESIMPULAN

Kondisi oprimum plastik biodegradabel yang dihasilkan pada perbandingan limbah Polipropilena, Pati dari biji durian, maleat anhidrida, benzoil peroksida (94:6:1:1). Hal tersebut dapat disimpulkan berdasarkan hasil beberapa uji yang telah dilakukan yaitu uji sifat mekanik dengan uji tarik dimana diperoleh hasil harga kekuatan tarik 9,81 N/m^2 dan kemuluran 0,5625%. Hal tersebut didukung pula dengan interaksi kimia dari plastik biodegradabel yang dihasilkan dapat dilihat berdasarkan hasil analisa dengan FTIR ditemukan bilangan gelombang 1165,00 cm^{-1} yang menunjukan gugus fungsi C-O bending yang khas untuk menunjukan ikatan antara limbah plastik polipropilena yang digrafting dengan maleat anhidrida dengan bantuan inisiator benzoil peroksida dan pati biji durian yang didukung dengan bilangan gelombang 1635,64 cm^{-1} yang menunjukan gugus fungsi C=C pada maleat anhidrida dan polipropilena yang terikat silang dan bilangan gelombang 3448,72 yang menunjukkan gugus fungsi O-H stretching yang khas untuk menunjukkan pati.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Kaplan, D., Mayer, J.M., Ball, D., McMassie, J., Allen, A.L., dan Stenhouse, P.2004. *Fundamnetal of Biodegradable Polymer*. In Ching, C., D.L.

[2] Yuniarti. 2010. Inventarisasi dan Karakterisasi Morfologis Tanaman Durian (Durio zibethinus Murr) di Kabupaten Tanah Datar. Jurnal Plasma Nutfah : 1 – 6

[3] Latief , R. (2011).Teknologi Kemasan Plastik Biodegradabel . Makalah Falsafah Sains (PPs) Program Pascasarjana/S_3 IPB : Bandung

[4] Mariana.2007. *Beberapa jenis Plastik yang terbuat dari plastik daur ulang*.Workshop on Food

[5] Hidayani,T.R.2010.*Pembuatan Komposit Biodegradabel dari Alpha Selulosa Ampas Tebu Bz 132 dan Polipropilena Tergrafting Maleat Anhidrida dan Divinil Benzena Sebagai Agen Pengikat Silang*. USU, Medan, Indonesia

[6] Ningsih, E.S, 2012. Modifikasi Polipropilena Sebagai Polimer Komposit Biodegradabel Dengan Bahan Pengisi Pati Pisang dan Sorbitol Sebagai Plastisizer. Jurnal Fisika Unand Vol.1 No.1

[7] Djaeni, M dan Prasetyaningrum, A. 2010. Kelayakan Biji Durian sebagai Bahan Pangan Alternatif. RIPTEK, 4 : 37-45

[8] Ummah, N.A., 2013.*Uji Ketahanan Biodegradable Plastic Berbasis Tepung Biji Durian (Durio Ziberhinus Murr) Terhadap Air dan Pengukuran Densitasnya*, Skripsi, Universitas Negeri Semarang.

[9] Nirmala,Dyah, *dkk.* 2014. *Interaksi Fisika Plastik Biodegradabel dari Limbah Polipropilena dengan Bahan Pengisi Pati Biji Durian.* Laporan Penelitian ATIP. Padang

[10] Matondang, T.D.S, 2013. Interaksi Kimia Dari Pati Sagu Kelapa Sawit Sebagai Pengisi Pada Poliprpopilena Tergrafting Anhidrida Maleat Dalam Pembuatan Bahan Plastik Kemasan Terbiodegradasikan. Jurnal Natur Indonesia.

SNK03-03
PENENTUAN KADAR VITAMIN C PADA BERBAGAI MACAM BUAH SEGAR DAN OLAHANNYA

Emas Agus Prastyo Wibowo[1]*

[1]*Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang, Sekaran Gunungpati Semarang, 50229*

email: emasagus@ymail.com

ABSTRAK

Vitamin adalah suatu senyawa organik yang terdapat di dalam makanan dalam jumlah sedikit dan dibutuhkan jumlah yang besar untuk fungsi metabolisme yang normal. Asam askorbat adalah vitamin yang dapat larut dalam air dan sangat penting untuk biosintesis kolagen, karnitin, dan berbagai neurotransmitter. Pada penelitian ini dilakukan analisa kadar vitamin C didalam berbagai sampel buah segar dan olahannya. Analisis kualitatif dilakukan dengan pereaksi yodium dengan titrannya yaitu amilum. Analisis kadar vitamin C menggunakan metode titrasi iodometri. Hasil percobaaan menunjukkan bahwa antara sampel buah segar Melon, Buah Naga, Jambu Biji Merah, Nanas, Stawberri, Mangga, dan Jeruk yang mempunyai kadar vitamin C tertinggi adalah pada buah Stawberri diperoleh sebanyak 0,1848 %, serta pada buah olahan kadar vitamin C tertinggi yaitu pada buah melon diperoleh sebanyak 0,1012 %.

Kata Kunci: Vitamin, Vitamin C, buah-buahan, Yodium,Titrasi Iodometri.

ABSTRACT

Vitamin is an organic compound found in food in small amounts and it takes a large amount for normal metabolic function. Ascorbic acid is a vitamin that is soluble in water and is essential for the biosynthesis of collagen, carnitine, and various neurotransmitters. In this study analyzed levels of vitamin C in a wide range of fresh and processed fruit samples. Qualitative analysis was performed with iodine reagent with titrannya namely starch. Analysis of the levels of vitamin C using iodometric titration method. The results showed that among a sample experiment is fresh fruit Melon, Dragon Fruit, Red Guava, Pineapple, Stawberri, Mango, and Orange who have the highest levels of vitamin C in fruit Stawberri is obtained by 0.1848%, as well as in processed fruit vitamin C content highs namely the melon obtained by 0.1012%.

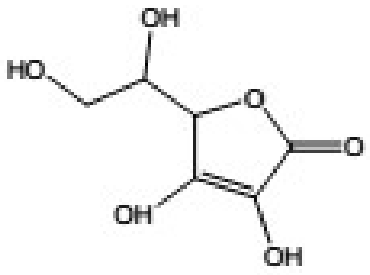
Keywods: Vitamins, Vitamin C, fruits, iodine, iodometry titration.

PENDAHULUAN

Vitamin adalah suatu senyawa organik yang terdapat di dalam makanan dalam jumlah sedikit dan dibutuhkan jumlah yang besar untuk fungsi metabolisme yang normal. Vitamin dapat larut di dalam air dan lemak. Vitamin yang larut dalam lemak adalah Vitamin A, D, E, dan K dan yang larut di dalam air adalah vitamin B dan C (Sullivan, 2002).

Asam askorbat atau vitamin C memiliki nama sistematis IUPAC (5R)-[(1S)-1,2-dihidroksetil]-3,4-dihidroksifuran-2(5H)-on. Rumus kimia vitamin C adalah $C_6H_8O_6$ dengan berat molekul 176 gram/mol. Zat ini berwujud kristal putih kekuningan dengan kelarutan yang tinggi dalam air. Nama askorbat berasal dari kata a- yang berarti tanpa dan scorbotus yang merupakan suatu penyakit akibat devisiensi vitamin C. Elusidasi struktur

asam askorbat pertama kali dilakukan oleh Walter Haworth pada 1920. Pada saat penemuannya senyawa ini dikenal dengan nama asam heksuronat oleh beberapa peneliti. (Stonehaven, 2008)



Gambar 1. Struktur asam askorbat

Asam askorbat adalah vitamin yang dapat larut dalam air dan sangat penting untuk biosintesis kolagen, karnitin, dan berbagai neurotransmitter. Kebanyakan tumbuh-tumbuhan dan hewan dapat mensintesis asam askorbat untuk kebutuhannya sendiri. Akan tetapi manusia dan golongan primata lainnya tidak dapat mensintesa asam askorbat disebabkan karena tidak memiliki enzim gulunolactone oxidase, begitu juga dengan marmut dan kelelawar pemakan buah. Oleh sebab itu asam askorbat harus disuplai dari luar tubuh terutama dari buah, sayuran, atau tablet suplemen Vitamin C. Banyak keuntungan di bidang kesehatan yang didapat dari fungsi askorbat, seperti fungsinya sebagai antioksidan, anti atherogenik, immunomodulator dan mencegah flu . Akan tetapi untuk dapat berfungsi dengan baik sebagai antioksidan, maka kadar asam askorbat ini harus terjaga agar tetap dalam kadar yang relative tinggi di dalam tubuh (Naidu KA, 2003).

Secara garis besar, vitamin dapat dikelompokkan menjadi 2 kelompok besar, yaitu vitamin yang larut dalam air, yaitu vitamin B dan C. Sedangkan vitamin lainnya, yaitu vitamin A, D, E dan K bersifat larut dalam lemak. Vitamin yang larut dalam lemak akan disimpan dalam jaringan adiposa (lemak) dan di dalam hati. Vitamin ini kemudian akan dikeluarkan dan diedarkan ke seluruh tubuh saat dibutuhkan. Berbeda dengan vitamin yang larut dalam lemak, jenis vitamin larut dalam air hanya dapat disimpan dalam jumlah sedikit dan biasanya akan segera hilang bersama aliran makanan. Oleh karena hal inilah, tubuh membutuhkan asupan vitamin larut air secara terus –menerus (Godam, 2006).

Vitamin C adalah Kristal putih yang mudah larut dalam air. Vitamin C yang disebut juga sebagai asam askorbik merupakan vitamin yang larut dalam air. Dalam keadaan kering vitamin C cukup stabil, tetapi dalam keadaan larut,vitamin C mudah rusak karena

bersentuhan dengan udara (oksidasi) terutama apabila terkena panas. Vitamin C tidak stabil dalam larutan alkali, tetapi cukup stabil dalam larutan asam (Naidu KA, 2003).

Dalam larutan air, vitamin C mudah dioksidasi terutama apabila dipanaskan. Oksidasi dipercepat apabila ada tembaga atau suasana alkalis. Kehilangan vitamin C sering terjadi pada pengolahan, pengeringan dan cahaya. (Dewoto HR. 2007). Oleh karena itu analisis kadar vitamin diperlukan. Penentuan vitamin C dapat dikerjakan dengan titrasi iodimetri. Titrasi Iodimetri merupakan titrasi secara langsung dimana titrasi ini memiliki oksidator yang sangat kuat. Titrasi iodimetri biasanya digunakan untuk menetapkan kadar, asam askorbat, natrium askorbat, metampiron (antalgin), natrium tiosulfat dan sediaan injeksi. Salah satunya ialah pada penetapan kadar vitamin C, iodium dapat dilakukan dengan mereduksi menjadi iodida. Kemudian iodium akan mengoksidasi suatu senyawa-senyawa yang memiliki potensial kemungkinan lebih kecil dari iodium. Misalnya pada vitamin C yang memiliki potensial oksidasi yang kecil dari iodium dengan ini mampu menetapkan kadar vitamin C dengan metode titrasi iodimetri (Harjadi,1990).

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah beberapa sampel buah segar seperti mangga, jeruk, strawberry, buah naga, nanas, dan jambu biji merah serta olahan buah tersebut berupa juice dan agar-agar dari sari buah nanas. Bahan lain yaitu indikator amilum 1%, reagen yodium, dan aguadest untuk pengenceran buah yang akan dianalisis kadar vitamin C nya.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah kertas saring, labu takar, pipet volume, klem, statif, buret, pipet tetes, dan erlenmeyer.

Prosedur

Cara analisis kadar vitamin C dapat dilakukan dengan titrasi yodium, dengan langkah kerja sebagai berikut :

<u>Penentuan kadar vitamin C (titrasi yodium) sampel buah segar</u>

a. Disiapkan buah segar, dikupas, dan dicuci
b. Dipotong kecil-kecil dan dimasukkan dalam lumpang alu serta dihaluskan sehingga diperoleh slury buah segar tersebut
c. Diambil 10 mL slury buah segar dan diencerkan menggunakan aqudest dalam labu takar 100 mL
d. Disaring larutan dengan kertas saring untuk diperoleh filtratnya

e. Diambil 10 mL filtrat, dimasukkan dalam erlenmeyer
f. Diambil indikator amilaum 1% sebanyak 2mL
g. Dititrasi dengan larutan standar yodium 0,01 N

Penentuan kadar vitamin C (titrasi yodium) sampel buah olahan yaitu juice

a. Diambil 10 mL sampel olahan buah segar (juice) dan diencerkan menggunakan aqudest dalam labu takar 100 mL
b. Disaring larutan dengan kertas saring untuk diperoleh filtratnya
c. Diambil 10 mL filtrat dan dimasukkan dalam erlenmeyer
d. Dimasukkan indikator amilaum 1% sebanyak 2mL
e. Dititrasi dengan larutan standar yodium 0,01 N.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Tabel 1. Titrasi yodium

Sampel	Titrasi ke 1	Titrasi ke 2	Volume rata-rata
Mangga segar	0,6 ml	0,5 ml	0,55 ml
Mangga olahan	0,2 ml	0,2 ml	0,2 ml

Tabel 2. Kadar vitamin C dalam ppm atau mg/L

Buah	Kadar vit. C buah segar	Kadar vit. C buah Olahan
Melon	1012	1012
Buah Naga	440	176
Jambu Biji Merah	924	660
Nanas	330	660
Strawberry	1848	704
Mangga	484	176
Jeruk	484	176

Tabel 3. Kadar vitamin C dalam %

Buah	Kadar vit. C buah segar	Kadar vit. C buah Olahan
Melon	0,1012	0,1012

Buah Naga	0,0440	0,0176
Jambu Biji Merah	0,0924	0,0660
Nanas	0,0330	0,0660
Strawberry	0,1848	0,0704

Berdasarkan tabel diatas dapat diketahui kadar vitamin C pada buah segar dan buah yang sudah diolah mengalami perubahan. Perubahan kadar vitamin C tersebut karena adanya proses pengolahan dan juga penambahan zat lain yang dapat merusak struktur dari vitamin C tersebut. Dalam larutan air, vitamin C mudah dioksidasi terutama apabila dipanaskan. Oksidasi dipercepat apabila ada tembaga atau suasana alkalis. Kehilangan vitamin C sering terjadi pada pengolahan, pengeringan dan cahaya. (Dewoto HR. 2007). Berdasarkan tabel diatas dapat diketahui bahwa sampel buah yang memiliki kadar vitamin C tertinggi pada buah melon yaitu sebesar 0,1012% dan yang memiliki kadar vitamin C terendah pada buah naga yaitu sebesar 0,0176%.

Pada penentuan kadar vitamin C, hasil dari percobaan yang telah dilakukan menunjukan sampel buah segar memiliki kadar vitamin C yang lebih tinggi dari sampel olahannya. Tapi pada percobaan yang dilakukan kelompok 4 yaitu menggunakan sampel buah nanas kadar vitamin C pada buah olahannya lebih tinngi dari buah segar. Kemungkinan hal ini disebabkan karena pada saat titrasi terjadi kesalahan, yaitu warna ketika TAT terlalu pekat yang merupakan terjadi kelebihan titran(amilum).

Untuk mengetahui kadar vitamin C metode titrasi redoks yang digunakan adalah titrasi langsung yang menggunakan iodium. Iodium akan mengoksidasi senyawa- senyawa yang mempunyai potensial reduksi yang lebih kecil dibanding iodium. Vitamin C mempunyai potensial reduksi yang lebih kecil daripada iodium sehingga dapat dilakukan titrasi langsung dengan iodium. Pendeteksian titik akhir pada titrasi iodimetri ini adalah dilakukan dengan menggunakan indikator amilum yang akan memberikan warna biru pada saat tercapainya titik akhir (Gandjar *et al*., 2007).

KESIMPULAN

Pada analisis kadar vitamin C pada sampel buah segar dan olahannya (juice) dapat disimpulkan bahwa :

1. Pengolahan bahan makanan yang mengandung vitamin C seperti buah- buahan tidak dianjurkan untuk mencuci buah setelah diiris karena dapat mengurangi kandungan vitamin C pada buah tersebut, dan juga tidak dianjurkan untuk memasak

buah atau makanan yang mengandung vitamin C dengan tingkat kematangan yang tinggi.

2. Cara menganalisis kadar vitamin C dalam bahan makanan dapat dilakukan dengan metode analisis titrasi yodium, dimana banyaknya yodium yang dibutuhkan untuk menitrasi sampel dapat menentukan kadar vitamin C yang ada dalam sampel.

DAFTAR PUSTAKA

[1]. Dewoto HR. 2007. Vitamin and Mineral. Dalam Farmakologi dan Terapi edisi kelima. Departemen Farmakologi dan Terapeutik Fakultas Kedokteran Universitas Indonesia. Percetakan Gaya Baru, Jakarta.p.769-792

[2]. Gandjar, Ibnu G. dan Abdul Rohman, 2007, *Kimia Farmasi Analisis*. Yogyakarta: Pustaka Pelajar,

Godam. 2006. Pengertian dan Definisi Vitamin. Diakses tanggal 22 November 2015

Harjadi, W. 1990. Ilmu Kimia Analitik Dasar. Jakarta : PT Gramedia Pustaka Utama

Naidu KA. 2003. Vitamin C in Human helath and disease is still mistery ? An Overview. J Nutr 2:7

[3]. Stonehaven. 2008. Vitamin C : A powerful weapon in the prevention of degenerative disease. http://www.preventive-health-guide.com/vitamin- c.html

[4]. Sullivan k.2002. Vitamins and Minerals : A Practical Approach to a Health Diet

a. and Safe Supplementation. Harper Collins

SNK03-04

ELEKTRODA PASTA KARBON NANOPORI TERMODIFIKASI *MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER* SEBAGAI SENSOR POTENSIOMETRIK KREATININ

NANOPOROUS CARBON PASTE ELECTRODE MODIFIED MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER AS A POTENTIOMETRIC SENSOR OF CREATININE

Miratul Khasanah*, Wendy Ayu Palupi, Muji Harsini

Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga,
Kampus C, Jl. Mulyorejo, Surabaya 60115

**Email: miratulkhasanah@gmail.com*

ABSTRAK

Konsentrasi kreatinin di dalam tubuh seringkali dikaitkan dengan fungsi ginjal, sehingga diperlukan monitoring terhadap kadar kreatinin dalam tubuh. Metode yang umum digunakan dalam bidang kesehatan untuk mengukur kadar kreatinin adalah metode Jaffe. Analisis kreatinin dengan metode ini memerlukan jumlah sampel yang banyak dan pereaksi kimia/enzim yang mahal. Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan elektroda berbasis karbon nanopori/molecularly imprinted polymer (MIP) sebagai sensor potensiometrik kreatinin. MIP dibuat dengan cara mereaksikan asam metakrilat, kreatinin, etilen dimetakrilat dengan perbandingan mol 1:1:3 menggunakan benzoil peroksida sebagai inisiator pada suhu 60°C. Kreatinin selanjutnya diekstraksi dari jaringan polimer menggunakan air panas. Elektroda pasta karbon nanopori-MIP dibuat dari campuran karbon nanopori, MIP dan parafin dengan perbandingaan massa 45:20:35. Analisis kreatinin dilakukan pada pH larutan 7. Hasil penelitian menunjukkan waktu respon elektroda sebesar 180 detik, faktor Nernst 53,92 mV/dekade, jangkauan pengukuran 10^{-6}-10^{-3} M dan batas deteksi sebesar 1,71 x 10^{-5} M. Akurasi metode untuk pengukuran konsentrasi 10^{-3} M-10^{-6} M berkisar antara 79,96-115,12%, sedangkan koefisien variasi untuk konsentrasi tersebut adalah 0,38-8,22%. Keberadaan urea dalam larutan sampel tidak mengganggu kinerja elektroda pasta karbon nanopori/MIP pada analisis kreatinin.

Kata kunci *: kreatinin, molecularly imprinted polymer, potensiometri, karbon nanopori*

ABSTRACT

Creatinine is one of the compounds associated with the renal function, so that the monitoring and early detection of the creatinine levels in the body is required. The commonly used method in the medical field to measure creatinine levels is Jaffe method by spectrophotometry. However, analysis of creatinine using this method requires a large sample number and costly chemical reagents. The aim of this research was to develop sensor based on nanoporous carbon/molecularly imprinted polymer (MIP) on creatinine analysis by potentiometry. MIP was synthesized by mixing methacrylic acid, creatinine and ethylene dimethacrylate with molar ratio of 1:1:3 also by adding benzoyl peroxide as an initiator at 60°C. Creatinine was then extracted by using hot water. Sensor was manufactured by mixing nanoporous carbon, MIP and paraffin with a ratio of 45:20:35 by mass. The measurement has been done at pH of 7 during 180 s. The research result showed the Nernst factor of 53.92 mV/decade, the measurement range of 10^{-6}-10^{-3} M and the detection limit of 1.71 x 10^{-5} M. The accuracy of measurement for the creatinine of 10^{-3} M-10^{-6} M was 79.96-115.12%, while the coefficient of variation of 0.38-8.22%. Urea not interfere the performance of the nanoporous carbon/MIP electrode on the creatinine analysis.

Keywords : *creatinine, molecularly imprinted polymer, potentiometry, nanoporous carbon*

PENDAHULUAN

Kreatinin merupakan produk sisa dari perubahan kreatin fosfat yang terjadi di otot melalui filtrasi glomerulus. Kadar kreatinin dalam darah digunakan sebagai indikator khusus dan lebih sensitif terhadap adanya penyakit ginjal dibandingkan kadar nitrogen urea darah (BUN). Konsentrasi normal kreatinin dalam darah pada umumnya sekitar 0,6-1,2 mg/dL. Kadar kreatinin yang rendah dalam serum dapat mengindikasikan status nutrisi yang rendah, sedangkan kadar kreatinin yang tinggi dapat menyebabkan glomerulonefritis, nefropati diabetik, pielonefritis, eklampsia, gagal ginjal akut bahkan dapat menyebabkan kematian [1].

Metode yang digunakan untuk penentuan kadar kreatinin dalam bidang kesehatan adalah metode Jaffe dan metode enzimatis. Prinsip dasar dari metode Jaffe adalah mereaksikan kreatinin dengan larutan pikrat dalam suasana alkali sehingga membentuk larutan yang berwarna jingga. Metode ini memiliki selektivitas yang rendah dan kurang spesifik akibat ikut terukurnya kadar kromogen-kromogen lain seperti asam askorbat, glukosa, keton, asetoasetat, sefalosporin dan obat-obatan [2]. Analisis kreatinin dengan metode enzimatis didasarkan pada degradasi enzimatik kreatinin dan produknya oleh *creatininase, creatinase* dan *sarcosine oksidase*. Hampir tidak ditemukan interferensi yang disebabkan oleh matriks lain dalam sampel pada analisis kreatinin dengan metode ini. Akan tetapi, analisis kreatinin dengan metode ini membutuhkan waktu yang relatif lama dan melibatkan enzim yang harganya mahal [3]. Elektroda *hanging mercury drop* (HMD) termodifikasi *molecularly imprinted polymer* (MIP) sebagai sensor voltammetrik kreatinin telah dikembangkan sebelumnya. Sensor tersebut memiliki selektivitas yang tinggi dalam matriks NaCl, urea, kreatin, tirosin, histidin dan sitosin [4].

Pada penelitian ini dikembangkan teknik MIP pada pembuatan sensor untuk analisis kreatinin secara potensiometri melalui modifikasi elektroda pasta karbon nanopori. Pemilihan karbon nanopori ini dikarenakan sifatnya yang inert dan konduktivitasnya yang tinggi [5]. Teknik MIP banyak digunakan dalam berbagai aplikasi, khususnya sebagai sensor kimia karena memiliki kemampuan untuk mengenali molekul secara spesifik, bahkan berpotensi mengenali senyawa kiral. Peneliti sebelumnya telah mengembangkan elektroda berbasis karbon nanopori/MIP untuk analisis melamin dalam susu [6].

Pada penelitian ini, MIP disintesis dari monomer asam metakrilat (MAA), *crosslinker* etilen dimetakrilat (EDMA) dan inisiator benzoil peroksida. Parameter yang dipelajari adalah komposisi elektroda dan pH optimum larutan. Elektroda dibuat dengan komposisi campuran karbon nanopori, MIP dan parafin padat yang bervariasi. Selanjutnya dilakukan uji kinerja elektroda pasta karbon nanopori/MIP meliputi waktu respon elektroda, faktor Nernst, jangkauan pengukuran, batas deteksi, akurasi, dan presisi. Selektivitas elektroda dipelajari melalui pengaruh penambahan larutan urea pada analisis kreatinin.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kreatinin, asam metakrilat, kloroform, etilen dimetakrilat, benzoil peroksida, etanol, asam asetat, natrium asetat, natrium hidrogenfosfat, natrium dihidrogenfosfat, urea, kawat Ag, karbon nanopori, parafin padat dan akuades. Semua bahan kimia yang digunakan memiliki derajat kemurnian pro analisis.

Peralatan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah potensiometer *Cyberscan* 510, pH-meter Metrohm tipe 744, *hotplate magnetic stirrer*, ayakan *Retsch* 140 mesh, neraca analitik *Kern* 870, elektroda Ag/AgCl, tip mikropipet, mortar porselin, dan peralatan gelas.

Prosedur

Pembuatan molecularly imprinted polymer (MIP) dan polimer kontrol

MIP dibuat dengan cara mencampurkan 0,8 mmol asam metakrilat dalam 5 mL kloroform dan 0,8 mmol kreatinin dalam 2 mL etanol dalam gelas beker, kemudian ditambahkan 3 mL kloroform. Dalam wadah yang berbeda disiapkan pula 2,4 mmol etilen dimetakrilat (EDMA) dan 1 mmol benzoil peroksida yang telah dilarutkan dalam 1 ml kloroform. Campuran EDMA dan benzoil peroksida ditambahkan ke dalam campuran asam metakrilat dan kreatinin, kemudian dipanaskan pada temperatur 60°C selama kurang lebih 2 jam tanpa pengadukan. Padatan yang terbentuk dikeringkan di udara terbuka, ditumbuk dan diayak dengan ukuran 140 mesh. Selanjutnya kreatinin diekstraksi dengan air panas (70°C) dengan bantuan sentrifugasi. Polimer yang telah diekstraksi kreatininnya inilah yang disebut MIP yang selanjutnya digunakan untuk pembuatan elektroda. Polimer kontrol disintesis dengan cara yang sama namun tanpa penambahan kreatinin.

Pembuatan elektroda pasta karbon nanopori/MIP

Elektroda dibuat dengan menyiapkan badan elektroda terlebih dahulu yaitu dengan mengisi ¾ bagian tip mikropipet 1 mL dengan parafin padat yang di dalamnya telah dipasang kawat Ag. Selanjutnya ruang kosong dalam tip mikropipet tersebut diisi dengan pasta yang terbuat dari campuran karbon nanopori, parafin padat dan MIP dengan perbandingan massa bervariasi. Selanjutnya permukaan elektroda digosokkan pada kertas HVS hingga rata dan halus.

Penentuan pH optimum larutan

Optimasi pH larutan dilakukan menggunakan larutan kreatinin 10^{-3} M dengan pH bervariasi yaitu pH 3, 4, 5, 6, 7 dan 8 melalui penambahan buffer asetat/buffer fosfat. Selanjutnya larutan ini dianalisis menggunakan elektroda kerja pasta karbon nanopori/MIP dengan elektroda pembanding Ag/AgCl.

Pengukuran larutan standar dan penentuan kinerja elektroda

Kurva standar dibuat dari data hasil pengukuran potensial elektroda yang dicelupkan ke dalam larutan kreatinin konsentrasi 10^{-1} M sampai 10^{-8} M dengan pH optimum. Kemudian dibuat kurva hubungan antara potensial dan log konsentrasi kreatinin. Data tersebut juga digunakan untuk mempelajari kinerja elektroda meliputi jangkauan pengukuran, faktor Nernst, batas deteksi, presisi, akurasi, dan waktu respon.

Rentang konsentrasi larutan standar kreatinin yang masih memberikan kurva berupa garis lurus dan masih memenuhi persamaan Nernst merupakan jangkauan pengukuran. Garis lurus dalam kurva tersebut merupakan kurva standar. Kemiringan (slope) kurva standar disebut sebagai faktor Nernst. Batas deteksi diperoleh dari perpotongan garis linier dan non linier pada kurva hubungan log konsentrasi dengan potensial elektroda. Jika titik potong kedua garis tersebut diekstrapolasikan ke absis, maka akan diperoleh log konsentrasi batas deteksi. Presisi menyatakan derajat keterulangan (*reproducibility*) yaitu besarnya kesesuaian atau penyimpangan dari setiap hasil pengukuran yang dilakukan berulang-ulang pada sampel yang konsentrasinya sama. Akurasi adalah ketepatan yang merupakan kedekatan setiap konsentrasi larutan standar yang diperoleh kembali dari hasil pengukuran dengan konsentrasi larutan standar sesungguhnya (yang diukur). Presisi yang dinyatakan dengan nilai koefisien variasi (KV) [7] dan akurasi diperoleh melalui pengukuran potensial elektroda pada larutan kreatinin dengan konsentrasi dalam rentang jangkauan pengukuran. Waktu respon elektroda pasta karbon nanopori/MIP terhadap kreatinin dihitung mulai saat elektroda dicelupkan dalam larutan standar hingga diperoleh pembacaan nilai potensial yang relatif konstan.

Penentuan selektivitas sensor

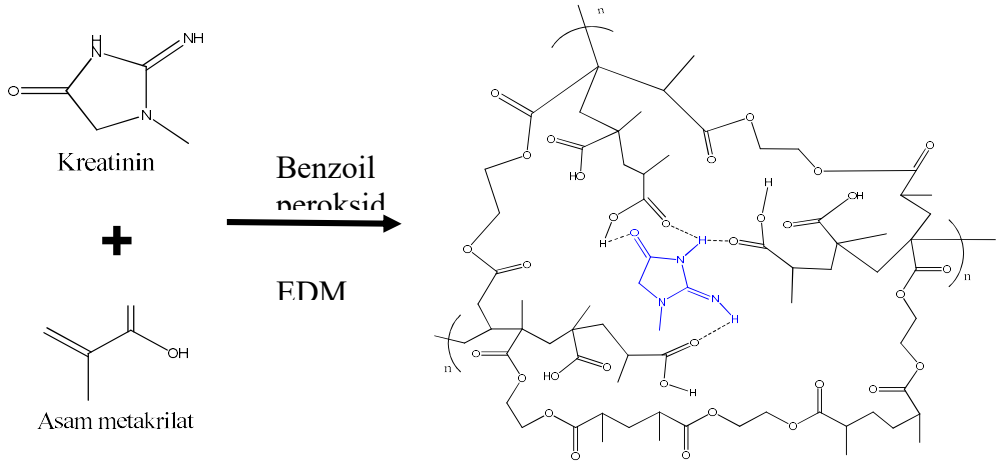
Selektivitas elektroda pada penelitian ini dinyatakan dengan nilai koefisien selektivitas (k_{ij}) yang ditentukan dengan cara mengukur potensial larutan kreatinin (i) dengan kadar normal dalam serum yaitu 10^{-4} M. Selanjutnya dilakukan pengukuran potensial larutan kreatinin 10^{-4} M yang di dalamnya mengandung larutan urea (j) dengan konsentrasi bervariasi yaitu 10^{-2} M, $5x10^{-3}$ M dan 10^{-3} M. Potensial yang diperoleh dari hasil pengukuran larutan yang hanya mengandung kreatinin maupun larutan kreatinin yang mengandung urea digunakan untuk menghitung koefisien selektivitas.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil sintesis polimer kontrol, *non imprinted polymer* (NIP), dan *molecularly imprinted polymer* (MIP)

Polimer kontrol disintesis dengan cara mencampurkan antara 0,8 mmol asam metakrilat, 2,4 mmol etilen dimetakrilat (EDMA) dan 1 mmol benzoil peroksida. Polimer kontrol ini tidak memiliki sisi pengenal aktif. Sintesis NIP dilakukan dengan perbandingan mol asam metakrilat : EDMA: kreatinin sebesar 1:3:1. Tahap pertama yaitu mencampurkan asam metakrilat dengan kreatinin dan didiamkan selama 1 jam agar terbentuk konjugat non-kovalen antara kreatinin dan asam metakrilat. Adanya benzoil peroksida sebagai inisiator mengakibatkan terjadi inisiasi pada asam metakrilat sehingga menghasilkan suatu radikal yang diperlukan dalam tahap propagasi untuk pemanjangan rantai. Reaksi pembentukan NIP ditunjukkan pada Gambar 1.

Selanjutnya kreatinin diekstraksi dari kerangka polimer menggunakan air panas (70°C). Melalui interaksi non kovalen, *template* (kreatinin) mudah dilepaskan dari polimer di bawah kondisi yang ringan karena ikatannya lemah [8]. Air panas diasumsikan dapat melepaskan *template* kreatinin dari rantai polimer karena kreatinin dapat larut sempurna dalam air.



Gambar 1 Reaksi pembentukan NIP dari asam metakrilat, kreatinin, dan EDMA

Polimer yang telah diekstraksi kreatininnya inilah yang disebut *molecularly imprinted polymer* (MIP). Hasil sintesis polimer kontrol, NIP dan MIP selanjutnya dikarakterisasi dengan FTIR (tidak dilaporkan di sini) dan digunakan sebagai salah satu material penyusun elektroda. Hasil uji kinerja pada pembuatan elektroda dengan berbagai komposisi ditampilkan pada Tabel 1.

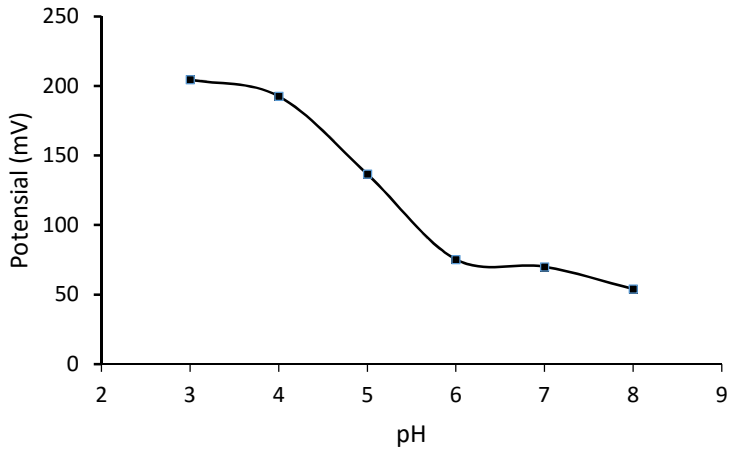
Tabel 1 Data faktor Nernst, jangkauan pengukuran dan linieritas hasil pengukuran larutan kreatinin menggunakan elektroda dengan berbagai komposisi

Elektroda	Karbon:MIP:parafin (%berat)	Faktor Nernst (mV/dekade)	Jangkauan pengukuran (M)	Koefisien korelasi kurva (r)
E1	65:0:35	3,40	10^{-6}-10^{-3}	0,8758
E2	60:5:35	6,65	10^{-6}-10^{-3}	0,8812
E3	58:7:35	4,39	10^{-6}-10^{-3}	0,1228
E4	55:15:35	10,06	10^{-6}-10^{-3}	0,9599
E5	50:15:35	11,39	10^{-6}-10^{-3}	0,8482
E6	45:20:35	43,62	10^{-6}-10^{-3}	0,9970
E7	40:25:35	32,02	10^{-6}-10^{-3}	0,9580

Berdasarkan nilai faktor Nernst dan koefisien korelasi kurva kalibrasi maka elektroda yang dibuat dengan perbandingan berat karbon, MIP dan paraffin = 45:20:35 dipilih sebagai elektroda yang memiliki kinerja optimum. Selanjutnya elektroda tersebut digunakan untuk optimasi pH larutan dan pengukuran larutan standar.

Optimasi pH larutan

Optimasi pH larutan dilakukan untuk mengetahui rentang pH kerja pada analisis kreatinin secara potensiometri. Kondisi pengukuran yang berbeda dimungkinkan akan menghasilkan respon yang berbeda pula. Kreatinin memiliki sifat amfoter dengan dua konstanta disosiasi yang dinyatakan dengan nilai pKa_1 = 4,8 dan pKa_2 = 9,2 [9]. Optimasi pH ini dilakukan pada rentang pH 3-8. Variasi pH dan pengukuran dilakukan terhadap konsentrasi kreatinin 10^{-3} M dengan asumsi bahwa pada konsentrasi lain akan menghasilkan respon potensial yang identik. Kurva hubungan antara pH dan potensial elektroda yang terukur ditunjukkan pada Gambar 2.



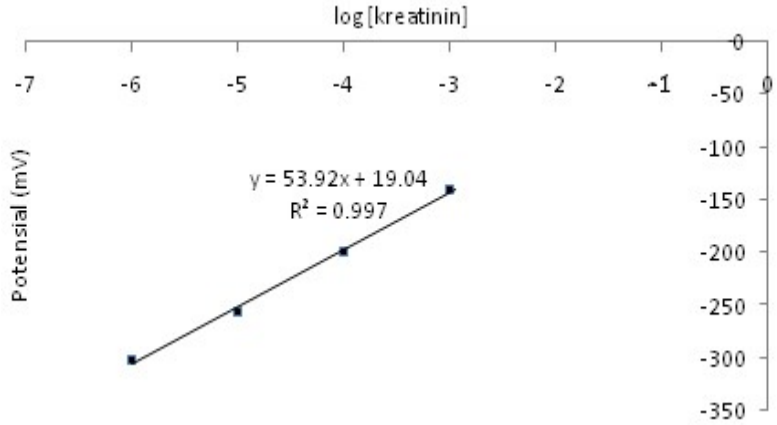
Gambar 2. Kurva hubungan antara pH larutan kreatinin dengan potensial elektroda

Pada penelitian ini, hasil pengukuran pH larutan kreatinin konsentrasi 10^{-1} M hingga 10^{-10} M (tanpa pengaturan pH) berkisar antara 6-8. Berdasarkan kurva hubungan pH larutan kreatinin dengan potensial elektroda pada Gambar 2, tampak bahwa pada pH 4-6 memberikan kemiringan 58,65 mV/dekade. Hal ini menunjukkan bahwa pada pH tersebut elektroda berfungsi sebagai sensor ion H^+. Pada pH 6-8 menghasilkan nilai potensial yang relatif konstan, yang merupakan rentang pH kerja elektroda. Pada pH tersebut kreatinin berada dalam bentuk spesi molekul.

Kurva standar kreatinin dan kinerja elektroda

Pembuatan kurva standar kreatinin dilakukan dengan mengukur potensial larutan kerja kreatinin 10^{-1} sampai dengan 10^{-10} M menggunakan E6 pada pH 7 dan elektroda pembanding Ag/AgCl. Selanjutnya dari nilai potensial yang diperoleh ini dibuat kurva kalibrasi dengan log konsentrasi kreatinin sebagai sumbu x dan potensial sebagai sumbu y. Kurva hubungan antara log konsentrasi kreatinin dan potensial elektroda yang menghasilkan garis linier disebut sebagai kurva standar seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.

Kinerja suatu elektroda dinyatakan dengan beberapa parameter diantaranya waktu respon, jangkauan pengukuran, faktor Nernst, batas deteksi, presisi, akurasi, selektivitas. Elektroda E6 merupakan elektroda dengan kinerja optimum yang memiliki faktor Nernst sebesar 53,92 mV/dekade dengan waktu respon kurang dari 180 detik.



Gambar 3 Kurva standar kreatinin

Rentang jangkauan pengukuran dan batas deteksi hasil penelitian ini lebih bagus dari nilai yang diperoleh dari metode yang dikembangkan sebelumnya [10]. Metode potensiometri untuk analisis kreatinin menggunakan elektroda pasta karbon nanopori/MIP ini memiliki akurasi yang cukup baik untuk konsentrasi 10^{-6} M dan 10^{-3} M dengan nilai akurasi 79,96-115,12%, sedangkan menurut AOAC (*Association of Official Analytical Chemist*) rentang nilai akurasi yang masih dapat diterima secara statistik untuk konsentrasi tersebut adalah 80-110%. Pengukuran menggunakan elektroda ini juga memiliki presisi yang baik yang

dinyatakan dengan nilai KV sebesar 0,38-8,22%, sedangkan menurut AOAC nilai KV untuk konsentrasi tersebut berada pada kisaran 3,7-11% [11].

Penentuan koefisien selektivitas (k_{ij}) dilakukan dengan cara mengukur potensial larutan kreatinin (i) sebagai analit utama dan urea (j) sebagai matriks pengganggu, dimana kedua komponen tersebut selalu berada secara bersama-sama di dalam sampel darah maupun urin [9,10]. Pada penelitian ini uji selektivitas dilakukan dengan metode tercampur yaitu mengukur potensial larutan kreatinin konsentrasi tertentu dan larutan kreatinin dengan konsentrasi tertentu yang ditambah urea dengan konsentrasi bervariasi. Digunakan konsentrasi normal kreatinin dalam darah yaitu sebesar 10^{-4} M dan konsentrasi urea rendah, normal dan tinggi dalam darah secara berturut-turut sebesar 10^{-3} M, $5x10^{-3}$ M dan 10^{-2} M. Pemilihan konsentrasi urea ini didasarkan pada kadar normal urea dalam darah yaitu sebesar 15-40 mg/dL ($2,5x10^{-3}$-$6,7x10^{-3}$ M [12]. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa nilai $k_{i,j}$ yang diperoleh untuk penambahan ketiga macam konsentrasi urea tersebut berturut-turut adalah 0,1487; 0,1189 dan 0,1316 (k_{ij}<1). Hal ini berarti bahwa elektroda karbon nanopori/MIP lebih selektif terhadap kreatinin daripada urea.

Perbandingan kinerja elektroda termodifikasi MIP, NIP dan polimer kontrol

Pada penelitian ini telah dilakukan pengukuran larutan kreatinin menggunakan elektroda pasta karbon nanopori (E1), elektroda pasta karbon nanopori/MIP (EMIP), elektroda pasta karbon nanopori/NIP (ENIP) dan elektroda pasta karbon nanopori/polimer kontrol (EPK). Hal ini bertujuan untuk mengetahui apakah MIP menambah kinerja elektroda pasta karbon nanopori untuk analisis kreatinin secara potensiometri. Hasil pengukuran potensial menggunakan keempat elektroda tersebut digunakan untuk membuat kurva hubungan antara log konsentrasi kreatinin dan potensial elektroda. Hasil penelitian menunjukkan bahwa aplikasi elektroda pasta karbon nanopori/MIP untuk mengukur potensial elektroda pada larutan standar kreatinin menghasilkan faktor Nernst dan jangkauan pengukuran yang lebih bagus dibandingkan ketiga elektroda lainnya (Tabel 4.2). Hal ini menunjukkan bahwa cetakan dalam MIP yang memiliki bentuk dan ukuran yang sesuai dengan analit kreatinin telah membantu elektroda dalam mengenali kreatinin dalam larutan.

Tabel 4.2 Nilai faktor Nernst dan jangkauan pengukuran hasil uji perbandingan kinerja elektroda

Elektroda	Faktor Nernst (mV/dekade)	Jangkauan Pengukuran (M)	Koefisien korelasi (r)
E1	13,63	10^{-6}-10^{-3}	0,8847
EMIP	53,92	10^{-6}-10^{-3}	0,9985
ENIP	2,90	10^{-10}-10^{-7}	0,9836
EPK	10,35	10^{-4}-10^{-2}	0,9999

KESIMPULAN

Keberadaan MIP yang terbuat dari monomer asam metakrilat dapat meningkatkan kinerja elektroda pasta karbon untuk analisis kreatinin secara potensiometri. Elektroda pasta karbon nanopori/MIP yang dibuat dengan komposisi massa karbon nanopori, MIP dan parafin 45:20:35 bekerja optimum pada pH 6-8 dengan waktu respon kurang dari 180 detik. Pada konsentrasi 10^{-6}-10^{-3} menunjukkan kurva yang Nernstian dengan batas deteksi yang diperoleh sekitar enam kali lebih rendah dari konsentrasi normal kreatinin dalam darah. Elektroda berbasis karbon nanopori/MIP yang dikembangkan memiliki selektivitas yang tinggi terhadap kreatinin dalam matriks urea.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Departemen Kimia FST Universitas Airlangga atas fasilitas laboratorium dan kepada Lembaga Penelitian dan Inovasi Universitas Airlangga atas pendanaan penelitian yang telah diberikan.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Panasyuk-Delaney, T., P.M. Mirsky, and O.S. Wolbeis. 2002. Capacitive Creatinine Sensor Based on a Photografted Molecularly Imprinted Polymer. Electroanalysis. 14(3): 221-224.

[2] Quon, H., C.E. Grossman, R.L. King, M. Putt, K.Donaldson, L.Kricka, J. Finlay, T. Zhu, A.Dimofte, K. Malloy, K.A. Cengel, and T.M. Busch. 2010. Interference with the Jaffé Method for Creatinine Following 5-aminolevulinic Acid Administration. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 7: 268-274.

[3] Guo, M.D. and H.X. Guo. 2005. Voltammetric Behavior Study of Creatinine At Phosphomolydic-Polypyrrole Film Modified Electrode. *Electroanalytical Chemistry*. 585: 28-34.

[4] Lakshmi, D., B.B. Prasad, and P.S. Sharma. 2006. Creatinine Sensor Based on a Molecularly Imprinted Polymer Modified Hanging Mercury Drop Electrode. *Talanta*. 70: 272-280.

[5] Pyun, S. and G. Lee. 2007. Synthesis and Characterization of Nanoporous Carbon and Its Electrochemical Application to Electrode Material for Supercapasitors. *Modern Aspect of Electrochemistry.* No 41. Springer. New York.

[6] Liang, R., R. Zhang, and W. Qin. 2009. Potentiometric Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer for Determination of Melamine in Milk. *Sensors and Actuators B.* 14: 544-550.

[7] Miller, J.C and J.N. Miller. 1988. *Statistics for Analytical Chemistry*. 3rd edition. Ellis Horwood Limited. New York.

[8] Sellergren, B. (Editor). 2001. *Molecularly Imprinted Polymer: Man-made Mimics of Antibodies and Their Applications in Analytical Chemistry*. Elsevier. Amsterdam.

[9] Gatti, R., V. Lazzarotto, C.B. De Palo, E. Cappellin, P. Spinella, and E.F. De Palo. 1999. A Rapid Urine Creatinine Assay by Capillary Zone Electrophoresis, *Electrophoresis*. 20: 2917-2921.

[10] Hassan, S.S.M., E.M.Elnemma, and A.H.K. Mohamed. 2005. Novel Biomedical Sensors for Flow Injection Potentiometric Determination of Creatinine in Human Serum. *Electroanalysis*.17: 2246-2253.

[11] Taverniers, I., M.D. Loose, and E.V. Bockstaele. 2004. Trends in Quality in The Analytical Laboratory. II. Analytical Method Validation and Quality Assurance. *Trends in Analytical Chemistry*. 23: 535-552.

[13] Dhawan, G., G. Sumana, and B. D. Maholtra. 2009. Recent Developments in Urea Biosensors. *Biochemical Engineering Journal*. 44: 42-52.

SNK03-05

DEGRADASI FENOL DALAM LIMBAH CAIR DENGAN METODE *CONTACT GLOW DISCHARGE ELECTROLYSIS* MENGGUNAKAN ELEKTROLIT KOH

FENOL DEGRADATION IN WASTE WATER BY CONTACT GLOW DISCHARGE ELECTROLYSIS METHOD USING KOH ELECTROLYTE

Nelson Saksono*, Yuni Elfany Faisal, danIndah Puspita

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

email: nelson.saksono@eng.ui.ac.id

ABSTRAK

Contact Glow Discharge Electrolysis (CGDE) merupakan metode yang terbukti mampu mendegradasi limbah organik yang sulit didegradasi seperti fenol karena produksi •OH yang sangat banyak jika dibandingkan dengan metode lain. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendegradasi limbah fenol dengan metode CGDE. Selain itu, pada penelitian ini juga dilakukan pengukuran konsentrasi H_2O_2 sebagai indikator keberadaan senyawa •OH. Dari penelitian ini diperoleh kondisi optimum dalam mendegradasi limbah fenol dengan menggunakan larutan elektrolit KOH. Kondisi optimum yang didapatkan adalah pada tegangan 700 V, konsentrasi KOH 0,02 M, dan kedalaman anoda 5 mm dengan temperatur larutan dijaga pada 50-60°C.persentase degradasi fenol yang didapatkan dengan kondisi optimum ini adalah sebesar 93,7% dan konsentrasi H_2O_2 sebesar 296,055 ppm.

Kata Kunci: CGDE, Fenol, Elektrolit KOH, Radikal Hidroksil

ABSTRACT

Contact Glow Discharge Electrolysis (CGDE) is a method that have been proven to degrade organic waste which is difficult to degrade such as phenol because the production of •OH is excess if we compared with another method. This research aims to degrade phenol waste by using CGDE method. Moreover, measurement of H_2O_2 concentration as an indicator of the presence of •OH also performed. From this research, the optimum condition to degrade phenol waste by using KOH electrolyte were obtained. The optimum conditions are applied at 700 V, concentration of KOH 0,02 M, and depth of anode 5 mm, while the temperature of the solutions was mantained at 50-60°C. The result of percentage phenol degradation was 93,7% and the concentration of H_2O_2 was 296,055 ppm.

Keywods: CGDE, Phenol, KOH Electrolyte, Hydroxyl Radical

PENDAHULUAN

Fenol merupakan salah satu polutan yang paling banyak dihasilkan oleh industri kimia seperti industri petrokimia, cat, tekstil, pestisida, dan sebagainya [1]. Senyawa fenol memiliki bentuk fisik berupa padatan kristal putih dan memiliki bau yang khas. Keberadaan fenol dalam konsentrasi yang tinggi di lingkungan dapat membahayakan kehidupan makhluk hidup. Dampak fenol terhadap manusia dapat menyebabkan iritasi pada mata, hidung, dan tenggorokan. Fenol juga bersifat racun terhadap sistem pernafasan dan dapat mengakibatkan rusaknya jaringan sistem saraf apabila termakan atau terhirup terus-menerus [2]. Baku mutu

air limbah fenol bagi kawasan industri yaitu 1 mg/L [3]. Limbah cair yang mengandung fenol dapat mencemari lingkungan apabila dibuang langsung tanpa proses pengolahan limbah terlebih dahulu.

Metode CGDE merupakan bagian dari teknologi elektrolisis plasma, terbukti mampu memproduksi •OH dalam jumlah tinggi.•OH merupakan oksidator sangat kuat yang mampu mengoksidasi hampir semua jenis limbah organik termasuk fenol.

CGDE bermula dari proses elektrolisis yang dikembangkan dengan menaikkan tegangan operasi hingga terbentuk plasma[4]. Plasma merupakan gas yang terionisasi akibat adanya serangan elektromagnetik dan menghasilkan spesi aktif seperti •OH, H•, serta H_2O_2 [4] [5]. Plasma yang terdapat di sekitar anoda dan molekul uap H_2O terionisasi akan saling menyerang melalui transfer muatan, yang menyebabkan terbentuknya •OH dan H• [6].

Produksi dan reaktivitas •OH dalam mendegradasi limbah organik pada metode CGDE dipengaruhi oleh beberapa variabel diantaranya adalah tegangan listrik [4], konsentrasi elektrolit [7], kedalaman anoda [7] [8], dan jenis larutan elektrolit asam/basa dengan variasi nilai pH [4].

Untuk mengetahui kinerja •OH dalam mendegradasi fenol, maka perlu diketahui jumlah •OH yang dihasilkan selama proses CGDE. Akan tetapi, •OH memiliki waktu tinggal yang sangat singkat yaitu sebesar 10^{-6} s [9] dan sangat mudah berekombinasi dengan sesamanya membentuk H_2O_2

Penelitian ini bertujuan untuk melihat pengaruh variabel proses seperti tegangan, konsentrasi elektrolit,dan kedalaman anoda dalam mendegradasi limbah fenol serta produktivitasnya dalam menghasilkan•OH dalam bentuk H_2O_2.

METODE PENELITIAN

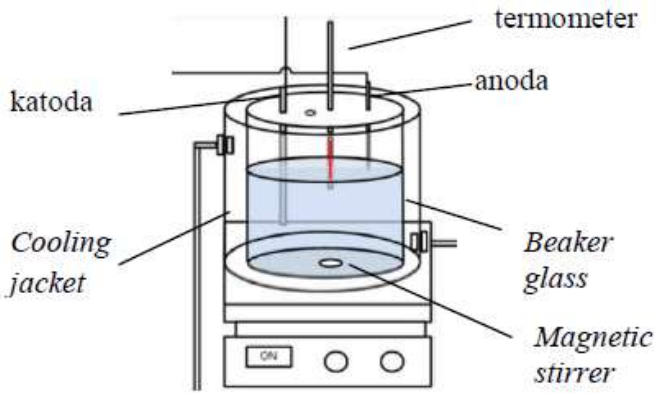
Bahan

Penelitian ini menggunakan larutan elektrolit KOH. Limbah fenol yang digunakan adalah limbah sintesis. Aquadest digunakan untuk membuat larutan limbah fenol. Pengujian H_2O_2 menggunakan bahan H_2SO_4, indikator amilum, dan $KMnO_4$. Pengujian fenol menggunakan bahan NH4OH, larutan *buffer* KH_3PO4 + K_3HPO_4, dan $K_3Fe(CN)_6$.

Peralatan

Pengolahan limbah fenol dilakukan dengan menggunakan reaktor CGDE yang telah dikembangkan oleh peneliti-peneliti sebelumnya [7] (Gambar 1). Reaktor terbuat dari *beaker glass pyrex* transparan berukuran 500 mL dan ditutup dengan kaca *acrylic* dengan tebal 10 mm. Anoda yang digunakan terbuat dari bahan tungsten (*wolfram*) dan katoda terbuat dari bahan *stainless steel*. Reaktor ini merupakan reaktor *batch* yang dilengkapi dengan *cooling*

jacket yang berfungsi untuk menjaga suhu larutan fenol pada rentang suhu 50-60°C. Hal ini karena pada rentang suhu 50-60°C, selektivitas •OH yang dihasilkan lebih tinggi jika dibandingkan pada suhu yang lebih tinggi lagi [10].



Gambar1. Reaktor CGDE [7]

Prosedur

Penelitian ini dibagi menjadi 2 bagian, yaitu karakterisasi arus-tegangan dan mengevaluasi kinerja CGDE dalam menghasilkan •OH dan mendegradasi limbah fenol.Rentang tegangan yang digunakan adalah 0-700 V dengan pengambilan data arus setiap kenaikan 25 V.

Degradasi fenol dilakukan selama 90 menit. Pengambilan data arus dan sampel dilakukan setiap 15 menit. Konsentrasi fenol diukur dengan menggunakan alat spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 500 nm berdasarkan SNI-06-6989.21-2004. Konsentrasi H_2O_2 diukur dengan metode titrasi menggunakan $KMnO_4$. Nilai dari arus rata-rata pada waktu pengambilan sampel digunakan untuk mengetahui energi yang diperlukan untuk mendegradasi limbah fenol. Konsumsi energi diperoleh melalui persamaan 1.

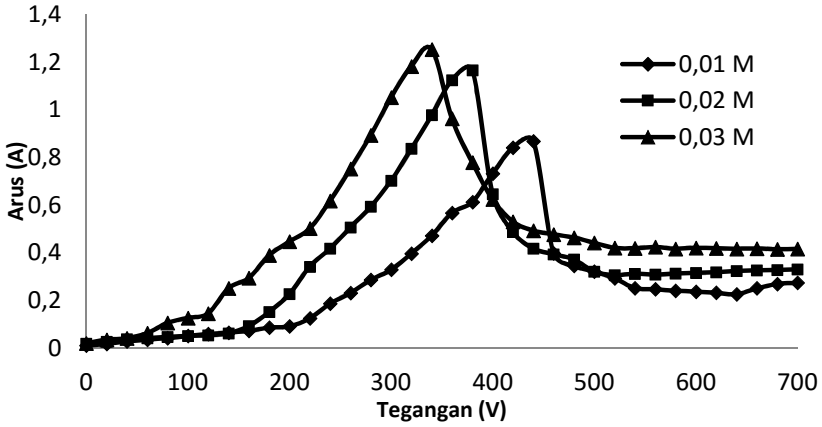
$$\mathrm{E\ (kJ/mmol)} = \frac{\text{tegangan x arus x waktu (kJ)}}{\text{fenol yang terdegradasi (mmol)}} \qquad (1)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kurva Arus-Tegangan

Karakteristik kurva arus-tegangan yang dihasilkan dari ketiga variasi konsentrasi (Gambar 2) memiliki tegangan *breakdown* (V_B) dan arus yang berbeda. Tegangan *breakdown* merupakan tegangan yang dibutuhkan dalam membangkitkan plasma pada larutan yang ditandai dengan turunnya arus. Pada konsentrasi yang lebih tinggi, *breakdown* antar elektrolisis ke plasma menjadi lebih cepat. Hal ini berhubungan dengan konduktivitas larutan

yang semakin besar akibat konsentrasi yang semakin tinggi sehingga muatan listrik yang terdapat di larutan menjadi lebih banyak [11]. Semakin banyak muatan listrik, maka efek pemanasan *joule* semakin besar sehingga air yang menguap semakin banyak dan selubung gas lebih cepat terbentuk. Hal ini mengakibatkan *breakdown* dari proses elektrolisis ke plasma menjadi lebih cepat terjadi (Tabel 1).



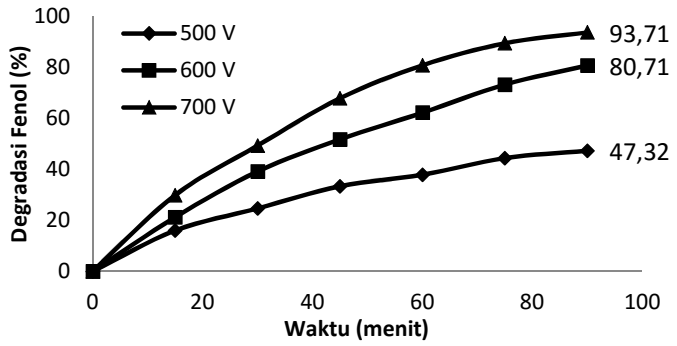
Gambar2. Kurva Karakteristik Tegangan dan Arus pada Variasi Konsentrasi KOH

Tabel1. Data V_B dan I_B pada Masing-Masing VariasiKonsentrasi KOH

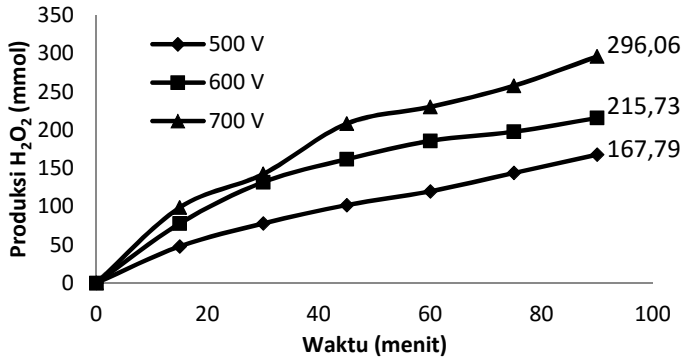
Konsentrasi KOH (M)	Konduktivitas (mS)	V_b (V)	I_b (A)
0,01	2,16	430	0,87
0,02	4,31	370	1,11
0,03	6,57	330	1,25

Pengaruh Tegangan Listrik

Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin besar tegangan listrik, maka produksi H_2O_2 akan semakin banyak. Hal ini disebabkan, semakin besar tegangan yang diberikan pada sistem, maka ion-ion yang mengalir membanwa elektron menuju anoda akan memiliki energi yang semakin besar. Semakin besar energi, maka kemungkinan elektron-elektron untuk tereksitasi juga akan semakin besar sehingga •OH yang terbentuk juga akan semakin banyak.



Gambar3. Produksi H_2O_2 pada Variasi Tegangan (Konsentrasi KOH 0,02 M, Kedalaman Anoda 0,5 cm, dan Suhu 50-60°C)



Gambar4. Persentase Degradasi Fenol pada Variasi Tegangan (Konsentrasi KOH 0,02 M, Konsentrasi Fenol 100 ppm, Kedalaman Anoda 0,5 cm, dan Suhu 50-60°C)

Pembentukan •OH ditunjukkan oleh persamaan berikut [5] dan [9]:

$$H_2O_{(g)} + e^-_{(aq)} \rightarrow H_2O^+_{(g)} \quad (2)$$

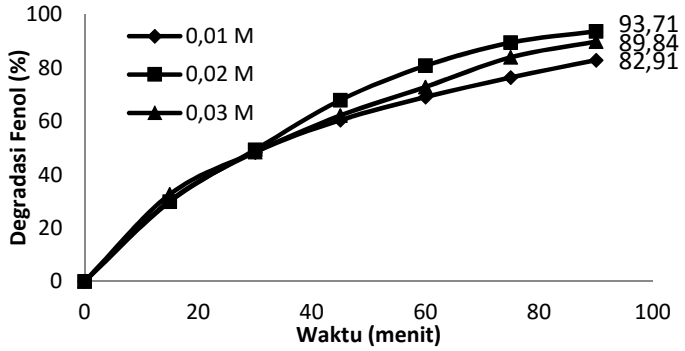
$$H_2O_{(g)} \rightarrow \bullet OH + H\bullet \quad (3)$$

Persentase degradasi fenol meningkat seiring dengan naiknya tegangan (Gambar 4). Pada tegangan 500 V, persentase degradasi dan produksi H_2O_2 yang dihasilkan paling kecil. Hal ini diduga pada tegangan 500 V masih terdapat reaksi elektrolisis biasa dan plasma yang terbentuk masih belum stabil sehingga •OH yang dihasilkan sedikit [9].

Pada tegangan tinggi, konsentrasi H_2O_2 yang lebih besar mengindikasikan bahwa konsentrasi •OH yang terbentuk juga banyak di dalam larutan. Semakin banyak •OH yang terdapat di dalam larutan, maka peluang •OH untuk bertumbukan dengan molekul fenol menjadi lebih besar sehingga energi yang dibutuhkan •OH untuk mendegradasi fenol menjadi lebih kecil.

Konsumsi energi per mmol Fenol terdegradasi pada menit ke 90 pada tegangan 500 V adalah 7900,32 kJ/mmol, pada tegangan 600 V adalah 3492,84 kJ/mmol, dan pada tegangan 700 V adalah 3100,14 kJ/mmol. Nilai konsumsi energi pada tegangan 700 V yang lebih kecil dari variasi tegangan lainnya menunjukkan bahwa proses degradasi fenol pada tegangan tersebut berjalan dengan lebih efisien.

Pengaruh Konsentrasi Elektrolit



Gambar5. Produksi H_2O_2 pada Variasi Konsentrasi KOH (Tegangan 700 V, Kedalaman Anoda 0,5 cm, dan Suhu 50-60°C)

Produksi H_2O_2 pada konsentrasi 0,03 M lebih rendah dibandingkan pada konsentrasi 0,02 M (Gambar 5). Hal ini diduga berkaitan dengan nilai pH, dimana konsentrasi 0,02 M memiliki pH 12,08 dan konsentrasi 0,03 M memiliki pH 12,32. Pada kondisi pH yang lebih tinggi, •OH akan bereaksi dengan H_2O_2 sehingga membentuk anion superoksida dan radikal perhidroksil [12] yang ditunjukkan dengan persamaan berikut:

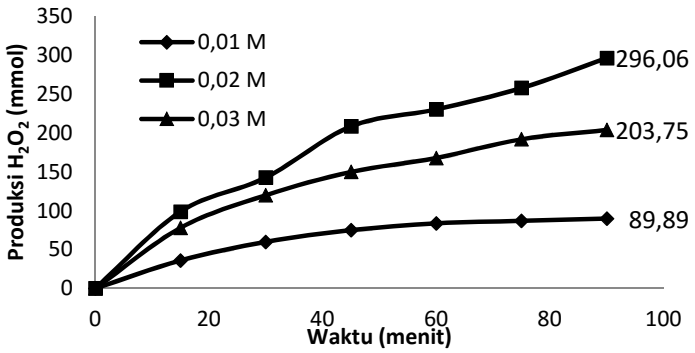
$$H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow \bullet O_2^- + 2H_2O + e^- \quad (4)$$

$$\bullet O_2^- + H^+ \rightarrow \bullet OOH \quad (5)$$

Berdasarkan reaksi Haber-Weiss $\bullet O_2^-$ akan bereaksi lebih lanjut dengan H_2O_2 membentuk •OH, dengan reaksi sebagai berikut:

$$\bullet O_2^- + H_2O_2 \rightarrow O_2 + \bullet OH + OH^- \quad (6)$$

Jadi pada pH yang lebih tinggi, H_2O_2 cenderung lebih banyak membentuk anion superoksida dan radikal perhidroksil dibandingkan dengan terbentuknya •OH. Oleh karena itu dengan •OH yang lebih sedikit, menyebabkan H_2O_2 yang terbentuk juga lebih sedikit. Konsentrasi 0,02 M memiliki persentase degradasi fenol yang paling tinggi (Gambar 6). Hal ini sesuai dengan produksi H_2O_2 pada Gambar 5 dimana konsentrasi 0,02 M menghasilkan H_2O_2 yang paling banyak.

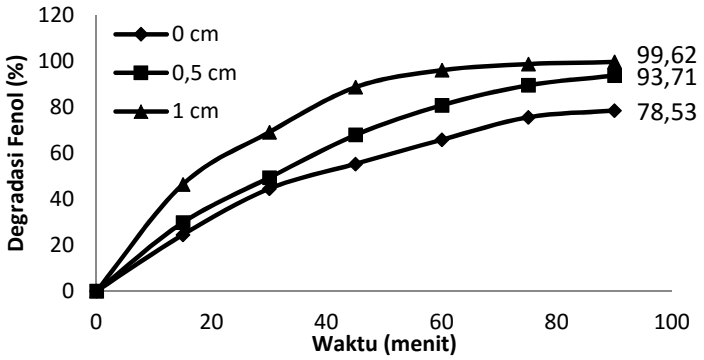


Gambar6. Persentase Degradasi Fenol pada Variasi Konsentrasi KOH (Tegangan 700 V, Konsentrasi Fenol 100 ppm, Kedalaman Anoda 0,5 cm, dan Suhu 50-60°C)

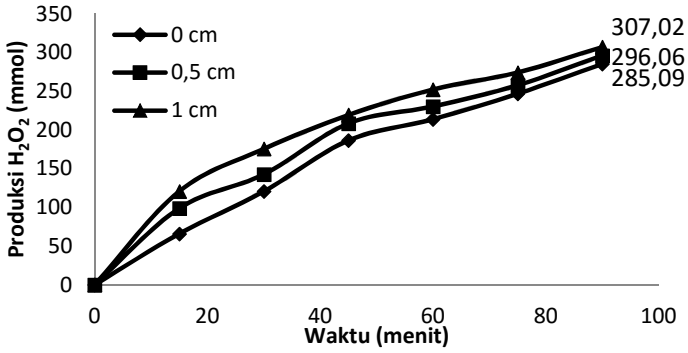
Konsumsi energi per mmol Fenol terdegradasi pada menit ke 90 dengan konsentrasi KOH 0,01 M adalah 3718,21 kJ/mmol, pada konsentrasi 0,02 M adalah 3100,14 kJ/mmol, dan pada konsentrasi 0,03 M adalah 5403,42 kJ/mmol. Nilai konsumsi energi pada konsentrasi KOH 0,02 M yang lebih kecil dari variasi konsentrasi lainnya menunjukkan bahwa proses degradasi fenol pada konsentrasi tersebut berjalan dengan lebih efisien. Hal ini disebabkan oleh rata-rata arus yang dihasilkan selama proses CGDE semakin besar seiring dengan naiknya konsentrasi.

Pengaruh Kedalaman Anoda

Gambar 7 menunjukkan bahwa semakin dalam anoda, maka semakin tinggi konsentrasi H_2O_2 yang dihasilkan. Kontak anoda dengan larutan yang semakin besar akan menyebabkan elektron yang tereksitasi dan molekul uap air yang terionisasi menjadi semakin banyak, sehingga •OH yang terbentuk juga semakin banyak. Besarnya konsentrasi H_2O_2 yang terbentuk juga menyebabkan semakin tingginya persentase degradasi fenol yang dihasilkan (Gambar 8). Akan tetapi dengan anoda yang semakin dalam, rata-rata arus yang dihasilkan juga semakin besar sehingga konsumsi energinya juga semakin besar.



Gambar7. Produksi H_2O_2 pada Variasi Kedalaman Anoda (Tegangan 700 V, Konsentrasi KOH 0,02 M, Konsentrasi Fenol 100 ppm, dan Suhu 50-60°C)



Gambar8. Persentase Degradasi Fenol pada Variasi Kedalaman Anoda (Tegangan 700 V, Konsentrasi KOH 0,02 M, Konsentrasi Fenol 100 ppm, dan Suhu 50-60°C)

Meskipun kedalaman 1 cm memiliki persentase degradasi yang lebih besar, namun kedalaman 1 cm ini tidak disarankan untuk digunakan karena suhu larutan sulit dijaga dan menyebabkan anoda lebih mudah tergerus.Konsumsi energi per mmol Fenol terdegradasi pada menit ke 90 pada anoda di permukaan adalah 2947,14 kJ/mmol, pada kedalaman 0,5 cm adalah 3100,14 kJ/mmol, dan pada kedalaman 1 cm adalah 16387,78 kJ/mmol. Meskipun konsumsi energi anoda pada permukaan paling kecil, namun persentase degradasinya paling kecil. Sehingga kedalaman anoda 0,5 cm dengan persentase degradasi sebesar 93,71% paling optimum.

KESIMPULAN

Penelitian ini telah berhasil mendegradasi limbah fenol dengan metode Contact Glow Disharge Electrolysis menggunakan larutan KOH dan Anoda Tungsteen. Produksi•OH berupa H2O2 mencapai mencapai 296,055 ppm dan persen degradasi sebesar 93,71 % dicapai pada Kondisi tegangan 700 V, konsentrasi KOH 0,02 M, dan kedalaman anoda 5 mmdengan konsumsi energi sebesar 3100,14 kJ/mmol.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Alnaizy, R dan Akgerman, A. 2000. Advanced Oxidation of Phenolic Compounds. *Advances in Environmental Researches.* 4: 233-244.

[2] Sukandar, D., Prihadi, T. H., dan Hayati, A. F. 2010. Identifikasi dan Penentuan Kadar Senyawa Fenol pada Sedimen Tambak di Kabupaten Sidoarjo.

[3] Peraturan Mentri Negara Lingkungan Hidup. 2010. Baku Mutu Air Limbah bagi Kawasan Industri. Peraturan No. 3 Tahun 2010.

[4] Gao, J., Aixiang, W., Yan, F., Jianlin, W., Dongping, M., Xiao, G., Yan, L., dan Wu, Y. 2008. Analysis of Energetic Species Caused by Contact Glow Discharge Electrolysis in Aqueous Solution. *Plasma Science and Technology,* 10, No. 1.

[5] Ceccato, P. 2009. Filamentary Plasma Discharge Inside Water : Initiation and Propagation of Plasma in A Dense Medium. PhD Reports. Paris : Ecole Polytechnique Plaiseau.

[6] Gao, J., Wang, X., Hu, Z., Deng, H., Hou, J., Lu, X., dan Kang, J. 2003. Plasma Degradation of Dyes in Water with Contact Glow Discharge Electrolysis. 37: 267-272.

[7] Saksono, N., Adiwidodo, B., Karamah, E., dan Kartohardjono, S. 2013. Contact Glow Discharge Electrolysis System for Treatment Wastewater Containing Ammonia. *Journal of Environmental Science and Technology.* 6: 41-49.

[8] Bismo, S., Irawan, K., Karamah, E., Saksono, N. 2013. On The Production of OH Radical Through Plasma Electrolysis Mechanism for The Processing of Ammonia Wastewater. *Journal Chemistry Chemical Engineering.*, 7: 6-12.

[9] Gai, K. 2006. Aqueous Diphenyl Degradation Induced by Plasma with Glow Discharge Electrolysis. *Journal of The Chinese Chemical Society.,* 53: 627-632.

[10] Joshi, R. S. 2006. Polymer Surface Modification Using Novel Underwater Plasma (UWP) Technique. Disertasi. Berlin: Institut Fur Werkstoffwissenchaften und-Technologies.

[11] Irawan, K. 2012. Aplikasi Reaktor *Contact Glow Discharge Electrolysis* dalam Pengolahan Limbah Air yang Mengandung Amonia. Depok: Universitas Indonesia.

[12] Tahara, M, dan Okubo, M. 2012. Detection of Free Radicals Produced by A Pulsed Streamer Corona Discharge in Solution Using Electron Spin Resonance. *Joint Electrostatic Conference*. Osaka Perfecture, Japan.

SNK03-06
ANALISIS KADAR ANION SURFAKTAN PADA AIR LIMBAH SECARA MBAS (*METHYLENE BLUE ACTIVE SUBSTANCES)*

ANALYSIS OF SURFACTANT ANION LEVELS USING MBAS *(METHYLENE BLUE ACTIVE SUBSTANCES)*

Renny Futeri[1]*, Mira Hayuni[2],

Politeknik ATI Padang, Jalan Bungo Pasang Tabing, 25171

email: rennyfuteri@yahoo.com

ABSTRAK

Air limbah atau air buangan adalah sisa air yang berasal dari rumah tangga, industri maupun tempat-tempat umum lainnya, Salah satu contoh air limbah adalah deterjen. Deterjen merupakan bahan pembersih yang umum digunakan oleh usaha industri ataupun rumah tangga. Pengaruh deterjen terhadap lingkungan dapat diketahui dengan menganalisis kadar anion surfaktan (deterjen) pada beberapa sampel limbah dengan MBAS (Methylene Blue Active Substances) yakni menambahkan zat metilen biru yang akan berikatan dengan surfaktan Sehingga dilakukan analisis kadar anion surfaktan dengan metoda spektrofotometri Uv-Vis (650 nm). Konsentrasi yang terbaca adalah kadar anion pada sampel limbah yang berikatan dengan metilen biru. pada sampel final clarifire berkisar antara 0.14 – 0.60 mg/L, sedangkan pada sampel effluent T-902 berkisar antara 0.14 – 0,58 mg/L. Pada spesifikasi dari KSTM (Kao Standar Testing Methode) kadar maksimum MBAS berkisar 5 mg/L. Dapat disimpulkan bahwa kadar anion selama empat minggu tidak melampaui syarat baku mutu yang telah ditetapkan oleh perusahaan.

Kata Kunci: Air Limbah, Detergen, Sufaktan.

ABSTRACT

Waste water or waste water is residual water from households, industry and other public places, one example is the waste water detergent. Detergent is a cleaning agent that is commonly used by industrial businesses or households. Effect of detergents on the environment can be determined by analyzing the levels of anion surfactant (detergent) in some samples of waste with MBAs (Methylene Blue Active Substances) that is added methylene blue substance that will bind to the surfactant So anion surfactant concentration analysis with Uv-Vis spectrophotometry method (650 nm). Concentrations are read anion levels in samples of waste that binds to methylene blue. the final sample clarifire ranged from 0:14 - 0.60 mg / L, whereas the T-902 effluent samples ranged between 0:14 - 0.58 mg / L. In the specification of KSTM (Kao Standard Testing Method) Maximum levels MBAs ranges from 5 mg / L. It can be concluded that the levels of anion for four weeks does not exceed the quality standard requirements set by the company.

Keywods: Waste, Dertergent, Surfactant.

PENDAHULUAN

Air limbah merupakan air buangan dari masyarakat hasil sisa dari berbagai aktifitas manusia. Kandungan zat kimia dalam air limbah perlu diketahui sebagai langkah awal untuk menentukan perlakuan yang tepat terhadap air limbah tersebut. .[1]

Selain itu, hal ini juga dilakukan untuk mengetahui tingkat pencemaran yang terjadi. Adanya bahan-bahan organik dalam suatu air limbah dapat mempengaruhi kehidupan dari makhluk hidup tertentu seperti ikan, serangga dan organisme lain yang sangat bergantung pada oksigen.[2]

Salah satu contoh air limbah adalah deterjen. Deterjen merupakan bahan pembersih yang umum digunakan oleh usaha industri ataupun rumah tangga. Produksi deterjen terus meningkat setiap tahunnya untuk memenuhi kebutuhan masyarakat akan bahan pembersih. .[3] Deterjen merupakan gabungan dari berbagai senyawa dimana komponen utama dari gabungan tersebut adalah *surface active agents* atau surfaktan. Surfaktan deterjen yang paling sering digunakan adalah LAS (Lauril Alkil Sulfonat).[4] LAS adalah sebuah alkil aril sulfonat yang mempunyai struktur rantai lurus tanpa cabang, sebuah cincin benzen dan sebuah sulfonat. LAS merupakan konversi dari ABS (Alkil Benzena Sulfonat), dimana LAS lebih mudah terdegradasi dalam air dan merupakan deterjen 'lunak'. [5] Limbah deterjen merupakan salah satu pencemar yang bisa membahayakan kehidupan organisme di perairan karena menyebabkan suplai oksigen dari udara sangat lambat akibat busanya yang menutupi permukaan air.[6]

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Sampel limbah WWT (Sampel Final clarifier, Effluent T.902), Indikator Methylene Blue, larutan Alkali, Larutan Chloroform (CH_3CL), H_2SO_4 1 : 35 Aquadest, Sodium Sulfat.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Corong Pisah, Beaker Glas, Corong, Kertas Saring, Pipet Gondok, Gelas Ukur, Labu Ukur, Tissu, Pump Pippete, Pipet Tetes, Shaker, Spektrofotometri, Alat Filter.

Prosedur

Pengukuran nilai pH sampel limbah

Sampel limbah yang sebelumnya mengendap diaduk terlebih dahulu. Pastikan pH meter telah terkalibrasi dan dalam keadaan baik (menggunakan 780 pH meter). Kemudian cek pH sampel limbahnya sebelum dilakukan analisa.

Analisis Anion Metoda Spektrofotometri UV-Vis (650 nm)

Disiapkan 4 buah corong pisah 250 mL, beri label (A1,A2, B1,B2) + 50 mL Aguadest untuk masing-masing corong, setelah itu + Indikator Methylene Blue 5 mL untuk masing-masing corong, + Larutan Alkali sebanyak 10 ml, + Larutan Chloroform sebanyak 15 mL, kemudian kocok dan buang gas, lalu shaker selama ± 10 menit, setelah selesai, maka gas dibuang dan letakkan corong pada rak corong, buka tutup dan biarkan lapisan bawah dan atas terpisah, setelah itu amati. Jika lapisan bawah terlihat lebih keruh maka buang lapisan bawah dan ditampung dengan beaker glass, kemudian + 15 mL chloroform pada masing-masing corong, kocok dan buang gas, Lalu shaker selama ± 10 menit. Lakukan pengerjaan ini hingga larutan bawah terlihat jernih, setelah larutan bawah jernih buang larutan tersebut dan ditampung dengan beaker glass, pada corong A1 ditambahkan sampel final clarifire dan pada corong A2 ditambah sampel effluent T-902 dengan pipet gondok sebanyak 50 mL, + chloroform 15 mL pada masing-masing corong, aduk dan buang gas, kemudian shaker selama ± 10 menit. *corong B1 dan B2 abaikan untuk sementara, setelah selesai di shaker, gas dibuang. Lalu larutan bawah corong A1 dan A2 dimasukkan kedalam corong B1 dan B2, Kemudian didalam corong A1 dan A2 ditambahkan chloroform sebanyak 15 mL, kocok dan buang gas, dicorong B1 dan B2 ditambahkan H_2SO_4 1 : 35 sebanyak 3 mL dengan pipet gondok, kemudian ke -4 corong di shaker selama 10 menit. Selanjutnya larutan bawah B1 dan B2 ditampung ke dalam wadah berisi Sodum Sulfate, kemudian larutan tersebut disaring dengan labu ukur 50 mL, Setelah selesai, paskan larutan dalam labu ukur 50 mL dengan chloroform sampai tanda tera dan homogenkan. Cek nilai Absorbance pada spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 650 nm, Catat nilai Absorbance dan hasil kemudian input data.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari penelitian yang dilakukan terhadap penentuan kadar surfaktan anion dalam sampel air limbah didapatkan hasil yang dapat dilihat pada Tabel 1. berikut :

Tabel 1 .Data Analisa Kadar Anion surfaktan

Sample Name	Date	Anion (mg/l)
Final Clarifire	Minggu 1	0,14
Effluent T-902		0,14
Final Clarifire	Minggu 2	0,48
Effluent T-902		0,46
Final Clarifire	Minggu 3	0,45
Effluent T-902		0,32
Final Clarifire	Minggu 4	0,60
Effluent T-902		0,58
Baku Mutu	Max	5 (mg/L)

Dari tabel 1. didapat untuk analisa kandungan kadar anion surfaktan pada sampel limbah Final Clarifire pada minggu pertama sebesar 0,14, pada minggu ke dua sebesar 0,48, pada minggu ke tiga sebesar 0,45, dan pada minggu ke empat sebesar 0,60. Sedangkan pada sampel Effluent T-902 pada minggu pertama kandungannya sebesar 0,14, pada minggu ke 2 sebesar 0,46, pada minggu ke 3 sebesar 0,32. dan pada minggu ke empat sebesar 0,58. Kadar yang di dapatkan dari sampel final clarifire dan effluent T-902 setiap minggunya semakin meningkat. Memperlihatkan nilai absorbansi dari larutan standar MBAS. Nilai yang didapat telah memenuhi spesifikasi dari KSTM (*Kao Standar Testing Methode)* yakni dibawah 5 mg/L air limbah . Hasil kadar surfaktan anion pada limbah masih dibawah batas standar yang ditentukan. Hasil kadar anion surfaktan yang didapat pada limbah final clarifire adalah 0,14 – 0,60 mg/L. Sedangkan pada sampel Effluent T.902 adalah 0,14 – 0,58 mg/L. [7]

Kadar deterjen dalam suatu air limbah dapat diuji dengan MBAS menggunakan metode Spektrofotometri Uv-Vis panjang gelombang 650 nm. Selanjutnya dilakukan ekstraksi pelarut pada sampel limbah. Prinsipnya adalah distribusi zat berdasarkan kelarutan terhadap pelarut yang ditambahkan. Tujuan dari perlakuan ini adalah agar surfaktan anionic terikat dengan *methylene blue* dan terlarut dalam fase kloroform ketika diekstraksi dan dibaca

konsentrasinya menggunakan spektrofotometri Uv-Vis pada panjang gelombang 650 nm.[8] Pada saat dilakukan pengocokan, akan timbul gelembung-gelembung yang merupakan emulsi sebab air limbah lebih kompleks kandungan materinya. Jika kadar surfaktan anion dalam sampel limbah tinggi, maka akan menunjukkan warna biru pekat pada fase kloroform setelah dikocok.[9]

Kurva kalibrasi merupakan grafik yang menyatakan hubungan kadar larutan baku dengan hasil pembacaan absorban larutan, yang biasanya merupakan garis lurus. Nilai absorban yang didapat kemudian dibuatkan kurva kalibrasi standar MBAS nilai konsentrasi larutan standar sehingga akan didapatkan nilai koefisien korelasi (r). Jika nilai regresi tersebut mendekati 1 atau > 0,95, (nilai R minimum adalah 0,998) maka dapat dikatakan bahwa hasil dari pembuatan larutan standar memiliki tingkat keakuratan yang cukup baik, karena data regresi yang dihasilkan sudah mendekati data sebenarnya atau memiliki selisih yang cukup kecil.[10]

Dilakukan penentuan kadar MBAS dalam air limbah sehingga diperoleh data konsentrasi MBAS dalam sampel. Dari data tersebut kemudian dilakukan standar pengujian Penghitungan *yang* dilakukan untuk mengetahui tingkat keakuratan data yang diperoleh pada kesesuaian antara hasil uji dengan perolehan kembali dari standar yang ditambahkan agar mengetahui efek matriks pada sampel yang dapat dikatakan sebagai tingkat akurasi.[11]

Deterjen sangat berbahaya bagi lingkungan karena dari beberapa kajian menyebutkan bahwa detergen memiliki kemampuan untuk melarutkan bahan dan bersifat karsinogen, selain gangguan terhadap masalah kesehatan, kandungan detergen dalam air minum akan menimbulkan bau dan rasa tidak enak. [12]

Ada dua ukuran yang digunakan untuk melihat sejauh mana produk kimia aman di lingkungan yaitu daya racun (toksisitas) dan daya urai (*biodegradable*). Ini terjadi karena penggunaan deterjen dengan kandungan fosfat tinggi. Eutrofikasi menimbulkan pertumbuahan tak terkendali bagi eceng gondok dan menyebabkan pendangkalan sungai. Sebaliknya deterjen dengan rendah fosfat beresiko menyebabkan iritasi pada tangan dan kaustik. Karena diketahui lebih bersifat alkalis. Tingkat keasamannya (pH) antara 10 – 12.[13]

KESIMPULAN

Dari hasil analisa didapatkan bahwa : kadar anion sulfaktan pada sampel limbah Final Clarifire berkisar antara 0,14 - 0,60 mg/L, sedangkan pada sampel Effluent T-902 berkisar antara 0,14 – 0,58. Pada spesifikasi dari KSTM *(Kao Standar Testing Methode)* kadar anion berkisar 5 mg/L. Dapat disimpulkan bahwa kadar Anion selama empat minggu tidak melampaui syarat baku mutu yang telah ditetapkan oleh perusahaan.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Hindarko, S., 2003, " Mengolah Air Limbah Supaya Tidak Mencemari Orang Lain", ESHA, Jakarta

[2] Supriyono, E.; Takashima, F.; Strussman, C.A., 1998, *Toxicity of LAS to Juvenile Kuruma Shrimp, Penaeus japonicus : A Histopathological Study On Acute and Subchronic Levels*, Journal of Tokyo University of Fisheries, Japan, Vol. 85- 1-10

[3] Connel, D.W.; miller, G.J., 1995, *Kimia dan Ekotoksikologi Pencemaran,* UI-Press: Jakarta

[4] Sugiharto, 1987, "Dasar-dasar Pengelolahan Air Limbah", Edisi Pertama, UI Press, Jakarta

[5] Effendi, H, 2003, *Telaah kualitas Air Bagi pengelolaan Sumber Daya dan Lingkungan Perairan,* Jurusan MSP Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan IPB, Bogor

[6] Sastrawijaya, A. T., 1991, "Pencemaran Lingkungan", Rineka Cipta, Jakarta

[7] Sawyer, C. N., McCarthy, P. L., and Parkin, G. F.,1967, " Chemistry for the Environmental Engineering and Science", McGraw-Hill Company, Singapore
Environmental Engineering and Science", McGraw-Hill Company, Singapore

[8] Fessenden, Ralph, 1986, *Kimia Organik, edisi ketiga,* Wadsworth, Inc., Belmont: California; a.b. : Pudjaatmaka, A.H., Erlangga : Jakarta

[9] Achmad, Rukaesih, 2004, *Kimia Lingkungan, Edisi kesatu,* ANDI : Yogyakarta

[10] Budiawan., Fatisa, Y., Khairani, N. 2009. *Optimasi Biodegradabilitas Dan Uji Toksisitas Hasil Degradasi Surfaktan Linier Alkilbenzena Sulfonat (LAS) Sebagai Bahan Deterjen Pembersih*. Jurnal makara sains vol.13 no.2 November 2009: 125-133.

[11] Rudi, La, Suratno, W., dan Paundanan, J., 2004, *Perbandingan Penentuan Surfaktan Anionik Dengan Spektrofotometer UV-ST Menggunakan Pengompleks Malasit hijau Dan Metilen biru*, Jurnal Kimia Lingkungan, Vol. 6 No. 1, Surabaya: Universitas Airlangga

[12] Admin, 2010, *Pencemaran Limbah Detergent, Dampak dan Penanganan Limbah Detergent,* platika.blogspot [18 Februari 2012]

[13]Lutfi, A. 2009. www. Chem-is-Try.org. *Sabun dan Detergen*. Diakses pada 27 Februari 2009

SNK03-07
OPTIMASI METODE ELEKTROKOAGULASI MENGGUNAKAN ELEKTRODA Al UNTUK REMEDIASI AIR LINDI TPST PIYUNGAN BANTUL YOGYAKARTA

RosnaliaWidyan[1*], FebbyYulia Hastika1, Akbar Haditya[1], Ikwan Arifin[1],Rudy Syah Putra[1,2*],

[1]Department of Chemistry and [2]Environmental Remediation Research Group, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Islam Indonesia,

Jl. Kaliurang km. 14, Yogyakarta 55584, Indonesia

**Corresponding author: rudy.syahputra@uii.ac.id (Rudy)*

Telp. +62-81327709104

ABSTRAK

Pembuangan sampah ke TPA adalah strategi pengelolaan sampah yang umum bagi banyak negara di seluruh dunia. Pengelolaan Sampah terpadu (TPST) di TPA Piyungan di Kabupaten Bantul Provinsi Yogyakarta, Indonesia telah menampung setiap hari sekitar 350-400 ton limbah padat termasuk limbah cair yaitu lindi. Lindi adalah cairan yang dihasilkan dari pemaparan air hujan pada timbunan sampah yang dikumpulkan di dasar landfill. Dalam studi ini, telah dilakukan proses elektrokoagulasi menggunakan elektroda aluminium dengan arus 10 volt selama 37 jam. Arus listrik yang diberikan ke anoda akan melarutkan Alumunium ke dalam larutan yang kemudian bereaksi dengan OH^- ion (dari katoda) membentuk $Al(OH)_3$. Hidroksida Al membentuk flokulan Dan koagulan dengan partikel tersuspensi, sehingga terjadi pemisahan zat padat dari cairan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses elektrokoagulasi mampu menurunkan konsentrasi BOD hingga123 mg/L, konsentrasi TDS sebesar 3587 mg/L dan meningkatkan konsentrasi DO sebesar5.5 mg/L.

***Kata kunci**: Airlindi, Elektrokoagulasi, BOD, DO, TDS, Logam berat.*

ABSTRACT

The disposal of solid waste to landfill is a waste management strategy common to many countries worldwide. Integrated solid waste management (TPST) at Piyungan landfill in Bantul District of Yogyakarta Province, Indonesia has accommodating every day about 350-400 t of solid waste including a liquid waste namely leachate. Leachate is the liquor that is collected at the base of landfills after rainwater has entered the emplaced waste materials and leached out contaminants. The elctrocoagulation was preceded at 28 h in a constant volt of 10 V using Al as anode and cathode. The dissolved Al reacts with OH^- ions (from the cathode) and formed $Al(OH)_3$. Furthermore, the hydroxide Al forms a flocculants and coagulant with suspended particles, resulting a solid separation of from liquid.The results showed electrocoagulation process was able to reduce the BOD concentration to 123 mg/L, the TDSconcentration to 3587 mg/L and increase the DO concentration to 5.5 mg/L.

***Keywords** :Leachate, Electrocoagulation, BOD, DO, TDS and Heavy Metal.*

PENDAHULUAN

Tempat Pengolahan Sampah Terpadu (TPST) Piyungan, Bantul, Yogyakarta adalah salah satu tempat pembuangan akhir sampah yang dapat menghasilkan limbah B3. Pada musim penghujan, sampah yang menumpuk dan tidak dikelelola ini akan menjadi satu dengan air hujan yang menghasilkan limbah yang sering disebut dengan air lindi (*leachate*), sehingga mengakibatkan pencemaran lingkungan yang berdampak pada kesehatan manusia dan organisme hidup lain. Hasil uji laboratorium AKL Depkes Yogyakarta menunjukkan air lindi dari TPST tersebut mengandung BOD sebesar 1032 mg/L dan COD sebesar 1351 mg/L. Pengolahan limbah air lindidi TPST selama ini dilakukan dengan proses koagulasi, flokulasi, Dan *biocide*. Namun proses tersebut dipandang belum efisien dalam penanganan limbah air lindi, dikarenakan beberapa kelemahan dalam pengolahan air lindi seperti proses koagulasi hanya dapat mengikat/menggumpalkan kotoran dalam air (ion positif), sedangkan proses flokulasi hanya dapat mengendapkan kotoran yang sudah menggumpal dalam air dan proses biosida hanya untuk membunuh bakteri dalam air lindi(Suhartini, 2008).

Berbagai penelitian telah menunjukkan elektrokoagulasi sebagai teknik yang efisien untuk pembuangan polutan pada air limbah. Hasil penelitian secara konsisten telah menunjukkan bahwa elektrokoagulasi adalah salah satu teknik yang menjanjikan untuk pengolahan air limbah, mendapatkan efisiensi pembuangan antara 70 hingga 95 % dalam hal COD dan BOD, serta lebih sedikit menghasilkan endapan atau kotoran dibandingkan prosedur-prosedur alternatif (Barreza-D'iaz dkk. 2003a).

Menurut Susetyaningsih (2008), proses elektrokoagulasi merupakan gabungan dari proses elektrokimia dan proses flokulasi-koagulasi. Kelebihan dari proses ini untuk mengolah limbah cair adalah pada proses ini tidak ada penambahan bahan kimia. Pada elektrokoagulasi terjadi proses elektrokimia yang akan melepaskan Al^{3+} dari plat elektroda (anoda) sehingga membentuk flok $Al(OH)_3$ yang mampu mengikat kontaminan Dan partikel-partikel dalam limbah.

Teknik elektrokoagulasi memiliki beberapa kelebihan yaitu peralatan sederhana, mudah dalam pengoperasian, waktu yang singkat, tidak memerlukan bahan kimia tambahan, Dan hanya menghasilkan padatan dalam jumlah kecil. Teknik ini menunjukkan keefektifan teknologi dalam mengatasi permasalahan lingkungan, terutama untuk mengurangi permasalahan limbah (Chen,2004; Mollahdkk, 2001; Rajeshwardkk, 1994)

Reaksikimia yang terjadipada proses elektrokoagulasi yaitu reaksi reduksi oksidasi. Reaksi ini terjadi karena adanya arus listrik (DC).Terjadi pergerakandari ion-ion yaitu ion positif (kation) yang bergerak pada katoda yang bermuatan negatif.Sedangkan ion-ion negatif bergerak menuju anoda yang bermuatan positif (anion) (HaridanHarsanti, 2010).

Pada penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi metode pengolahan limbah lindi menggunakan metode elektrokoagulasi .Elektroda yang digunakan pada metode ini adalah batang aluminium sebagai anoda Dan katoda. Proses Elektrokoagulasi digunakan untuk menurunkan kandungan organik yang terdapat di dalam air lindi. Pengolahan limbah dengan metode ini diharapkan dapat memenuhi standar Kementrian Lingkungan Hidup No.51/MENLH/10/1995 yang menyatakan konsentrasi BOD 150 mg/L dan COD 300 mg/L.

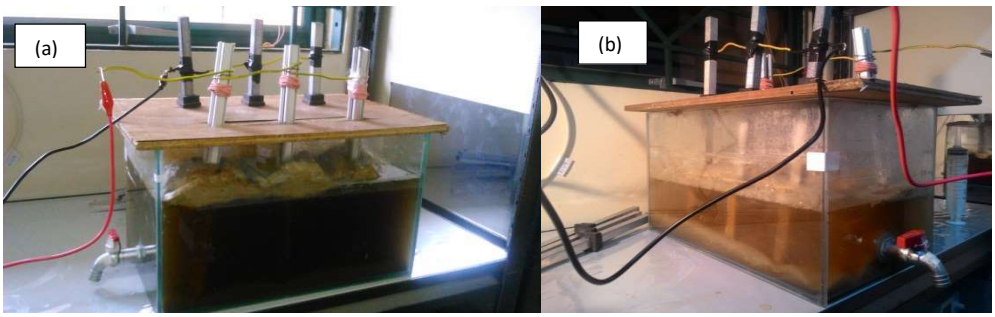
METODE PENELITIAN

Alat Dan Bahan

Sampel limbah air lindi diambil dari Tempat Pengolahan Sampah Terpadu (TPST) Piyungan, Bantul, Yogyakarta. Alat yang digunakan berupa *Power Supply* merek SANFIX, Multimeter, DO meter. Reaktor elektrokoagulasi yang digunakan memiliki panjang 40 cm, lebar 30 dan tinggi 30 cm dengan volume 30 L.

Prosedur Penelitian

Proses elektrokuagulasi ini menggunakan elektroda aluminium sebagai anoda dan katoda elektroda, ketika arus listrik dialirkan maka ion Al^{3+} yang dihasilkan dari anoda akan bereaksi secara simultan dengan Ion Hidroksi dan Hidrogen membentuk koagulan aktif $Al(OH)_3$, proses ini dilakukan selama 25 jam dengan konstan arus 10 Volt. Gambar (a) dan (b) memperlihatkan bahwa proses elektrokoagulasi berjalan optimal yang ditandai dengan terbentuknya flok pada dasar wadah Dan permukaan limbah sehingga warna limbah setelah pengolahan menjadi kuning jernih.



Gambar 1. Proses elektrokoagulasisetelah 5 jam (a), Proses elektrokoagulasisetelah25 jam (b).

Uji COD dan BOD

Pengambilan sampel untuk COD dan BOD dilakukan menggunakan botol winkler, sampling dilakukan dengan mengisi penuh botol tersebut agar tidak udara yang terperangkap karena dapat mempengaruhi hasil uji. Analisis konsenentrasi COD dan BOD diukur menggunakan metode SNI 6989.2-2009 dan SNI 6989.72-2009 dengan spektofotometer *UV-Vis*.

Uji pH, Konduktivitas, *TDS, DO* danSuhu

Lima parameter diatas merupakan parameter pendukung COD Dan BOD. Pengujiannya dilakukan dengan mencelupkan elektroda masing-masing alat kedalam gelas beker yang berisilimbah, setiap parameter uji elektoda dicuci dan dilap meggunakan *tissue* agar hasil uji tidak mempengaruhi hasil yang lain. Pengujian nilai pH, Suhu dan DO menggunakan alat multimeter, TDS dan Konduktivitas menggunakan TDS meter.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analsis COD, BOD dan DO

Biologycal Oxygen Demand (BOD) dan *Chemical Oxygen Demand* (COD) mempunyai peranan penting dalam penentuan kualitas suatu perairan, yaitu sebagai parameter penentuan kualitas suatu perairan (Salmin, 2005). Kandungan BOD dan COD dapat membantu mikroorgasisme dalam menguraibahan-bahan organic perairan (Salmin, 2005). Nilai COD dalam air limbah biasanya lebih tinggi dari pada nilai BOD karena lebih banyak senyawa kimia yang dapat teroksidasi secara kimia dibanding secara oksidasi secara biologi (Tchobanoglous, 1991).

Semakin banyak bahan organic dalam air, maka semakin besar BOD nya sedangkan DO akan semakin rendah. Air yang bersih adalah DO nya tinggi, sedangkan BOD Dan zat terlarutnya rendah. Apabila kadar Oksigen terlarut berkurang mengakibatkan hewan-hewan yang menempati perairan tersebut mati. Dan jika kadar BOD dan COD meningkat menyebabkan perairan menjadi tercemar (Zulkifli, 2009). Hal ini sangat berbahaya apabila limbah lindi langsung dibuang keperairan. Tabel1 menunjukkan hubung anantara konsentrasi COD, BOD dan DO.

Tabel1. Penurunan konsentrasi BOD, COD dan DO setelah proses elektrokoagulasi selama 25 jam.

Parameter	Waktu (Jam)			
	0	6	13	25
DO, mg/L	0,7	2,5	3,1	5,5
BOD, mg/L	107,4	141	141	123
COD, mg/L	867,093	921	989	709

Nilai *TDS* dan Konduktivitas

Padatan terlarut total atau Total Dissolved Solid (TDS) adalah bahan-bahan terlarut (diameter 10^{-6} mm) dan koloid (diameter 10^{-6} mm – 10^{-3} mm) yang berupa senyawa-senyawa kimia dan bahan-bahan lain yang tidak tersaring pada kertas saring berdiameter 0,45 µm. TDS biasanya disebabkan oleh bahan-bahan anorganik yang berupa ion-ion yang biasa ditemukan di air limbah seperti air lindi yang memiliki TDS tinggi. Hal ini terjadi karena adanya senyawa kimia yang banyak terdapat pada air lindi yang juga mengakibatkan tingginya nilai konduktivitas atau Daya Hantar Listrik (DHL) (Effendi, 2003).

Gambar 3 menunjukkan penurunan konsentrasi TDS dan konduktivitas. Bila proses elektrokoagulasi berlangsung semakin lama maka konsentrasi TDS semakin rendah. Hal yang sama juga terjadi pada nilai konduktivitas yang semakin menurun. Hal tersebut terjadi karena terbentuknya flok $Al(OH)_3$ pada dasar wadah (Effendi, 2003).

Tabel 2.Penurunankonsentrasi TDS dankonduktivitassetelah proses elektrokoagulasiselama 25 jam.

Parameter	Waktu (Jam)			
	0	6	13	25
TDS, mg/L	4290	3983	3480	3587
Konduktivitas, µs/cm	8542	8047	7700	7179

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil di atas maka dapat disimpulkan bahwa semakin lama proses elektrokoagulasi pada limbah air lindi, maka konsentrasi BOD, COD, TDS Dan konduktivitas akan semakin menurun. Sedangkan nilai DO, pH dan Suhu mengalami peningkatan yang tidaksignifikan. Hasil ini menunjukkan bahwa metode elektrokoagulasi dapat digunakan untuk remediasi limbah air lindi yang berasal dari TPST Piyungan, Bantul, Yogyakarta.

DAFTAR PUSTAKA

[1]. Barrera-Diaz, C. Palomar-Pardav'e, M., romero-Romo, M., Martinez,S. 2003a. *Chemical and electrochemical considerations on the removal process of hexavalent crhomium from aqueous media*. J. Appl. Electrochem 33:61-71.

[2]. Chen, G. *Electrochemical technologies in wastewater treatment*, Sep.Purif. Technol. 38 (2004) 11–41.

[3]. Effendi, H. 2003.*Telaah Kualitas Air Bagi Pengelolaan Sumberdaya dan Lingkungan Perairan*.Yogyakarta :Kanisius.

[4]. Hari,BP., Harsanti, M., 2010, *Pengolahan Limbah Cair Tekstil Menggunakan Proses Elektokoagulasi Dengan Sel Al-Al*, Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan", Yogyakarta.

[5]. Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J. R., and Cocke, D. L., (2001), *Electrocoagulation (EC) – Science and Aplications, Gill Chair of Chemistry & Chemical Engineering*, Lamar University, Beaumont, TX 77710, USA.

[6]. Rajeshwar, K., J.G. Ibanez, G.M. Swain, J. *Appl. Electrochem*. 24 (1994) 1077.

[7]. Salmin., 2005, Oksigen Terlarut (DO) dan Kebutuhan Oksigen Biologi (BOD) Sebagai Salah Satu Indikator Untuk Menentukan Kualitas Perairan. *Oseana*.30(3): 21-26.

[8]. Susetyaningsih, R., Kismolo, E., Prayitno, 2008, *Kajian Proses Elektrokoagulasi Untuk Pengolahan Limbah Cair*, Seminar Nasional IV SDM Teknologi Nuklir Yogyakarta, ISSN 1978-0176.

[9]. Suhartini, 2008, *Pengaruh keberadaan tempat pembuangan akhir (tpa) sampah Piyungan terhadap kualitas air sumur penduduk di sekitarnya, Hasil Penelitian Dana FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta*, Yogyakarta.

[10]. Tchobanoglous, G danBruton, F.L., 1991, *Wastewater Engeenering,* Third Edition New York : McGraw Hill.

[11]. Zulkifli, Hilda., 2009, *Status Kualitas Sungai MusiBagianHilirDitinjau Dari KomunitasFitoplankton*, BerkalaPenelitianHayati. 15(1):5-9.

SNK03-08

PENGARUH SUHU DAN WAKTU KONTAK PADA DAYA SERAP KITOSAN DARI LIMBAH CANGKANG UDANG TERHADAP ION LOGAM MERKURI DALAM AIR

THE EFFECT OF TEMPERATURE AND CONTACT TIME ON THE ADSORPTION OF CHITOSAN FROM SHRIMP SHELL WASTE TO DISSOLVED MERCURY ION IN WATER

Teja Dwi Sutanto*, Charles Banon, dan Inda Pratiwi

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Bengkulu
Jl. Raya WR. Supratman Bengkulu, 38371A

tejads@unib.ac.id

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian untuk menentukan pengaruh suhu dan waktu kontak pada daya serap kitosan dari limbah cangkang udang terhadap ion merkuri terlarut dalam air.Mula-mula senyawa kitin dari limbah cangkang udang udang diisolasi dengan cara deproteinasi dan demineralisasi. Senyawa kitin kemudian ditransformasikan menjadi kitosan dengan proses deasetilasi. Kitosan yang dihasilkan kemudian digunakan untuk menyerap ion logam merkuri dalam air. Hasil penelitian menunjukkan bahwa makin tinggi suhu dan makin lama waktu kontak ternyata makin besar daya serap kitosan terhadap ion logam merkuri dalam air. Daya serap terbesar diperoleh pada waktu kontak 45 menit dan suhu 50 ^{o}C yaitu sebesar 2,542 mg/g.

Kata kunci : *kitin, kitosan, cangkang udang, daya serap, merkuri*

ABSTRACT

Research was conducted to determine the effects of temperature and contact time on the adsorptive capacity of chitosan from shrimp shell waste to mercury ions dissolved in water. First chitin compound from shrimp waste shrimp shells isolated by means deproteination and demineralization. Then transformed to chitosan compound by deacetilation. The resulting.chitosan then used to adsorb mercury metal ions in water. The results showed that the higher the temperature and the longer the contact time turned out to be the greater absorption of chitosan against mercury metal ions in water . The best absorption capacity is obtained at the contact time of 45 minutes and temperature of 50 ° C is equal to 2,542 mg/g.

Keywods: *chitin, chitosan, shrimp shell, adsorptive capacity, mercury*

PENDAHULUAN

Bengkulu merupakan salah satu daerah pengekspor udang di Indonesia. Udang yang diekspor kebanyakan adalah jenis lobster. Udang lobster biasanya diekspor dalam bentuk daging beku yang menyisakan 60-70% dari berat udang berupa limbah cangkang udang yang berupa kulit dan kepala udang. Limbah cangkang udang lobster sisa ekspor yang jumlahnya

sangat banyak tersebut masih belum banyak dimanfaatkan sehingga kebanyakan merupakan limbah yang mengganggu lingkungan. Dengan sedikit perlakuan, limbah cangkang udang tersebut dapat diubah menjadi material yang mempunyai nilai ekonomis tinggi yaitu berupa senyawa kitosan [1].

Kitosan merupakan senyawa yang berbentuk serbuk berwarna putih yang semi transparan dan tidak toksik. Kitosan mempunyai gugus amino dan hidroksil sehingga mempunyai reaktifitas yang tinggi dan bersifat polielektrolit kation sehingga dapat berperan sebagai adsorben dan penukar kation. Karena sifat sebagai adsorben dan penukar kation ini maka kitosan akan dapat digunakan sebagai adsorben logam berat seperti merkuri (Hg) yang ada di lingkungan perairan [2].

Dengan mengolah limbah cangkang udang menjadi kitosan dan menggunakannya untuk menyerap logam merkuri dalam air maka disamping dapat mengurangi permasalahan lingkungan akibat limbah cangkang udang sisa ekspor juga dapat meningkatkan nilai ekonomis dari limbah cangkang udang. Permasalahannya adalah bagaimana cara membuat kitosan dari limbah cangkang udang serta bagaimana pengaruh suhu dan waktu kontak kitosan sebagai adsorben terhadap daya serapnya pada ion logam merkuri dalam air. Berasarkan uraian diatas maka penelitian ini bertujuan untuk membuat kitosan dari limbah cangkang udang dan menggunakannya untuk menyerap ion logam merkuri dalam air pada berbagai suhu dan waktu kontak.

METODE PENELITIAN\

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah cangkang udang, NaOH 3,5% dan 50%, HCl 1 N, aquadest, kertas saring, aluminium foil, kertas indicator universal dan $Hg(NO_3)_2$. $2H_2O$. Semua bahan kimia berkualitas p.a.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Erlenmeyer, labu ukur, gelas kimia, labu ukur, pipet ukur, batang pengaduk, neraca analitis, oven, corong kaca, pipet tetes, pompa vakum, mortar,stopwatch, statif dan klem serta AAS.

Prosedur

Isolasi Kitin dari limbah cangkang udang

Mula-mula dilakukan deproteinasi cangkang udang dengan cara sebanyak 50 gr limbah cangkang udang yang telah dikeringkan ditumbuk halus, lalu ditambah dengan 500 ml NaOH 3,5%, kemudian campuran dipanaskan pada suhu 65 ^{o}C selama 2 jam selanjutnya didinginkan.Selanjutnya campuran disaring dan residu yang diperoleh dicuci dengan aquadest hingga bebas NaOH, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60 ^{o}C selama 4 jam [3, 4, 5, 6].

Langkah berikutnya adalah proses demineralisasi dengan cara residu yang sudah kering dicampur dengan HCl 1 N dengan perbandingan 1 : 15 (b/v), kemudian dibiarkan pada suhu kamar selama 30 menit dan selanjutnya disaring. Residu kemudian dicuci dengan aquadest sampai filtratnya netral, selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 60 ^{o}C selama 4 jam hingga diperoleh kitin [3, 4, 5, 6].

Selanjutnya adalah transformasi kitin menjadi kitosan dengan cara mencampur kitin yang dihasilkan dengan larutan NaOH 50% dengan perbandingan 1 : 10 (b/v), kemudian dipanaskan pada suhu 100 ^{o}C selama 30 menit, selanjutnya didinginkan dan disaring. Residu kemudian dicuci dengan aquadest hingga bebas NaOH, selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 60 ^{o}C selama 4 jam hingga diperoleh kitosan [3, 4, 5, 6].

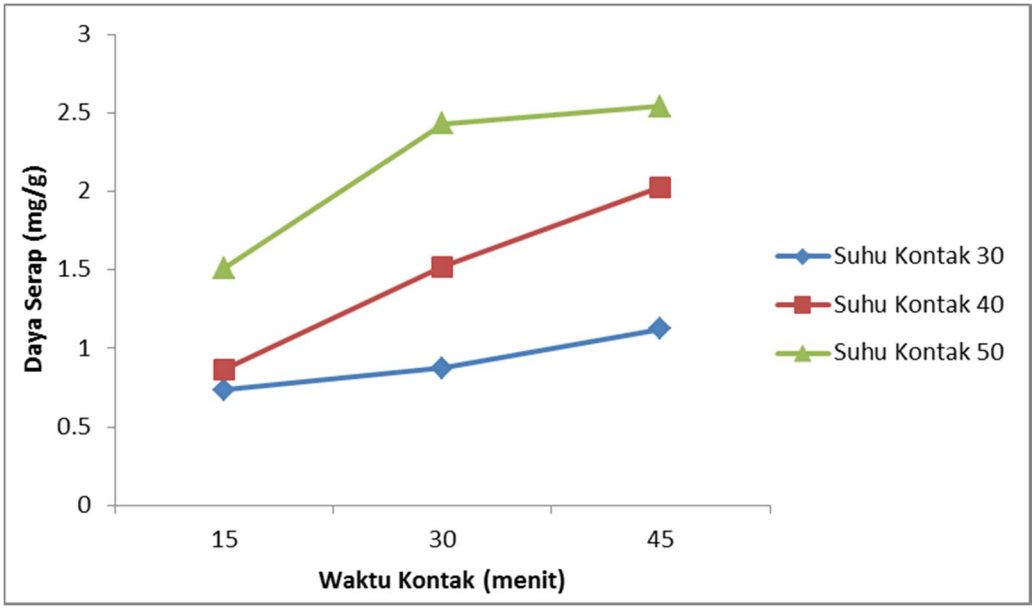
Pengujian daya serap kitosan terhadap ion merkuri dalam larutan

Sebanyak 0,25 gr kitosan yang sudah dibuat dicampur dengan 50 ml larutan yang mengandung ion merkuri dengan konsentrasi 50 ppm, kemudian diaduk dengan cepat selama 15 menit pada suhu kamar (30 ^{o}C), selanjutnya dibiarkan mengendap dan disaring. Selanjutnya konsentrasi ion merkuri dalam filtrat ditentukan dengan menggunakan AAS. Perlakuan tersebut diulangi dengan menggunakan suhu yang berbeda yaitu 40 ^{o}C dan 50 ^{o}C, serta waktu pengadukan selama 30 menit dan 45 menit. Selanjutnya daya serap kitosan terhadap ion merkuri dalam air dihitung dengan membandingkan konsentrasi ion merkuri sebelum dan sesudah penyerapan dan dinyatakan dalam satuan mg/g.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Waktu Kontak Terhadap Daya Serap Kitosan

Hubungan antara waktu kontak dengan daya serap kitosan terhadap ion merkuri adalah seperti yang terlihat pada gambar 1.

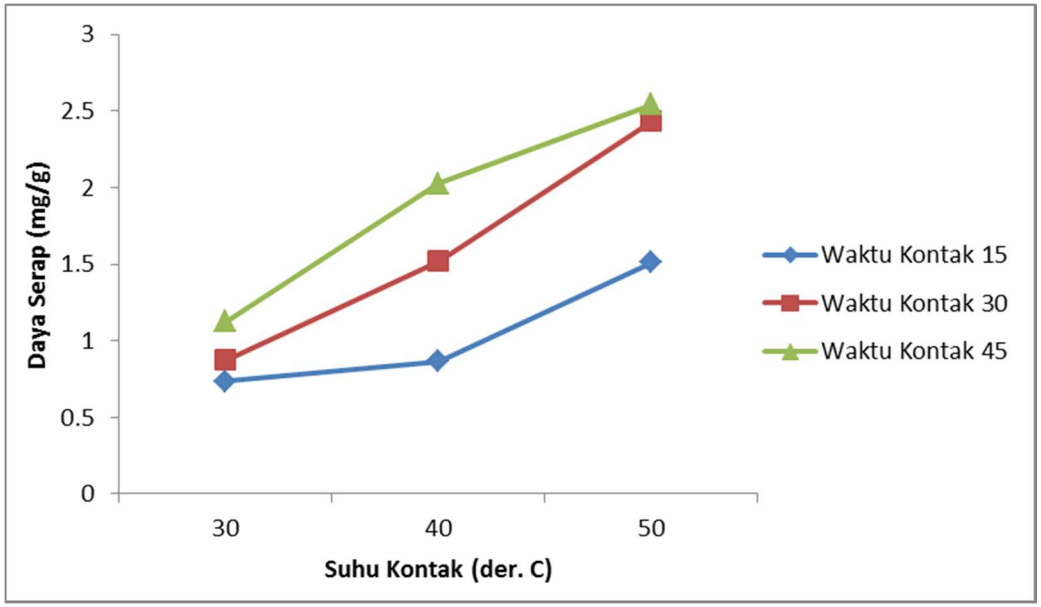


Gambar 1. Kurva daya serap kitosan terhadap ion Hg pada berbagai waktu kontak

Dari gambar 1 diatas terlihat bahwa waktu kontak perpengaruh terhadap daya serap kitosan, yaitu makin lama waktu kontak ternyata daya serap kitosan terhadap ion logam merkuri juga makin besar. Keadaan tersebut terjadi untuk ketiga suhu kontak yang digunakan yaitu 30 ^{o}C, 40 ^{o}C dan 50 ^{o}C, namun kondisi terbaik terjadi pada suhu kontak 50 ^{o}C karena pada suhu tersebut menunjukkan daya serap yang terbesar untuk ketiga waktu kontak. Hal ini disebabkan karena makin lama waktu kontak maka interaksi antara ion merkuri dalam larutan dengan gugus aktif dari kitosan yang berperan dalam proses adsorpsi juga makin banyak, akibatnya ion merkuri yang teradsorpsi oleh kitosan juga semakin banyak. Pada gambar tersebut juga terlihat bahwa waktu kontak 45 menit belum merupakan waktu kontak yang optimum karena masih terlihat kecenderungan yang semakin besar pada waktu kontak hingga 45 menit. Pada penelitian ini kondisi terbaik diperoleh pada waktu kontak 45 menit, dimana pada kondisi ini daya serap kitosan terhadap ion logam merkuri adalah sebesar 2,542 mg/g.

Pengaruh Suhu Terhadap Daya Serap Kitosan

Hubungan antara suhu kontak dengan daya serap kitosan terhadap ion merkuri adalah seperti yang terlihat pada gambar 2.



Gambar 2. Kurva daya serap kitosan terhadap ion Hg pada berbagai suhu kontak

Dari gambar 2 diatas terlihat bahwa suhu kontak sangat berpengaruh terhadap daya serap kitosan, yaitu makin besar suhu kontak maka daya serap kitosan terhadap ion logam merkuri dalam air juga semakin besar. Hal ini terjadi untukj ketiga waktu kontak yang digunakan yaitu 15, 30 dan 45 menit, namun kondisi terbaik diperoleh pada waktu kontak 45 menit karena pada kondisi ini menunjukkan daya serap yang paling besar untuk ketiga suhu kontak yang digunakan. Keadaan ini disebabkan karena maki besar suhu maka gerakan ion-ion merkuri akan semakin cepat sehingga interaksi yang terjadi antara ion merkuri dengan kitosan juga akan semakin banyak dan akibatnya makin banyak ion merkuri yang terserap oleh kitosan. Dalam penelitian ini suhu kontak hingga 50 ^{o}C masih belum merupakan kondisi yang optimum karena masih menunjukkan kecenderungan kenaikan daya serap. Kondisi terbaik diperoleh pada suhu kontak 50 ^{o}C. Pada kondisi ini daya serap kitosan terhadap ion logam merkuri mencapai maksimum yaitu sebesar 2,542 mg/g.

KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kitosan dapat dibuat dari limbah cangkang udang dan dimanfaatkan untuk menyerap ion logam merkuri dalam air. Makin lama waktu kontak dan makin tinggi suhu kontak ternyata daya serap kitosan terhadap ion logam merkuri juga semakin tinggi. Kondisi terbaik diperoleh pada waktu kontak 45 menit dan suhu kontak 50 ^{o}C.

Pada kondisi ini daya serap kitosan terhadap ion logam merkuri mencapai harga maksimum yaitu sebesar 2,542 mg/g kitosan.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Prasetiyo, K. (2004). Pemanfaatan Limbah Cangkang Udang Sebagai Bahan Pengawet Kayu Ramah Lingkungan. Diakses dari http://www.kompas.com. tanggal 22 Juni 2016.

[2] Marganof. (2003). Potensi Limbah Udang Sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium dan Tembaga) di Perairan. Diakses dari http://www.rudyct.com/PPS702-ipb/07134/marganof.pdf. tanggal 26 Juli 2016.

[3] Rochima, E. 2007. Karakterisasi Kitin Dan Kitosan Asal Limbah Rajungan Cirebon Jawa Barat. *Buletin Teknologi Hasil Perikanan*. 10(1) : 9-22.

[4] Purwanti, A. 2014. Evaluasi Proses Pengolahan Limbah Kulit Udang Untuk Meningkatkan Mutu Kitosan Yang Dihasilkan. *Jurnal Teknologi*, 7 (1) : 83-90.

[5] Agustina, S., Swantara, I.M.D. dan Suarta, I.N. 2015. Isolasi Kitin, Karakterisasi, Dan Sintesis Kitosan Dari Kulit Udang. *Jurnal Kimia*. 9 (2),: 271-278

[6] Hargono, Abdulah dan Sumantri, I. 2008. Pembuatan Kitosan Dari Limbah Cangkang Udang Serta Aplikasinya Dalam Mereduksi Kolesterol Lemak Kambing. *Reaktor*, 12 (1): 53-57

SNK03-09

APLIKASI METODE ELEKTROLISIS PLASMA UNTUK DEGRADASI *REMAZOL RED* DALAM LIMBAH PEWARNA BATIK MENGGUNAKAN ELEKTROLIT NaOH

APPLICATION OF CONTACT GLOW DISCHARGE ELECTROLYSIS FOR DEGRADATION OF*REMAZOL RED* IN BATIK DYE WASTE WATER USING NaOH ELECTROLYTE

Tri Sutanti Budikania* Dita Amelia Putri, dan Nelson Saksono**,**

**Politeknik AKA Bogor, Jl. Pangeran Sogiri Jl. Tanah Baru No.283, Bogor, Jawa Barat*

***Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424*

email: trisutanti_budika@yahoo.co.id

ABSTRAK

Elektrolisis Plasma merupakan salah satu metode yang terbukti mampu dalam mendegradasi limbah organik karena sangat produktif dalam menghasilkan radikal hidroksil.Penelitian ini bertujuan untuk mendegradasi Remazol Red dalam limbah pewarna batik dengan menggunakan metode elektrolisis plasma.Pengukuran konsentrasi hidrogen peroksida yang merupakan indikator keberadaan radikal hidroksil juga dilakukan pada beberapa variabel penting yaitu tegangan dan konsentrasi elektrolit.Spektrum serapan ultraviolet-sinar tampak (UV-Vis) digunakan untuk memantau proses degradasi. Hasil penelitian menunjukkandegradasi Remazol Red mencapai 98,69% yang dicapai dengan larutan elektrolit NaOH 0,02 M, tegangan 700V dan kedalaman anoda 0,5 cm dengan suhu dijaga pada 60-70^{0}C.

Kata Kunci: Degradasi,Elektrolisis Plasma, Remazol Red

ABSTRACT

Contact Glow Discharge Electrolysis (CGDE) is a method which has been approved to degrade organic wastewater because it is very productive in producing hydroxyl radical. This study aims to degrade Remazol Red in Batik dye waste water by using CGDE method. Measurement of hydrogen peroxide concentration as an indicator of the presence of hydroxyl radical also performed in various influencing factors such as applied voltage and electrolyte concentration. Ultraviolet-Visible (UV-Vis) absorption spectra were used to monitor the degradation process. The result of study showed that percentage degradation was 99.97% which obtained by using NaOH 0.02 M, applied voltage 700 volt, anode depth 0.5 cm and the temperature of solutions was maintained at 60-70 ^{0}C.

Keywords: CGDE, Degradation, Remazol Red

PENDAHULUAN

Penggunaan batik yang semakin luas dan modern diikuti dengan produksinya yang terus meningkat.Berdasarkan data Kementerian Perdagangan RI, terjadi peningkatan jumlah unit usaha batik selama lima tahun sejak 2011 hingga 2015 yang tumbuh 14,7% dari 41.623 unit menjadi 47.755 unit. Rata-rata limbah cair yang dihasilkan suatu UKM batik mencapai 2.500 L per hari.UKM memiliki keterbatasan pada modal sehingga limbah yang dihasilkan langsung dibuang ke sungai tanpa diolah terlebih dahulu.

Di dalam limbah yang dibuang mengandung senyawa organik kompleks berupa zat warna.Penggunaan pewarna yang paling banyak digunakan industri batik adalah pewarna azo yaitu sekitar 60-70% dari total 10.000 pewarna [1].Salah satu pewarna azo yaitu *Remazol Red* yang banyak digunakan di UKM Batik karena tergolong murah dan mudah memberi warna cerah. Pewarna azo dan hasil metabolitnya toksik dan berpotensi karsinogenik sehingga buangan limbah cair industri dapat berpengaruh pada kualitas air dan dapat menjadi ancaman bagi publik [1].

Balai Besar Teknik Kesehatan Lingkungan dan Pengendalian Penyakit (BTKLPP) Yogyakarta menemukan fakta bahwa sampel limbah cair warna merah mengandung COD sebesar 13.800 mg/L. Padahal dalam Keputusan MENLH No.51 tahun 1995 disebutkan bahwa ambang batas pewarna adalah 0-15 mg/L dan ambang batas COD-nya adalah 150 mg/L. Mengingat bahaya yang ditimbulkan, maka diperlukan penanganan untuk mengurangi kadar pewarna sebelum dibuang ke lingkungan.

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk degradasi limbah pewarna seperti fotokatalisis, ozonasi, biodegradasi dan elektrolisis plasma.Di antara keempat metode tersebut, elektrolisis plasma memiliki kelebihan pada produksi radikal OH yang tinggi dibandingkan metode lain [2].Radikal OH merupakan oksidator yang paling kuat yang dapat mengoksidasi senyawa organik kompleks seperti *dyes, alizarin red S, p-nitrotoluene,* dan *aniline* [3].

Pada proses elektrolisis plasma, produktivitas dan reaktivitas radikal hidroksil dalam mendegradasi limbah dipengaruhi oleh beberapa variabel seperti tegangan, konsentrasi elektrolit dan kedalaman anoda. Bismo (2013) telah melakukan penelitian mengenai pengaruh kedalaman anoda terhadap proses degradasi limbah ammonia. Hasil penelitian menunjukkan anoda dengan kedalaman 1 dan 3 cm memiliki presentase degradasi lebih besar dibanding dengan kedalaman 0 cm (menyentuh permukaan larutan) [4]. Oleh karena itu pada penelitian ini akan dicoba variasi kedalaman anoda untuk degradasi limbah *Remazol Red*.

Pengolahan limbah pewarna *Remazol Red* menggunakan metode elektrolisis plasma diharapkan dapat mendegradasi *Remazol Red* sesuai dengan standar baku mutu limbah cair industri. Efektivitas dari degradasi limbah dapat diperoleh dengan mengetahui kondisi optimum pada proses elektrolisis plasma, yang dilihat dari aspek konversi yang dihasilkan. Oleh karena itu perlu adanya penelitian lebih lanjut untuk mengetahui pengaruh variabel-variabel operasi terhadap kinerja elektrolisis plasma untuk menghasilkan limbah yang sesuai dengan standar baku mutu limbah cair industri.

METODE PENELITIAN

Metode penelitian terdiri atas bahan dan alat yang digunakan serta prosedur kerja yang dilakukan pada penelitian ini.

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah zat warna *Remazol Red* sintetis dengan konsentrasi 250 mg/L dan NaOH sebagai elektrolit.

Peralatan

Reaktor terbuat dari beaker glass dengan kapasitas 2000 mL dan dilengkapi dengan sistem pendingin berupa cooling jacket yang berfungsi untuk menjaga suhu reaktor rentang 50-60 oC (Gambar 1).Panas yang berasal dari larutan diserap oleh air yang mengalir secara kontinyu dari tangki air pendingin menuju cooling jacket.Di dalam reaktor terdapat katoda (-) berupa stainless steel dengan panjang 15 cm dan diameter sebesar 0,8 cm serta anoda (+) berupa tungsten (wolfram) dengan panjang 17,5 cm dan diameter 0,32 cm. Di dalam reaktor juga terdapat termometer dengan skala 0-100 oC untuk mengukur suhu larutan.

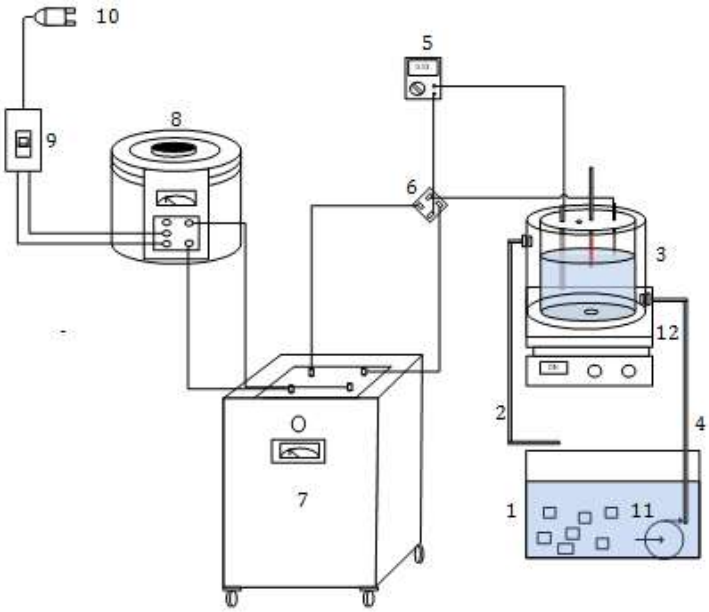
Prosedur

Prosedur kerja pada penelitian ini dibagi menjadi dua bagian yaitu prosedur kinerja elektrolisis plasma untuk produksi radikal OH dan prosedur kinerja elektrolisis plasma untuk degradasi *Remazol Red*.

Prosedur Kinerja Elektrolisis Plasma Pada Produksi Radikal OH

Prosedur ini dilakukan untuk mendapat kondisiyang optimal dari elektrolisis plasmadilihat dari jumlah produksi hidrogen peroksida terbesar namun konsumsi energi paling kecil.Untuk mengetahui jumlah produksi radikal OH dari metode elektrolisis plasma dilakukan dengan mengukur konsentrasi hidrogen peroksida dalam elektrolit NaOH yang tidak mengandung limbah zat warna *Remazol Red* selama 120 menit.Sampel diambil pada menit ke-15, 30, 60, 90 dan 120 untuk diukur konsentrasi hidrogen peroksida dengan titrasi iodometrik.

Pada konsentrasi NaOH 0,02 M, tegangan divariasikan pada rentang 500-800 V setiap kenaikan 100 V. Tegangan optimum ini kemudian digunakan untuk variasi konsentrasi elektrolit yaitu 0,01 M, 0,02 M dan 0,03 M. Tegangan dan konsentrasi elektrolit optimum yang didapatkan kemudian digunakan sebagai variabel tetap pada prosedur kinerja elektrolisis plasma untuk degradasi *Remazol Red*.



Gambar 1.[5]Konfigurasi peralatan elektrolisis plasma: (1) tangki larutan pendingin; (2) air panas keluar reaktor; (3) reaktor elektrolisis plasma; (4) aliran pendingin masuk reaktor; (5) *multimeter*; (6) *diode bridge*; (7) *transformator*; (8) *slide regulator*; (9) *manual circuit breaker*; (10) sumber listrik; (11) pompa; (12) *magnetic stirrer*

Prosedur Kinerja Elektrolisis Plasma Pada Degradasi Remazol Red

Larutan limbah awal sebanyak 1500 mL merupakan campuran limbah *Remazol Red* 250 ppm dan NaOH 0,02 M.Sampel diambil pada menit ke-15, 30, 60, 90 dan 120 untuk diukur absorbansinya dengan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 536 nm. Data absorbansi dikonversi ke bentuk persentase degradasi dengan persamaan 1:

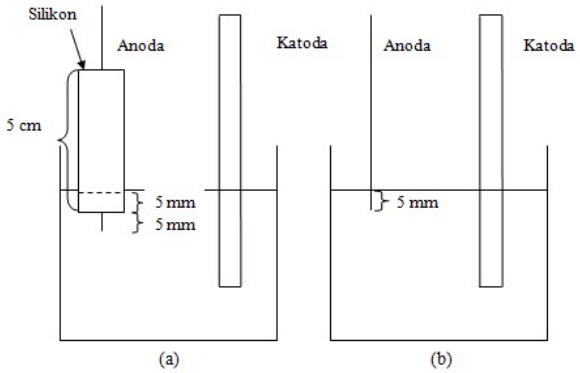
$$\boldsymbol{PersentaseDegradasi}\ (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} x\ \mathbf{100}\ \% \qquad (1)$$

dengan :

C_0= Konsentrasi awal larutan (ppm)

C_t= Konsentrasi akhir larutan (ppm)

Pada penelitian ini, anoda dimodifikasi dengan penggunaan silikon sepanjang 5 cm dengan luas alas 1 x 1 cm sebagai *cover* yang bertujuan untuk memperdalam anoda tanpa memperbesar luas permukaannya (Gambar 2). Kedalaman silikon ini divariasikan sebesar 5 mm, 10 mm dan 20 mm dan akan dilihat pengaruhnya terhadap degradasi *Remazol Red*.



Gambar 2. Skema letak anoda (a) kedalaman anoda 5 mm (b) anoda di permukaan

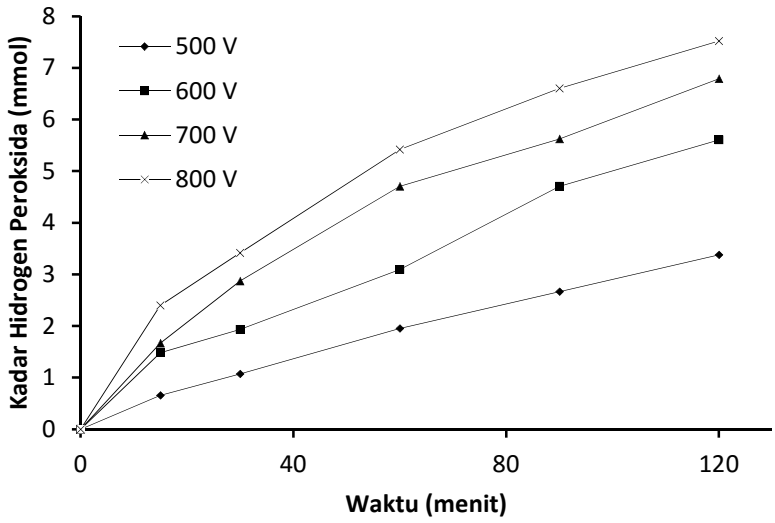
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil dari penelitian ini dibagi menjadi pengaruh variabel proses pada kinerja elektrolisis plasma terhadap produksi radikal OH dan terhadap degradasi *Remazol Red*.

Pengaruh Tegangan Pada Produksi Radikal OH

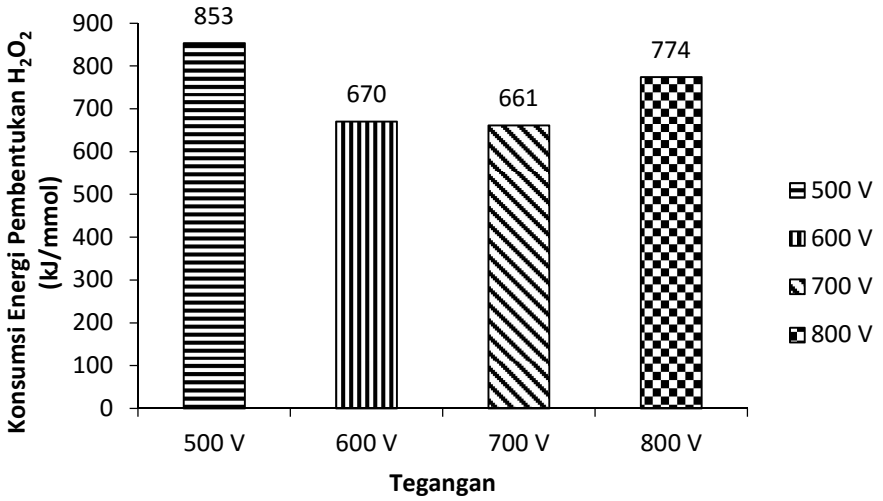
Pengaruh tegangan terhadap produksi hidrogen peroksida ditunjukkan oleh Gambar 3.Kadar hidrogen peroksida yang terbentuk pada tegangan 500 volt mengalami kenaikan yang linear seiring dengan bertambahnya waktu. Akan tetapi pada tegangan tinggi, 700-800

volt, kadar hidrogen peroksida tidak mengalami perbedaan yang signifikan dan kenaikan kadar hidrogen peroksida semakin rendah pada kenaikan teganganyang sama (100 V).Hal ini disebabkan pada tegangan tinggi tumbukan antara spesi berenergi tinggi semakin banyak terjadi, menyebabkan dekomposisi hidrogen peroksida [6].



Gambar 3. Kadar hidrogen peroksida terhadap waktu pada variasi tegangan dengan konsentrasi NaOH 0,02 M; kedalaman anoda 5 mm dan suhu 50-60 ^{o}C

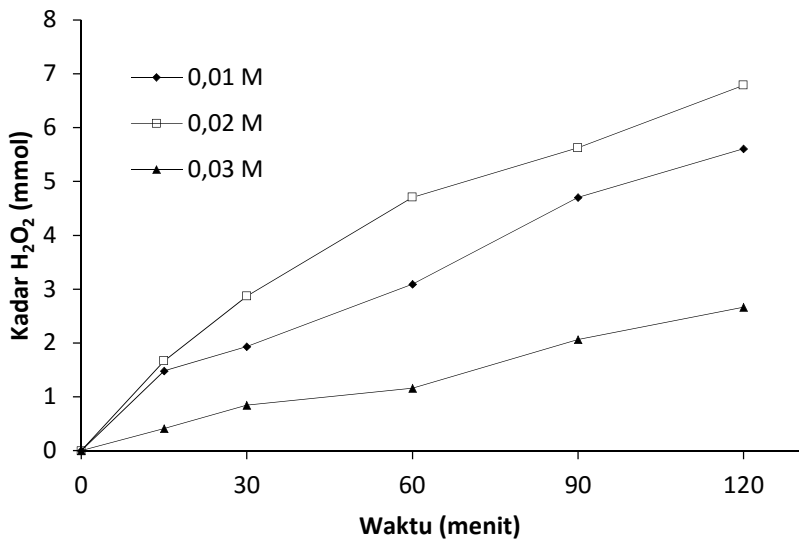
Rasio energi dengan kadar H_2O_2 dalam 120 menit pada variasi tegangan ditunjukkan oleh Gambar 4, dapat dilihat bahwa tegangan 600 volt dan 700 volt memberikan nilai yang jauh lebih rendah dibandingkan pada tegangan 500 dan 800 volt. Tegangan 500 volt memberikan nilai yang besar karena kadar hidrogen peroksida yang dihasilkan lebih kecil daripada tegangan 600 dan 700 volt walaupun konsumsi energinya lebih rendah. Sedangkan pada tegangan 800 volt, konsumsi energi yang dibutuhkan lebih besar dibandingkan tegangan 700 volt namun kadar hidrogen peroksida yang dihasilkan tidak memiliki perbedaan yang signifikan.



Gambar 4. Konsumsi energi pembentukan hidrogen peroksida pada variasi tegangan dalam 120 menit dengan konsentrasi NaOH 0,02 M; kedalaman anoda 5 mm dan suhu 50-60 °C

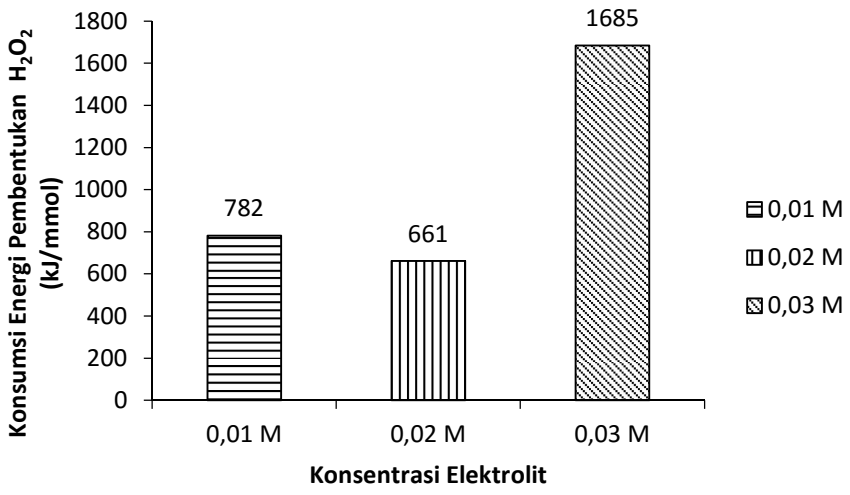
Pengaruh Konsentrasi Elektrolit Pada Produksi Radikal OH

Hubungan antara konsentrasi NaOH terhadap produksi hidrogen peroksida ditunjukan oleh Gambar 5 yaitu semakin besar konsentrasi larutan elektrolit semakin besar pula produksi hidrogen peroksida untuk konsentrasi 0,01 M ke 0,02 M. Hal tidak lazim terjadi pada konsentrasi yang besar justru memberikan produksi yang paling rendah. Hal ini disebabkan oleh terjadinya pergolakan larutan yang cukup besar yang membuat selubung gas menjadi tidak stabil.Selubung gas yang tidak stabil mengakibatkan cairan masuk ke selubung gas sehingga konduktivitas menjadi naik.Naiknya konduktivitas mengakibatkan arus yang terbaca pada multimeter menjadi naik.Ketidakstabilan arus yang menggambarkan ketidakstabilan selubung gas ini mengakibatkan kontinuitas pembentukkan hidrogen peroksida berkurang sehingga produksi pada konsentrasi 0,03 M menjadi rendah.



Gambar 5. Kadar hidrogen peroksida pada variasi konsentrasi elektrolit dengan larutan elektrolit NaOH; tegangan 700 V; kedalaman anoda 5 mm dan suhu 50-60 °C

Konsumsi energi pada variasi konsentrasi elektrolit ditunjukkan oleh Gambar 6.Konsumsi energi pada variasi ini bergantung pada nilai arus.Nilai arus yang kecil diberikan pada konsentrasi yang rendah karena jumlah ion-ion yang terlarut sedikit. Konsumsi energi pada konsentrasi elektrolit 0,02 M dan 0,03 M memberikan nilai yang sama karena rata-rata arus yang dihasilkan sama tetapi produksi hidrogen peroksida lebih banyak pada konsentrasi 0,02 M.



Gambar 6. Konsumsi energi pembentukan hidrogen peroksida pada variasi konsentrasi elektrolit dalam 120 menit dengan larutan elektrolit NaOH; tegangan 700 V; kedalaman anoda 5 mm dan suhu 50-60 °C

Pengaruh Kedalaman Anoda Pada Degradasi Remazol Red

Pengaruh kedalaman anoda terhadap degradasi *Remazol Red* ditunjukkan pada Tabel 1 yang memberikan pola dan nilai yang hampir sama. Kenaikan terbesar diberikan pada 15 menit pertama yang menunjukkan degradasi hampir 50%.Pada menit ke-30, kedalaman anoda 20 mm memberikan nilai persentase degradasi yang paling besar.Letak anoda yang di dalam menyebabkan plasma yang menghasilkan radikal hidroksil semakin intensif menyerang cairan limbah dibandingkan plasma yang di permukaan [4].Hal ini disebabkan oleh plasma yang terbentuk di permukaan tidak hanya berinteraksi dengan cairan melainkan dapat berinteraksi dengan udara.

Tabel 1. Persentase degradasi *Remazol Red* pada variasi kedalaman anoda dengan tegangan 700 V; NaOH 0,02 M; konsentrasi awal limbah 250 mg/L dan suhu 50-60˚C

Kedalaman Anoda (mm)	Degradasi (%)					
	0 menit	15 menit	30 menit	60 menit	90 menit	120 menit
5	0	50,63	69,85	90,76	97,38	98,69
10	0	45,30	72,57	90,84	97,29	98,96
20	0	51,24	76,95	93,84	98,56	99,46

Pada kenaikan waktu yang sama, kenaikan persentase degradasi semakin kecil selanjutnya menuju 120 menit, persentase degradasi cenderung tidak memberikan nilai yang signifikan. Hal ini dapat disebabkan oleh kandungan *Remazol Red* yang telah berkurang dan menyebabkan radikal hidroksil kemudian menyerang senyawa-senyawa intermediet lainnya.

KESIMPULAN

Kondisi optimum untuk produksi radikal hidroksil menggunakan elektrolisis plasma adalah pada tegangan 700 volt dan konsentrasi NaOH 0,02 M yang menghasilkan 6,8 mmol (346,8 ppm).Metode elektrolisis plasma mampu mendegradasi *Remazol Red* dengan presentase degradasi sebesar 98,69% dalam waktu 120 menit. Hasil ini dicapai dengan kondisi optimum menggunakan silikon pada anoda di kedalaman 5 mm, tegangan 700 V dan konsentrasi elektrolit NaOH 0,02 M.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Kara, P.I., V.I. Meitiniarti dan K.H. Timotius. 2008. Pertumbuhan *Enterococcus faecalis* ID 6017 dan Kemampuan Dekolorisasi Beberapa Konsentrasi Orange II dalam Sistem Sinambung.*Jurnal Biota.* 13(2): 1-7.

[2] Liu, Y. 2009. Simultaneous oxidation of phenol and reduction of Cr(VI) induced by contact glow discharge electrolysis. *Journal of Hazardous Materials*. 168: 992–996.

[3] Gao, J., Yu, J., Li, Y., He, X., Bo, L., Pu, L., Yang, W., Lu, Q. & Yang, Z. 2006. Decoloration of aqueous Brilliant Green by using glow discharge electrolysis. *Journal of Hazardous* Materials. B 137: 431-436.

[4] Bismo, S., Irawan, K., Karamah E, F., & Saksono, N. 2013. On the production of oh radical through plasma electrolysis mechanism for the processing of ammonia waste water.*J. Chem. Chem.* Eng. 7: 6-12.

[5] Seratri, Ratih Tien. 2013. Degradasi fenol dalam limbah cair dengan metode *contact glow discharge electrolysis* (CGDE) menggunakan elektrolit Na_2SO_4. *Sarjana, Universitas Indonesia.*

[6] Saksono, N., Adiwidodo, B., Karamah, E & Kartohardjono,S. 2013. Contact glow discharge electrolysis sistem for treatment wastewater containing amonia. *Journal of Environmental Science and Technology*. 6: 41-49.

SNK03-10

ELIMINASI GANGGUAN MATRIKS DALAM AANALISIS MERKURI Hg SEBAGAI SENYAWA KOMPLEKS THI MICHLER'S KETON SECARA SPEKTROFOTOMETRI

ELIMINATION OF MATRIX INTERFERENCES IN MERCURY ANALYSIS AS THIO MICHLER'S KETONE COMPLEX WITH SPECTROPHOTOMETRY METHOD

Sukib* dan Muti'ah*

*Progdi. Pend. Kimia, FKIP Unram, Jl. Majapahit No. 62 Mataram (0370) 628406

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang penyusunan metode analisis merkuri melalui pembentukan senyawa kompleks dengan 4,4'-Bis(dimethylamino)thio-benzophenone TMK. Senyawa kompleks tersebut berwarna biru kehijauan yang dapat dideteksi dengan spektrofoto-meter pada kondisi: λmax 574 nm; pH 3; konsentrasi TMK 0,0002 M, dan waktu tunggu selama 4–10 menit. perbandingan volume pereaksi: Hg(II), bufer pH 3, TMK 0,002 M, H_2O bebas ion adalah:1:1:1:7. Dari hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ini telah memenuhi validitas, yaitu: linieritas 0,05–2,0 mg/L, limit deteksi 0,008 mg/L, dan % recovery antara 98% – 102%. Gangguan matriks akibat adanya ion–ion Au(III), Ag(I), Pd(II), Cu(II), Co(II), dan Fe(II) dapat dieliminasi dengan metode ekstraksi pelarut dan adisi standar. Metode adisi standar terbukti mampu memberikan data hasil pengukuran yang dapat dipercaya pada α 5%, yaitu untuk sampel buatan sebesar (0,053 $\pm$ 0,001) mg/L, air sungai (0,034 $\pm$ 0,004) mg/L, dan sedimen sebesar (4,172 $\pm$ 0,050) mg/kg. Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa metode ekstraksi pelarut dan adisi standar mampu mengeliminasi gangguan matriks pada analisis merkuri sebagai kompleks Hg-TMK secara spektrofotometri

Kata kunci: Metode analisis merkuri, Thio Michler's keton, eliminasi, gangguan matriks

ABSTRAC

A Research of analysis method for determination of mercury through formation of complex with 4,4'-bis(dimethylamino)thiobenzophenone, TMK was investigated. The green blue complex compound can be detected with spectrophoto-meter in conditions: λmax 574 nm, buffer acetate pH 3, concentration of TMK 0,0002 M, and the absorbance of complex remains stable for 4–10 minutes. The formula of reagents volume for: Hg(II): buffer acetate pH 3: TMK 0,002 M: de-ionized water is 1:1:1:7.This method is valid, with parameters such as linearity 0.05–2.00 mg/L, limit of detection 0.008 mg/L, and recovery in the range 98%-102%. Matrix interferences that are caused by Au(III), Ag(I), Pd(II), Cu(II), Co(II), and Fe(III) ions can be eliminated with solvent extraction and standard addition methods. Standard addition method is able to give data of trusty measurement result at α 5%, that is for synthesis sample as (0.053 $\pm$ 0.001) mg/L, river water (0.034 $\pm$ 0.004) mg/L, and for sediment (4.172 $\pm$ 0.050) mg/kg. From the result of this research it can be concluded that solvent extraction and standard addition methods are able to eliminated matrix interferences in mercury analysis as Hg-TMK complex spectrophotometrically

Key waords: mercury analysis method, Thio Michler's ketone, elimination, matrix interferences

PENDAHULUAN

Deteksi merkuri dalam sampel air, sedimen, biota (ikan, udang, kerang), dan hasil pertanian (sayuran, buah-buahan) sangat diperlukan, sehingga keamanan pangan dan lingkungan dapat terjamin [1],[2]. Hal ini terkait dengan sifat toksik merkuri pada manusia yang dapat menyebabkan bronkitis akut, kerusakan ginjal, kerja enzim, badan gemetar, kaki terasa mati, hiposensitif, kebingungan, murung, depresi, koma, dan akhirnya kematian [3],[4]. Efek pada ibu hamil dapat menyebabkan keguguran janin, dan cacat mental maupun fisik [5]

Nilai ambang batas merkuri dalam bahan pangan sangat rendah, misalnya dalam air minum 0,006 mg/L dan dalam ikan 0,6 mg/kg [4], oleh sebab itu diperlukan metode analisis khusus. Metode yang digunakan adalah CV-AAS, ICP-AES, ICP-MS, namun memerlukan peralatan mahal, biaya perawatan tinggi dan keahlian khusus [6]. Oleh sebab itu sulit terjangkau oleh laboratorium di negara berkembang apalagi laboratorium di daerah.

Analisis merkuri dengan metode spektrofotometri membutuhkan biaya peralatan relatif murah dan cara kerjanya sederhana, tetapi membutuhkan proses reaksi kimia spesifik. Reaksi antara ion Hg^{2+} dengan thio Michler's ketone (*4,4'-Bis(dimethylamino) thio-benzophenone*) pertamakali ditemukan pada tahun 1949 oleh Gehauf dan Goldenson [7]. Hal tersebut menjadi dasar dalam penyusunan metode analisis merkuri sebagaimana dilaporkan oleh Niazi dan tim penelitinya [8]. Dalam penelitian tersebut Niazi dan timnya menerapkan teknik *cloud point extraction* dengan menggunakan surfaktan Triton $X-_{114}$.

Analisis logam yang didasarkan pada pembentukan senyawa kompleks pada umumnya sulit larut dalam air, namun hasil penelitian yang dilakukan oleh Sukib dan Loka menunjukkan bahwa senyawa kompleks ion merkuri Hg^{2+} dengan thio Michler's keton TMK memiliki sifat larut dalam air [9]. Oleh sebab itu senyawa kompleks hasil reaksi dapat dideteksi langsung dengan alat spektrofotometer, sehingga memerlukan waktu yang lebih singkat. Kendala yang ditemukan adalah adanya ion logam lain yang membentuk kompleks dengan TMK, terutama: Ag^{+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Cd^{2+} Co^{2+}, Ni^{2+}, dan Fe^{3+}. Akibatnya ion-ion tersebut menggangu dalam pengukuran secara spektrofotometri atau disebut *gangguan matriks*.

Efek gangguan matriks dalam analisis kimia adalah menurunkan sensitifitas dan memberikan singal/hasil pengukuran yang berbeda dengan nilai sebenarnya. Akibatnya apabila data tersebut digunakan untuk mengambil kesimpulan dalam sebuah penelitian, maka akan dihasilkan kesimpulan salah [10]. Beberapa metode yang digunakan dalam

mengeliminasi gangguan matrik antara lain adalah dengan menambahkan zat penopeng (memecah senyawa kompleks non alanit) [11], ekstraksi pelarut (memisahkan senyawa kompleks non analit) [12], dan teknik adisi standar (mengkondisikan matrik sampel sama dengan standar) [13], [10],[14]. Sejauh penelusuran pustaka yang ditemukan, penelitian eliminasi gangguan matrik pada analisis merkuri dengan sistem TMK secara spekrofotometri belum pernah dilakukan. Oleh sebab itu dalam upanya mewujudkan sebuah metode analisis merkuri dengan biaya relatif murah, sederhana dan validitas tinggi, maka penelitian ini perlu dilakukan

Tujuan dari penelitian ini adalah: (1) Menentukan kondisi optimum proses pembentukan senyawa kompleks Hg-Thio Michler's keton: $\lambda_{max,}$ pengaruh pH, dan konsentrasi TMK, (2) Menentukan validasi metode: linieritas, limit deteksi, % recovery, dan selektivitas, dan (3) Menyeleksi metode eliminasi gangguan matriks: metode zat penopeng, ekstraksi pelarut, dan adisi standar.

METODE PENELITIAN

Peralatan dan Bahan Kimia

Peralatan yang digunakan terutama adalah Spektrofotometer Uv-Vis Perkin-Elmer Lamda 45 Uv-Vis., pH meter, water bath, sentrifugasi, dan peralatan gelas (labu takar, pipet volum). Bahan yang digunakan semuanya berkualitas pa., yaitu 1000 ml larutan stok ion logam: Hg(II), Cu(II), Ag(I), Pt(II), Au(III), Co(II), Ni(II), Fe(II) masing-masing 1000 mg/L. Pereaksi Thio Michler's Ketone (TMK)/*4,4'-Bis(dimethylamino)thio-benzophenone,* Dietil eter, NaCl, H_2SO_4, $KMnO_4$, HNO_3, NH_4OH, EDTA, $HClO_4$, natrium asetat, asam asetat glasial, etanol, dietil eter, dan kertas saring. Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia, FKIP Unram dan Lab. Kimia Dasar FMIPA Unram dengan mengacu pada penelitian terdahulu [8], [11], [15],[16], [17]

Prosedur Kerja

Pembuatan Larutan

Larutan kerja/siap digunakan sebanyak 500 mL, yaitu: Hg(II), Cu(II), Ag(I), Pd(II), Pt(II), Au(III), Co(II), Ni(II), Fe(II) 10 mg/L, TMK 1 x 10^{-3} M (0,0285 %w/v), bufer asetat pH 2 – pH 5, H_2SO_4 1 M, NaCl 2 M, EDTA 1%, $KMnO_4$ 1%.

Prosedur Analisis Umum

Prosedur analisis ini bermaksud untuk mendapatkan senyawa kompleks terbaik yang ditunjukkan oleh warna yang terbentuk. Proses reaksi pembentukan senyawa kompleks adalah sebagai berikut: ke dalam labu takar 50 ml dimasukan masing-masing: 5 ml larutan Hg^{2+} (konsentrasi absolut 0.00 – 2,00 mg/L), buffer asetat (pH 2 s/d pH 5), TMK (0,0001-0,0004 M), dan akua bebas ion 35 mL. Selanjutnya didiamkan dengan waktu 1 s/d 12 menit, sehingga terbentuk senyawa kompleks Hg TMK berwarna hijau kebiruan. Larutan yang terbentuk segera diukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombangn 200 – 800 nm sehingga diperoleh spektrum panjang gelombang dan λ_{max}

Penentuan Kondisi Optimum Analisis

Prosedur analisis mengacu pada prosedur analisis umum, yaitu ke dalam tabung reaksi 20 ml dimasukan masing – masing 1 mL: larutan Hg^{2+} 0,8 mg/L, buffer pH 3, TMK 0,002 M, 7 ml akua bebas ion, dan waktu tunggu 4 menit. Panjang gelombang maksimum dilakukan dengan mengukur absorban pada λ 200–700 nm. Penentuan pH optimum dilakukan dengan memvariasi pH, yaitu pH 2, 3, 4, dan 5, selanjutnya absorban diukur pada $\boldsymbol{\lambda_{max}}$**.** Penentuan konsentrasi TMK optimum dilakukan dengan variasi konsentrasi TMK, yaitu 0,001 M, 0,002 M, 0,003 M, dan 0,004 M. Selanjutnya penentuan waktu kestabilan kompleks juga dilakukan dalam kondisi yang sama tetapi, menggunakan waktu tunggu bervariasi, yaitu 1, 2, 4, 8, 10, 12 menit, kemudian absorban diukur pada $\boldsymbol{\lambda_{max}}$**.**

Penentuan Validitas Metode

Prosedur analisis mengacu pada prosedur analisis umum no. 2.2(3). Untuk limit deteksi digunakan variasi konsentrasi Hg(II) 0,0 s/d 2,0 mg/L dan dilanjutkan dengan pengukuran 10 blanko. Akuras*i* ditentukan dengan cara mengukur 5 sampel yang telah diketahui konsentrasinya dengan tepat, yaitu Hg(II) 0,1 mg/L dan 0,2 mg/L. Selektivitas ditentukan dengan cara menambahkan ion-ion pengganggu masing-masing 1 ml ion: Au^{3+}, Ag^{+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, Co^{2+} Fe^{3+}, konsentrasi masing-masing seluruhnya: 2 dan 20 mg/L (2 kali dan 10 kali). Selanjutnya absorban diukur pada λ_{max}

Metode Eliminasi Gangguan Matriks Secara Ekstraksi Pelarut

Prosedur analisis mengacu pada cara 2.2(3), tetapi mengandung ion Au^{3+}, Ag^{+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, Co^{2+} Fe^{3+} dengan konsentrasi masing-masing 20 mg/L (20 kali lebih tinggi dari Hg^{2+}). Prosedur praktis ekstraksi pelarut dilakukan dengan cara ke dalam tabung reaksi 20 ml

dimasukan masing–masing: 1 ml larutan Hg(II) 10 mg/L (1 mg/L), 1 ml buffer asetat pH 3, 1 ml TMK 0,002 M, 1 ml larutan ion pengganggu 200 mg/L (20 mg/L) dan 6 ml akua bebas ion. Selanjutnya ditambahkan 3 ml dietil eter untuk dilakukan ekstraksi selama 30 – 60 detik. Absorban diukur pada λmax.

Metode Eliminasi Gangguan Matriks dengan Zat Penopang

Prosedur praktis mengacu pada cara 2.2(3), yaitu ke dalam tabung reaksi 20 ml dimasukan masing – masing: 1 ml larutan Hg(II) 10 mg/L (1 mg/L), 1 ml buffer asetat pH 3, 1 ml TMK 0,002 M, 1 ml larutan ion pengganggu 200 mg/L (20 mg/L) dan 6 ml akua bebas ion. Setelah diaduk selama 30 – 60 detik, absorban diukur pada λmax.

Metode Adisi Standar/Penambahan Larutan Standar

Untuk sampel buatan dilakukan dengan cara dibuat larutan Hg^{2+} 0,05 mg/L yang mengandung ion: Au^{3+}, Ag^{+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, Co^{2+} Fe^{3+} 20 mg/L. Ke dalam 5 tabung reaksi 20 ml masing – masing dimasukkan: **1** ml ion pengganggu 200 mg/L, **1** ml TMK 0,002 M, **1** ml bufer asetat pH 3, **6** ml larutan sampel sintesis yang mengandung Hg(II) 0,05 mg/L dan **1** ml larutan ion pengganggu secara komulatif 200 mg/L, dan 1 ml larutan standar Hg(II) dengan konsentrasi masing–masing 0,05; 0,10; 0,15; dan 0,20 mg/L. Absorban diukur pada λmax. Dengan cara yang sama percobaan ini diulang sebanyak 5 kali dengan konsentrasi yang sama, yaitu 0,05 mg/L. Untuk sampel nyata tidak ditambahkan ion pengganggu.

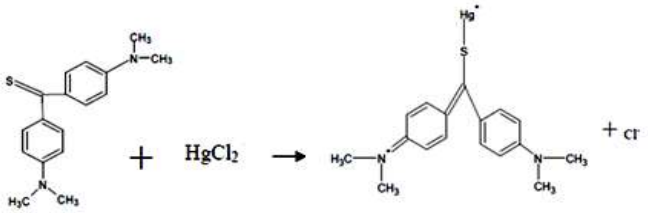
Analisis Data

Seluruh data hasil penelitian dihitung melalui komputer program Excell. Data yang diperoleh selanjutnya disajikan dalam bentuk spektrum, kurva atau tabel

HASIL DAN PEMBAHASAN

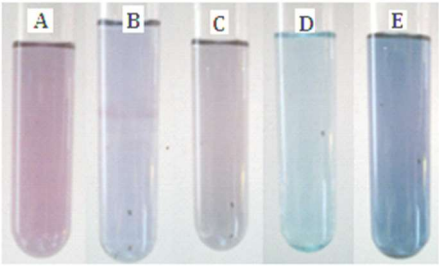
Kondisi Optimum Analisis

Dalam analisis kation (ion logam) secara spektrofotometri, tahap awal adalah penentuan kondisi optimum. Kondisi tersebut terutama yang terkait dengan reaksi spesifik antara ion logam dengan pereaksi spesifik untuk membentuk senyawa kompleks dengan stabilitas optimum.



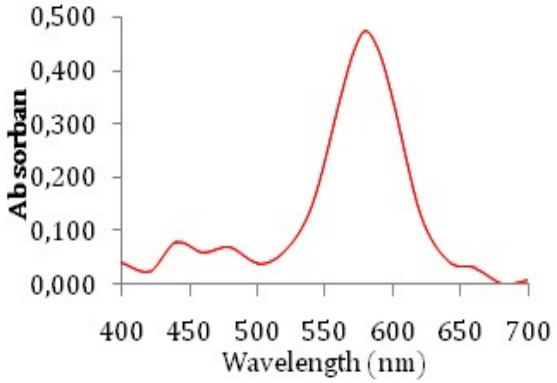
Gambar 1. Reaksi pembentukan senyawa kompleks Hg-TMK

Pembentukan senyawa kompleks dengan ligan Thio Michler's Ketone TMK (*4,4'-Bis(dimethylamino)thio-benzophenone)* ditentukan oleh beberapa faktor, yaitu pH, konsentrasi TMK, dan waktu reaksi. Dari aspek kimia analitik, senyawa kompleks Hg-TMK yang terbentuk akan memberikan warna dan besifat kondisional (tergantung kondisi) (Gambar1)



Gambar 1. Berbagai produk senyawa kompleks Hg-TMK yang terbentuk: A) kelebihan pereaksi, (B) kelebihan sedikit pereaksi, (C) pH terlalu tinggi, (D) kondisi yang tepat, (E) kondisi adanya ion Ag, Cu, Au, Co, Ni, Fe 1 ppm

Berdasarkan gambar 1 dapat ditunjukkan bahwa senyawa kompleks D merupakan senyawa kompleks berwarna hijau kebiruan dari Hg-TMK. Dari aspek kimia analitik, maka kondisi tersebut yang paling sesuai, karena warna tersebut merupakan warna dari senyawa kompleks Hg-TMK. Untuk membuktikan kebenaran senyawa tersebut, maka dapat ditunjukkan oleh spektrum di daerah sinar tampak sebagaimana gambar 3.



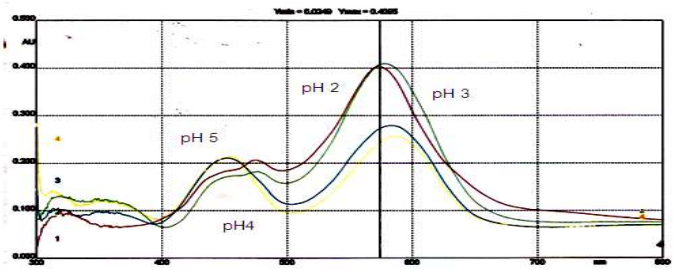
Gambar 2. Spektrum senyawa kompleks Hg-TMK, λmax sekitar 574 nm

Berdasarkan gambar 2 dapat ditunjukan bahwa senyawa kompleks Hg-TMK menunjukan serapan maksimum pada panjang gelombang 574 nm. Hal ini memiliki arti dari aspek analisis kimia bahwa deteksi merkuri yang didasarkan pada pembentukan senyawa kompleks Hg-TMK sebaiknya dilakukan pengukuran pada λmax 574 nm.

Pengaruh pH Terhadap Absorban Senyawa Kompleks

Dengan meninjau struktur senyawa kompleks Hg-TMK, maka pH akan berpengaruh pada stabilitas gugus $=N(CH_3)X$ dimana dalam pH rendah, senyawa kompleks cenderung lebih stabil dalam bentuk tidak bermuatan. Dalam penelitian ini pengaruh pH terhadap proses pembentukan kompleks dilakukan pada pH 2; 3; 4 dan 5.

Pengaruh pH terhadap struktur senyawa kompleks Hg-TMK juga dapat ditunjukkan oleh perubahan spektrum pada berbagai pH sebagimana terlihat pada gambar 3.



Gambar 3. Spektrum senyawa kompleleks Hg-TMK pada berbagai pH pada kondisi: Hg(II) = 0,8 ppm, [TMK] 0,0002 M variasi pH 2, 3, 4, dan 5

Berdasarkan spektrum pada gambar 3 menunjukkan bahwa serapan yang cukup tinggi dari senyawa kompleks Hg-TMK terjadi pada pH 2 dan 3. Hal ini dapat dijelaskan berdasarkan struktur senyawa kompleks tersebut. Senyawa kompleks Hg-TMK terjadi akibat ikatan antara ligan basa dengan ion Hg(II) dimana ligan tersebut berada dalam bentuk ion. Oleh sebab itu ligan lebih stabil dalam kondisi asam. Sebaliknya apabila dalam kondisi basa, ligan tersebut akan berada dalam bentuk molekul bebas. Oleh sebab itu ikatan ligan–logam lemah, sehingga memberikan serapan yang relatif lebih rendah dibandingkan dengan kondisi asam. Dalam kondisi basa juga muncul serapan pada daerah panjang gelombang sekitar 400 nm. Hal ini menunjukkan adanya molekul bebas dari ligan TMK.

Pengaruh Konsentrasi TMK Terhadap Absorban

Pengaruh konsentrasi TMK atau 4,4'-Bis(dimethylamino)thio-benzophenone terhadap serapan maksimum terkait dengan struktur senyawa kompleks yang terbentuk. Dalam penelitian ini konsentrasi TMK yang digunakan adalah antara 0,0001M s/d 0,0004 M, namun absorban maksimum ditemukan pada konsentrasi 0,0002 M. Sebagaimana dilaporkan oleh peneliti terdahulu pembentukan senyawa kompleks antara logam dan ligan akan mengikuti hukum stoikhiometri dengan perbandingan mol tertentu [1], [6], [8]

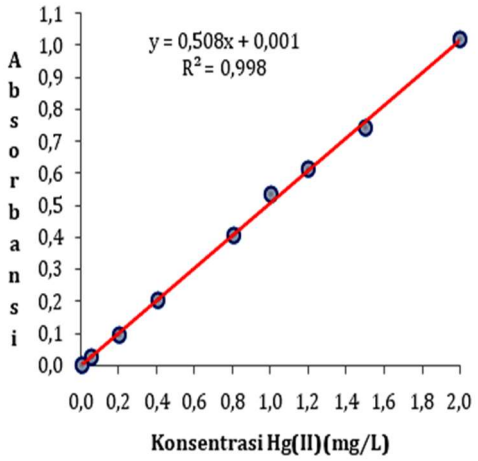
Pengaruh Waktu Terhadap Stabilitas Kompleks

Waktu tunggu (waktu kestabilan) dalam analisis secara spektrofotometri yang melalui pembentukan senyawa kompleks merupakan hal yang perlu diperhatikan, karena akan berpengaruh pada hasil analisis. Dari hasi pengukuran menunjukkan bahwa waktu kestabilan kompleks berkisar antara 4 s/d 10 menit. Dari aspek kimia analitik, untuk analisis kimia sebaiknya menggunakan waktu tunggu antara 4 sampai dengan 10 menit. Sebagaimana dilaporkan oleh peneliti terdahulu juga menunjukkan bahwa stabilitas senyawa kompleks ditentukan oleh waktu [6], [8], [15].

Validitas Metode Analisis Merkuri

Linieritas Kurva Standar dan Limit Deteksi

Linieritas kurva standar dimaksudkan untuk mengetahui sejauh mana jangkauan alat spektrofotometer dapat mendeteksi merkuri-TMK. Oleh karena sinyal yang ditunjukkan alat spektrofotometer adalah nilai absorban A sedangkan tujuan akhir adalah menentukan konsentrasi C, maka kurva linieritas ditunjukkan dengan kurva absorban terhadap konsentrasi C sebagaimana tercan-tum dalam gambar 4



Gambar 4. Kurva linieritas hubungan absorban dan konsentrasi Hg(II)

Berdasarkan kurva linieritas pada gambar 4 dapat ditunjukkan bahwa kurva standar bersifat linier dengan R^2 = 0,998 pada rentang konsentrasi 0,05–2,0 mg/L. Selanjutnya untuk keperluan perhitungan limit deteksi, maka telah dilakukan pengukuran 10 kali blanko dengan nilai rata–rata absorban sebesar 0,002 dan standar deviasi sebesar 0,001. Dengan mengacu pada penelitian terdahulu [9], maka berdasarkan rumus $C_L = 3S_B/s$ diperoleh limit deteksi sebesar 0,0080 mg/L atau 0,0080 ppm atau 0,008 μg/mL.

Akurasi Metode Analisis

Akurasi dihitung berdasarkan nilai % recovery dari sampel buatan yang telah diketahui konsentrasinya dengan pasti. Berdasarkan hasil perhitungan menunjukkan bahwa % recovery baik pada konsentrasi Hg(II) 0,1 mg/L maupun 0,2 mg/L diperoleh antara 98% s/d 102%. Dari hasil penelusuran literatur juga menunjukkan bahwa sebagian besar nilai % recovery metode analisis sekitar 98 – 105% [1], [6], [8]

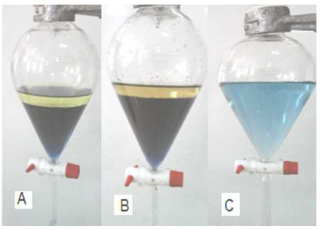
Selektivitas Metode Analisis

Selektivitas metode analisis merupakan parameter analisis yang terkait dengan kemampuan alat spektrofotometer untuk mengukur analit yang dalam hal ini senyawa kompleks Hg-TMK dengan tanpa terganggu ion lain. Dalam penelitian ini ditemukan bahwa ion-ion Au(III), Cu(II), Ag(I), Pd(II) memberikan gangguan kecuali Co(II), dan Fe(II). Dari hasil pengukuran menunjuk-kan bahwa ion–ion Au(III), Ag(I), Cu(II), dan Pd(II) mengganggu baik pada konsentrasi 2 ppm maupun 20 ppm.

Seleksi Metode Eliminasi Gangguan Matriks:

Metode Ekstraksi Pelarut

Ekstraksi pelarut merupakan teknik pemisahan suatu analit (senyawa kompleks) berdasarkan perbedaan kekuatan distribusi antara 2 fasa, yaitu fasa air (polar) dan fasa organik (non polar) [12].



Gambar 5. Proses ekstraksi senyawa kompleks logam–TMK dengan pelarut organik dietil eter: A dan B merupakan proses ekstraksi, (C) hasil ekstraksi

Berdasarkan gambar tersebut dapat ditunjukan bahwa larutan A dan B sebelum proses ekstraksi cenderung berwarna biru kemerahan. Hal ini disebabkan terjadi campuran senyawa kompleks Au-TMK, Ag-TMK, Cu-TMK, dan logam pengganggu lainnya.

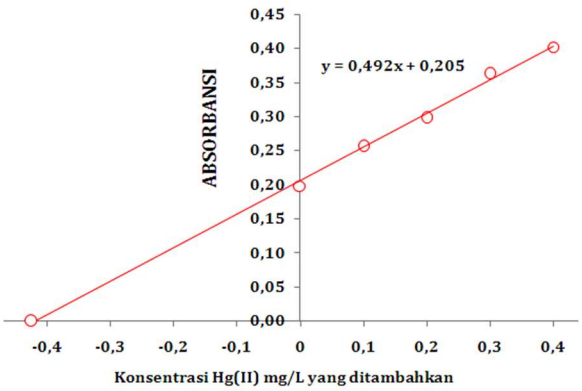
Namun demikian setelah proses ekstraksi larutan fasa air berubah menjadi hijau kebiruan. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa kopmpleks Hg-TMK tetap berada dalam fase air, sedangkan kompleks logam-TMK yang lain terdistribusi dalam fase organik.

Metode Penambahan Zat Penopeng (Masking Agent)

Secara umum penggunaan zat pebnopang EDTA tidak efektif karena ligan tersebut membentuk kompleks dengan analit Hg(II). Hal ini dapat dilihat dari nilai –log Kf, L-EDTA, yaitu: Hg-EDTA sebesar 21,8; Ag-EDTA 7,32; Cu-EDTA 18,79; Co-EDTA 16,21; Pd-EDTA 25,6, dan Fe-EDTA 25,10. Akibat besarnya nilai Kf Hg-EDTA, maka ion Hg akan lebih terikat pada ligan EDTA.

Metode Adisi Standar

Metode adisi standar adalah cara membuat kondisi larutan standar yang sama dengan larutan sampel, dengan cara menambahkan sejumlah konsentrasi/volume larutan standar kedalam sampel [14]. Berdasarkan kurva adisi standar, diperoleh untuk sampel buatan ditemukan titik potong dengan sumbu X adalah di titik -0,053 mg/L, sedangkan sampel air sungai diperoleh pada titik -0,034 mg/L. Untuk sampel sedimen titik potong dengan sumbu X sebesar -0,425 mg/L (Gambar 6). Hubungan antara nilai X pada saat Y = 0 dinyatakan dalam persamaan:[13],[10],[14], [18]. Oleh sebab itu dapat dihitung bahwa konsentrasi Hg(II) dalam sampel buatan sebesar 0,053 mg/L dan konsentrasi Hg(II) dalam sampel air sungai sebesar 0,034 mg/L.



Gambar 6. Kurva adisi standar pada analisis Hg(II) dalam sedimen

Berdasarkan kurva adisi standar pada gambar 6, maka dapat diperoleh bahwa titik potong dengan sumbu X terjadi pada nilai – 0,425 mg/L sehingga konsentrasi Hg(II) dalam sampel sedimen yang terukur sebesar 0,425 mg/L. Namun demikian karena terjadi faktor pengenceran sebesar 10 kali, maka konsentrasi Hg(II) dalam sedimen sebesar 4,25 mg/kg berat kering udara.

KESIMPULAN

Kesimpulan yang diperoleh dari penelitian ini adalah sebagai berikut: Metode analisis merkuri melalui pembentukan senyawa kompleks dengan 4,4'-Bis(dimethyl-amino)thio-benzophenone TMK secara spektrofotometer UV-Vis memiliki kondisi optimum: λmax 574 nm; pH 3; konsentrasi TMK 0,0002 M, dan waktu tunggu selama 4–10 menit. Formula pereaksi Hg(II), bufer pH 3, TMK 0,002 M, H_2O bebas ion dalam perbandingan volume adalah: 1:1:1:7. Metode analisis merkuri melalui pembentukan senyawa kompleks dengan 4,4'-

Bis(dimethylamino)thio-benzophenone TMK, telah memenuhi validitas sebagai metode analisis, yaitu: linieritas 0,05 – 2,0 mg/L, limit deteksi 0,008 mg/L, dan %recovery antara 98% – 102%. Gangguan matriks akibat adanya ion–ion Au(III), Ag(I), Pd(II), Cu(II), Co(II), dan Fe(II) dapat dieliminasi dengan metode ekstraksi pelarut dan adisi standar.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Friedmann, A.S., H. Chen, dan B.R. Zirkin, 1998. Accumulation of dietary methyl mercury in the testes of the adult Brown Norway rat: Impaired testicular and epididymal function. Environ. *Toxicol. Chem., 17: 867-871.*

[2] Ramalhosa, E., S.R. Segade, dan A. Duarte. 2011. Monomethylmercury behaviour in sediments collected from a mercury-contaminated lagoon. Intern. J. Environ. *Anal. Chem. Vol. 91, No. 1: 49–61*

[3] Petruccioli, L. dan P. Turillazzi, 1991. Effects of methyl mercury on acetylcholinesterase and serum cholinesterase Activity in monkeys, Macaca fascicularis. *Bull. Environ. Contam. Toxicol., 46:769-773.*

[4] WHO. 1990. Methyl mercury. Environmental Health Criteria, World Health Organization, Geneva, 101: 5-76

[5] Clarkson, T.W., M.D. Laszlo Magos dan G.J. Myers. 2003. The toxicology of mercury current exposures and clinical manifestations. *Eng J. Med.349:1731-1737.*

[6] Fu, D. dan D. Yuan. 2007. Spectrophotometric determination of trace copper in water samples with thio michlers ketone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Volume 66, Issue 2: 434-437*

[7] Gehauf, B. dan J. Goldenson. 1950. 4,4´-Bis(dimethylamino)thiobenzophenone as reagent for mercury and certain other metals. Anal. Chem., 22 (3): 498–499

[8] Niazi, A. A. Aziz dan M. Ramezani. 2008. Simultaneous spectrophotometric determination of mercury and palladium with Thio-Michler's Ketone using partial least squares. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 71, Issue 3:1172-1177*

[9] Sukib dan Loka. 2013. Metode Cepat Analisis Merkuri Hg Secara Cloud Point Extraction Dalam Sistem Thio Michler's Ketone–Triton X_{114} Secara Spektrofotometri. Laporan Penelitian Lemlit Unram

[10] Kang, J., L.A. Hick, dan W.E. Price. 2007. Using calibration approaches to compensate for remaining matrix effects in quantitative liquid chromatography electrospray ionization multistage mass spectrometric analysis of phytoestrogens in aqueous environmental samples. *Rapid Communications in Mass Spectrometry, 21(24): 4065-4072*

[11] Li, H.B., F. Chen, dan X.R. Xu. 2000. A Highly sensitive spectrophotometric method with solid-phase extraction for determination of methylmercury in human hair. *Journal of Analytical Toxicology, Vol. 24, November: 704 – 707.*

[12] Max Roundhill1, D., I.B. Solangi, S. Memon, M. I. Bhanger dan M. Yilmaz. 2009. The liquid-liquid extraction of toxic metals (Cd, Hg and Pb) by calixarenes. *J. Anal. Environ. Chem. Vol. 10, No. 1 & 2: 1-13*

[13] Bader, M. 1980. A systematic approach to standard addition methods in instrumental analysis. *Journal of Chemical Education 57:703–706.*

[14] Taylor, B.W., C. Keep, R.O. Hall, B.J. Koch, dan L.M. Tronstad. 2007. Improving the fluorometric ammonium method: matrix effects, background fluorescence, and standard additions. *J. N. Am. Benthol. Soc., , 26(2):167–177*

[15] Cheng, K.L dan L. Goydish. 1966. 4,4′-Bis(dimethylamino)thiobenzophenone as a sensitive reagent for mercury and palladium. *Microchemical Journal, Volume 10, Issues 1- 4 : 158-170*

[16] Cheng, K.L. 1967. Spectrophotometric determination of microgram and submicrogram amounts of silver with thio-Michlers ketone**.** *Microchimica Acta, Vol. 55: No. 5: 820 – 827*

[17] Meera, R., T. Francis dan M. L. P. Reddy. 2001. Studies on the liquid-liquid extraction of mercury(II) from acidic chloride solutions using Cyanex 923, *Hydrometallurgy, 61(2),97-103.*

[18] Bruce, G. R., dan P.S. Gill.1999. Estimates of precision in a standard additions analysis. *Journal of Chemical Education76:805–807.*

KELOMPOK KEAHLIAN KIMIA BIOKIMIA DAN BIOTEKNOLOGI (SNK04)

SNK04-01

PENGARUH PENAMBAHAN EKSTRAK DAUN TEMBAKAU (*Nicotiana Tabacum* L.) SERTA PERBEDAAN LAMA PENYIMPANAN TERHADAP ASAM LEMAK BEBAS PADA MINYAK KELAPA SAWIT

Erwin*, Hening Ayu Marinda dan Aman Sentosa Panggabean

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Mulawarman
**Corresponding Author: winulica@yahoo.co.id*

ABSTRAK

Penelitian tentang pengaruh penambahan ekstrak daun tembakau (Nicotiana tabacum L.) dan variasi waktu penyimpanan terhadap kandungan asam lemak bebas dalam minyak sawit telah dilakukan. Minyak kelapa sawit diekstraksi dengan kompresi menggunakan mesin press. maserasi daun tembakau dilakukan dengan etanol 96% diikuti dengan berkonsentrasi ekstrak menggunakan rotary evaporator sedangkan uji alkaloid dilakukan secara kualitatif dengan pereaksi Dragendorff ini. Penambahan ekstrak daun tembakau pada minyak sawit dilakukan untuk menentukan efektivitas ekstrak daun tembakau dalam menurunkan kadar asam lemak bebas dalam minyak sawit. waktu penyimpanan variasi dilakukan selama 5, 10, 15, 20 dan 25 hari. Gratis lemak uji kandungan asam dilakukan dengan titrasi asam-basa. Analisis data menunjukkan bahwa ada perbedaan yang signifikan dari penambahan ekstrak dan durasi penyimpanan asam lemak bebas dalam minyak sawit. Hasil t-uji statistik dengan tingkat 95% menunjukkan bahwa thitung (4.317)> ttabel (2,57). Penurunan kadar asam lemak bebas yang diperoleh di sebagian besar waktu penyimpanan utama dari 10 hari dengan margin menurun 0,1834.

Kata kunci: Nicotiana tabacum L, minyak kelapa sawit, asam lemak bebas

ABSTRACT

A research about determinator of effect of the tobacco leaf extracts (Nicotiana tabacum L.) and storage time variation of the free fatty acid in palm oil has been conducted. Palm oil was extracted by compression using a press machine. Tobacco leaf maceration was done with 96% ethanol followed by concentrating the extract using a rotary evaporator while alkaloids test conducted qualitatively with Dragendorff's reagent. The addition of tobacco leaf extracts on palm oil was conducted to determine the effectiveness of tobacco leaf extracts in lowering levels of free fatty acids in palm oil. Variations storage time performed for 5, 10, 15, 20 and 25 days. Free fatty acid content test was conducted using acid-base titration. Analysis of the data showed that there are significant differences of extract addition and duration of storage of the free fatty acid in palm oil. Results of statistical t-test with a level of 95% indicates that tcount (4,317) > ttable (2,57). Decreased levels of free fatty acids obtained in most major storage time of 10 days by a margin decreased by 0,1834.

Keywords :Nicotiana tabacum L, Palm Oil, Free Fatty Acid

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu produsen minyak kelapa sawit terbesar di dunia. Berbagai pemanfaatan minyak kelapa sawit di samping sebagai bahan pangan (sumber utama minyak nabati) juga digunakan sebagai bahan baku dalam industry oleokimia. Kebutuhan konsumen dunia akan minyak nabati tiap tahun semakin meningkat. Hal menyebabkan potensi pengembangan kelapa sawit sebagai produk andalan ekspor non migas semakin tinggi.

Kalimantan Timur merupakan salah satu propinsi di Indonesia yang telah telah melihat potensi dan peluang pengembangan produk hasil tanaman sawit sebagai produk andalan daerah. Hal ini dapat dilihat adanya rencana Pemprov Kaltim untuk mengembangkan kluster industri dan pelabuhan internasional (KIPI) berbasis kelapa sawit di Maloy Katim untuk mendukung Indonesia sebagai Negara pengekspor CPO menuju penghasil berbagai produk turunan CPO dan meningkatkan berbagai nilai tambah produk turunan CPO melalui inovasi dan diversifikasi produk turunan CPO baik untuk bahan pangan maupun non pangan di wilayah timur Indonesia[1]. Proses pengolahan CPO menjadi minyak goreng juga menghasilkan beberapa hasil samping yang bernilai ekonomis antara lain stearin (merupakan bahan baku margarin), dan Palm Fatty Acid Destillation (PDFA)[2].

Bagian yang paling utama untuk diolah dari kelapa sawit adalah buahnya. Bagian daging buah menghasilkan minyak kelapa sawit mentah yang diolah menjadi bahan baku minyak goreng. Kelebihan minyak nabati dari sawit adalah harga yang murah, rendah kolesterol, dan memiliki kandungan karoten tinggi. Kualitas minyak goreng dapat dilihat dari dua aspek yait aspek pertama berhubungan dengan kadar dan kualitas asam lemak, kelembaban dan kadar kotoran. Aspek kedua berhubungan dengan rasa, aroma dan kejernihan serta kemurnian produk. Kelapa sawit bermutu prima (SQ, Special Quality) mengandung asam lemak (FFA, Free Fatty Acid) tidak lebih dari 2 % dan kualitas standar tidak lebih dari 5%[3]. Kandungan asam lemak bebas yang tinggi dapat menyebabkan terjadi oksidasi sehingga minyak goreng menjadi tengik. Pengolahan Tandan buah segar kelapa sawit harus diolah dalam waktu 24-48 jam sejak dipanen agar tidak mengalami penurunan kualiatas. Jika pengolahan tidak berjalan secara tepat waktu, maka produknya tidak lagi mememuhi persyaratan kelas pangan yaitu kandungan Asam Lemak Bebas (FFA) sekitar 5-6%[4]. Di samping itu Asam lemak bebas dapat terbentuk karena proses oksidasi dan hidrolisa enzim selama pengolahan dan penyimpanan. Asam lemak bebas dapat terurai juga seiring

dengan pemakaian minyak. Dengan proses netralisasi minyak sebelum digunakan, maka konsentrasi asam lemak bebas dapat dikurangi sampai kadar maksimum 0,2 % [5].

Kandungan asam lemak bebas yang tinggi pada minyak goreng dapat dipisahkan dengan berbagai cara antara lain dengan cara ekstraksi dengan menggunakan etanol[6], dengan mereaksikan dengan NaOH (basa kuat)[7], dan dapat dipisahkan dengan menggunakan basa alamiah (alkaloid) yang terkandung dalam ekstrak tumbuhan. Oleh karena itu, dalam makalah ini akan dilaporkan sejauh mana pengaruh esktrak daun tembakau (*Nicotiana tabacum* L.) terhadap penurunan asam lemak bebas pada minyak kelapa sawit

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan Penelitian

Alat-alat

Adapun alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah satu set alat maserasi, labu Erlenmeyer, corong pemisah, pipet tetes, *rotary evaporator*, botol vial, corong pemisah, *beaker glass*, lumpang dan alu, Neraca Analitik, buret, tiang Statif, klem, alat sentrifugasi, *tube*, gelas ukur, dan magnetic stirrer.

Bahan-bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak kelapa sawit, daun tembakau kering, alkohol 96%, asam oksalat, aquades, kain katun, pereaksi dragendroff, indikator pp, dan larutan KOH 0,1 N.

Ekstraksi Minyak Kelapa Sawit

Buah kelapa sawit terlebih dahulu dipisahkan antara biji buah dan daging buahnya, kemudian daging buah yang sudah dipisahkan dihaluskan atau dilumatkan dengan menggunakan lumpang dan alu hingga menjadi bubur. Bubur biji buah sawit yang terbentuk kemudian disaring dengan kain katun tipis dalam alat pengepresan minyak. Ekstrak minyak yang diperoleh siap dipreparasi lebih lanjut.

Ekstraksi Daun Tembakau

Daun tembakau kering sebanyak 50 g diekstraksi secara maserasi dengan pelarut etanol (dimaserasi berulang ulang sampai filtrat yang diperoleh berwarna bening). Filtrat yang diperoleh setelah disaring kemudian dipekatkan dengan menggunakan rotary evaporator

pada suhu 30-40°C. sehingga menghasilkan ekstrak pekat. Ekstrak total (ekstrak kasar) kemudian disimpan dalam botol penyimpanan.

Uji Alkaloid

Beberapa mg ekstrak total daun tembakau (*Nicotiana tabacum* L.) dilarutkan dengan etanol kemudian dimasukkan dalam tabung reaksi. Selanjutnya ke dalam tabung reaksi ditambahkan beberapa tetes H_2SO_4 2N kemudian dikocok dan kemudian ditambahkan dengan pereaksi Dragendorff (campuran $Bi(NO_3)2.5H_2O$ dalam asam nitrat dan larutan KI) dan diamati. Uji positif alkaloid ditunjukkan dengan terbentuknya endapan jingga sampai merah coklat[8].

Penambahan Ekstrak Daun Tembakau Kedalam Minyak Kelapa Sawit

Mula-mula sebanyak 12 beaker glass disiapkan yang sebelumnya tiap beaker glass masing-masing dimasukkan minyak kelapa sawit sebanyak 25 mL. Pada beaker glass ke-1 hingga ke-6 merupakan blanko yang tidak diberi penambahan ekstrak pekat daun tembakau. Beaker glass ke-7 hingga glass ke-12 ditambahkan masing-masing 2 gram ekstrak pekat daun tembakau. Selanjutnya kedua belas beaker glass tersebut dihomogenkan menggunakan stirrer, kemudian dipindahkan ke dalam botol kaca gelap yang tertutup rapat dan disimpan dalam suhu kamar. Selanjutnya, botol blanko dan botol yang diberi ekstrak tembakau diukur asam lemak bebasnya pada tiap-tiap lama penyimpanan yaitu 0, 5, 10, 15, 20, dan 25 hari.

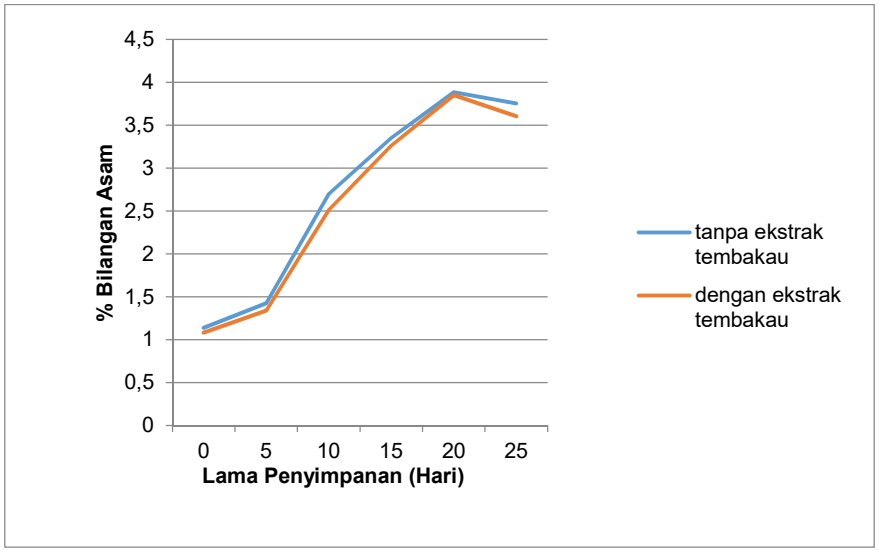
HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji kadar *Free Fatty Acid* (FFA) atau Asam Lemak Bebas dilakukan dengan cara mevariasikan penambahan ekstrak total daun tembakau (*Nicotiana tabacum* L.) dan lama penyimpanan terhadap kadar asam lemak bebas pada minyak kelapa sawit. Penentuan kadar asam lemak bebas dilakukan dengan titrasi asidimetri sebanyak tiga kali. Adapun hasil analisa yang didapatkan adalah sebagai berikut :

Tabel 1. Hasil analisa kadar FFA dari minyak kelapa sawit dengan variasi lama penyimpanan (hari) dan penambahan ekstrak daun tembakau (Nicotiana tabacum L.)

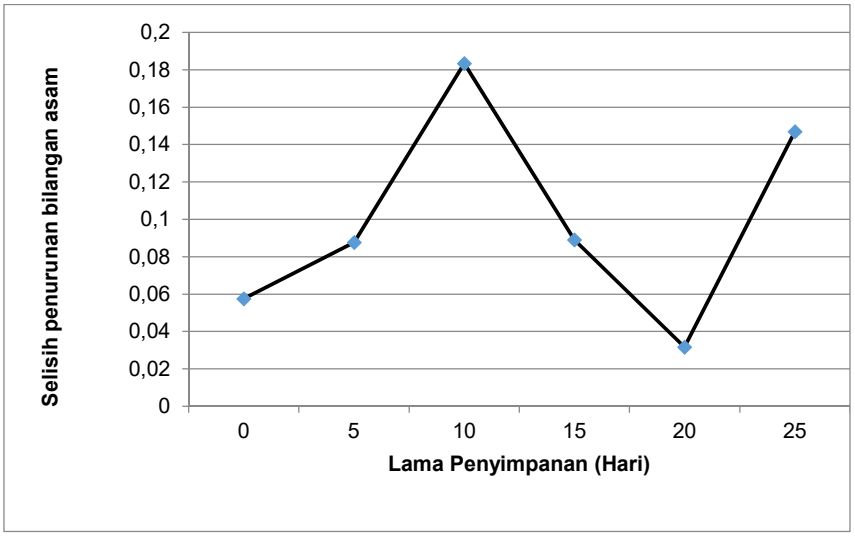
Lama Penyimpanan (hari)	Kadar FFA (%) minyak kelapa sawit dengan variasi perlakuan		Selisih
	Tanpa penambahan ekstrak daun tembakau	Dengan penambahan ekstrak daun tembakau	
0 hari	1,1388	1,0812	0,0576
5 hari	1,4265	1,3389	0,0876
10 hari	2,6959	2,5125	0,1834
15 hari	3,3505	3,2615	0,089
20 hari	3,8827	3,8510	0,0317
25 hari	3,7525	3,6055	0,147

Pada Gambar 1 dapat dilihat hasil Uji kadar Free Fatty Acid (FFA) atau Asam Lemak Bebas dilakukan dengan variasi penambahan ekstrak total Daun Tembakau (Nicotiana tabacum L.) dan lama penyimpanan terhadap kadar asam lemak bebas pada minyak kelapa sawit. Penentuan kadar asam lemak bebas dilakukan dengan titrasi asidimetri sebanyak tiga kali.



Gambar 1 Grafik Hubungan Kadar FFA terhadap Lama Penyimpanan

Hasil kadar FFA yang didapatkan antara minyak kelapa sawit tanpa penambahan ekstrak daun tembakau dan minyak kelapa sawit dengan penambahan ekstrak daun tembakau didapatkan hasil yang berbeda antara keduanya. Hasil kadar FFA pada minyak yang sebelum ditambahkan ekstrak memiliki nilai lebih tinggi dibandingkan dengan kadar FFA pada minyak yang sudah ditambahkan ekstrak daun tembakau. Hal ini dikarenakan minyak kelapa sawit tanpa penambahan ekstrak daun tembakau dengan perlakuan lama penyimpanan selama 0,5,10,15,20, dan 25 hari, mengakibatkan minyak kelapa sawit tersebut maka akan meningkatkan nilai kadar FFA pada minyak kelapa sawit, karena hal ini sesuai dengan teori bahwa Asam lemak bebas terbentuk karena proses oksidasi dan hidrolisa enzim selama pengolahan dan lama penyimpanan. Asam lemak bebas dapat terurai seiring dengan pemakaian minyak.



Gambar 2 Grafik selisih antara minyak kelapa sawit tanpa penambahan dan sesudah penambahan

ALB Perbandingan kadar asam lemak bebas yang didapatkan antara minyak kelapa sawit yang sebelum ditambahkan ekstrak daun tembakau dan minyak kelapa sawit yang sesudah ditambahkan ekstrak daun tembakau mempunyai perbedaan hasil dengan selisih antara lain, pada hari ke-0 adalah 0.0576, kemudian pada hari ke-5 adalah 0.0876, pada hari ke-10 yaitu mempunyai perbedaan hasil sebesar 0.1834, pada hari ke-15 adalah 0.089, selanjutnya pada hari ke-20 adalah 0.0317 dan pada hari ke 25 mempunyai perbedaan hasil kadar FFA sebelum penambahan dan sesudah penambahan sebesar 0.147. Dapat disimpulkan bahwa penurunan kadar yang paling signifikan terjadi pada hari ke-10 terhadap perlakuan lama penyimpanan.

Ekstrak daun tembakau berpotensi untuk menurunkan asam lemak bebas pada minyak kelapa sawit. Hal ini dikarenakan terdapat perbedaan pada minyak kelapa sawit yang ditambahkan dengan ekstrak daun tembakau memiliki kadar asam lemak bebas dengan nilai lebih kecil dibandingkan dengan minyak kelapa sawit tanpa ditambahkan ekstrak daun tembakau. Pada ekstrak daun tembakau terdapat senyawa – senyawa alkaloid dengan salah satunya yang terdapat pada daun tembakau adalah nikotin. Nikotin merupakan basa lewis yang mengandung nitrogen yang mempunyai pasangan electron bebas yang akan bereaksi dengan asam lemak bebas sehingga akan mengurangi asam lemak bebas yang terbentuk akibat waktu penyimpanan.

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa ada pengaruh penambahan ekstrak daun tembakau (*Nicotiana tabacum* L.) terhadap penurunan kadar asam lemak bebas pada minyak kelapa sawit berdasarkan hasil uji menggunakan uji-t dengan taraf kepercayaan 95 % bahwa $t_{hitung} > t_{tabel}$ (2,57) dan nilai t_{hitung} adalah 4,317. Penurunan kadar asam lemak bebas yang paling besar diperoleh pada waktu penyimpanan 10 hari sebesar 0,1834.

DAFTAR PUSTAKA

[1] BPPMD Provinsi Kalimantan Timur, 2010, Pengembangan Industri Hilir/oleokimia Dasar Berbasis Minyak Kelapa Sawit di Kalimantan Timur.

[2] BPPMD Provinsi Kalimantan Timur, 2009, Profil Proyek Komoditi Minyak Goreng Kelapa Sawit.

[3] Depertemen Perindustrian, 2007, Gambaran Sekilas Industri Minyak Kelapa Sawit.

[4] Thomas B. Fricke, 2009, Buku Panduan pabrik Kelapa Sawit Skala Kecil untuk Produksi Bahan Baku bahan Bakar Nabati (BBN), Development Alternatives, Inc. for the United States Agency for International Development, hal 2.

[5] Yulianto, M.E., Hartati, I, dan Siswanto, A.P. 2007, Ekstraksi Asam Lemak Bebas dari Minyak Nabati dengan Pelarut Metanol dalam Tangki Berpengaduk, Momentum, 3(2), 5-9.

[6] Ketaren, S, 1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: Universitas Indonesia, Jakarta: 1986

[7] Kurniati, Y dan Susanto, W.H. 2015, Pengaruh Basa NaOH dan Kandungan ALB CPO terhadap Kualitas Minyak Kelapa Sawit Pasca Netralisasi, Jurnal Pangan dan Agroindustri , 3 (1), 193-202

[8] Harborne,J.B. 1987. Metode Fitokimia “Penuntun Cara Modern Menganalisis Tumbuhan”. Terbitan Kedua. Penerbit ITB. Bandung

SNK04-02
MUTU GIZI *COOKIES* TEPUNG KOMPOSIT BERBASIS TALAS BANTEN (*XANTHOSOMA UNDIPES K. KOCH)*

NUTRITION QUALITY OF COMPOSITE FLOUR COOKIES BASED BANTEN TALAS (*Xanthosoma undipes K. Koch)*

Abubakar[1*] dan B. Setiawan[2]

[1]Balai Besar Litbang Pascapanen Pertanian, Bogor
Jl.Tentara Pelajar 12, Bogor, 16114
[2]Departemen Gizi Masyarakat, Fakultas Ekologi Manusia IPB, Bogor

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan mengevaluasi mutu gizi serta menduga umur simpan cookies tepung komposit berbasis talas Banten (Xanthosoma undipes K. Koch). Formulasi tepung komposit menggunakan tepung talas Banten dan tepung kacang hijau, dengan menggunakan Respon Surface Methodology (RSM) dalam Design Expert trial (DX trial) software. Formulasi yang dihasilkan sebanyak 8 formula. Tepung komposit digunakan sebagai bahan dasar pembuatan cookies. Seluruh formula cookies dianalisis karakteristik kimia (kadar air, protein, lemak, abu, karbohidrat, dan serat kasar), dan dilakukan uji daya terima (hedonik dan mutu hedonik). Berdasarkan hasil analisis bahwa kadar air dari seluruh formula cookies berkisar 3.24 - 4.11%, kadar abu 2.21-2.77%, kadar protein 8.31-9.44%, kadar lemak 31.81-32.90%, kadar karbohidrat 51.9-55.47% dan kadar serat kasar 0.61-3.0%. Formulasi cookies terpilih adalah dengan perbandingan tepung talas : tepung kacang hijau 60:40. Cookies dengan formulasi terpilih mengandung energi 537 kkal, kadar air 3.85%, abu 2.5%, protein 9.44%, lemak 32.64%, karbohidrat 52.22% serat kasar 2.76%. Berdasarkan SNI 01-2973-1992 standar cookies, cookies dengan formula terpilih yang dihasilkan dari penelitian memenuhi syarat. Akan tetapi kadar abu dan kadar serat kasar cookies formula terpilih melebihi nilai yang disyaratkan, yaitu 0.5% dan 1.5%. Pendugaan umur simpan cookies dengan formula terpilih dengan metode air kritis, (model Henderson), umur simpan cookies, 6 bulan pada kelembaban 93%, 8 bulan pada kelembaban 85% serta 12 bulan pada kelembaban 75%.

***Kata Kunci**: Cookies, tepung talas, mutu*

ABSTRACT

This study aims to avaluate the nutrition quality and shelf life composite flour cookies based Banten talas (Xanthosoma undipes K. Koch). The formulation of composite flour used Banten talas flour and mung bean flour, using Response Surface Methodology (RSM) in Design Expert trial (DX trial) software. The formulation produces as much as 8 formula. The composite flour is used as raw material in the manufacture of cookies. The chemical characteristic such as moisture, protein, fat, ash, carbohydrate and crude fiber of the whole cookies formula are analyzed acceptability (hedonic and hedonic quality). Based on the results of that analysis show that the water content of the entire formula cookies about 3.24-4.11%, ash 2.21-2.77%, protein 8.31-9.44%, fat 31.81-32.90%, carbohydrate 51.9-55.47% and crude fiber 0.61-3.0%. The elected cookies with comparison beetwen talas flour and ratio mung bean flour at 60:40. Cookies with selected formulations contain 537 kcal of energy, 3.85% water content,

2.5% of ash, 9.44% of protein, 32.64% of fat , 52.22% of carbohydrate and 2.76% of fiber. Based on SNI 01-2973-1992 about cookies standard are cookies with the selected formula wich produced from the eligible research. However the ash and crude fiber content of selected cookies formula exceeds the required value, ie 0.5% and 1.5%. The estimation of shelf life cookies with the chosen formula by the method of critical water (model Henderson), the shelf file of cookies is six months at 93% humidity, 8 months at 85% humidity and 12 months 75 % humidiy.

***Keywords**: cookies, talas flour, quality*

PENDAHULUAN

Pangan yang memiliki kandungan energi cukup tinggi adalah pangan sumber karbohidrat yaitu, umbi-umbian. Salah satu tanaman umbi-umbian yang cukup populer adalah talas. Tanaman talas (*Colocasia esculenta*) berasal dari daerah Asia Tenggara, kemudian menyebar di Cina, Eropa, Afrika, dan Kepulauan Pasifik [1]. Tanaman talas merupakan tanaman penghasil karbohidrat yang memiliki peran strategis, akan tetapi hingga saat ini pemanfaatan talas masih sangat terbatas. Oleh karena itu diperlukan serangkaian penelitian untuk meningkatkan potensi talas sebagai alternatif bahan pangan sumber karbohidrat umbi-umbian yang diminati oleh masyarakat.

Salah satu sumber protein yang banyak dikonsumsi adalah kacang-kacangan. Kacang hijau merupakan sumber protein nabati yang telah lazim dikenal dan dikonsumsi oleh masyarakat. Kacang hijau diketahui mengandung protein yang tinggi, juga mengandung kalsium dan phospor, yang bermanfaat untuk memperkuat kerangka [2]. Selain itu, kacang hijau juga memiliki efek flatulensi yang lebih rendah dibandingkan dengan kacang-kacangan lainnya dan mempunyai daya cerna protein yang cukup tinggi [3].

Formulasi tepung komposit dengan menggunakan tepung talas dan tepung kacang hijau diharapkan dapat memenuhi kebutuhan energi dan protein tubuh manusia. Hasil formulasi tepung tersebut dapat dipergunakan sebagai bahan dasar pembuatan makanan tambahan. Salah satu produk yang dapat dibuat sebagai makanan tambahan adalah *cookies. Cookies* banyak disukai oleh masyarakat karena rasanya yang enak dan cenderung manis, teksturnya renyah namun lembut dimulut serta proses pembuatannya relatif mudah. *Cookies* juga dapat disimpan dalam jangka waktu yang cukup lama sehingga lebih praktis dan dapat dikonsumsi kapan saja. Akan tetapi *cookies* adalah produk yang mudah rusak, terutama dengan sistem pengemasan yang tidak tepat sehingga perlu dicantumkan tanggal kadaluwarsa [4]. Oleh karena itu, perlu dilakukan studi tentang mutu gizi serta penentuan umur simpan dari *cookies*

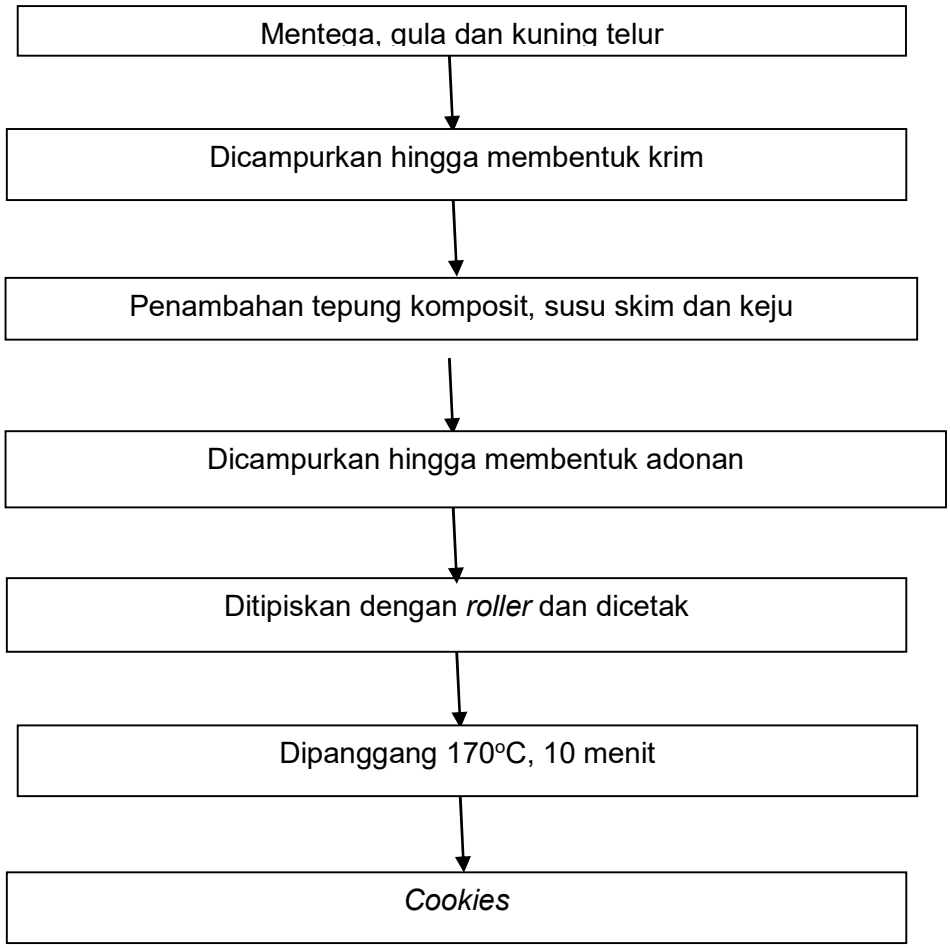
tepung komposit berbasis talas Banten. Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi mutu gizi dari *cookies* tepung komposit berbasis talas Banten.

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Balai Besar Penelitian dan Pengembang an Pascapanen Pertanian Bogor. Bahan utama penelitian adalah talas Banten (*Xanthosoma Undipes* K. Koch) berumur rata-rata 10 bulan yang diproses menjadi tepung, tepung kacang hijau, tepung terigu, telur ayam, susu skim, mentega, keju, gula halus, garam dan vanili. Bahan untuk analisis kimia adalah HCl, H_2SO_4, NaOH, indikator metal merah biru, pelarut heksana, aquades, etanol, aseton dan selenium mix serta bahan kimia lainnya. Bahan-bahan untuk menduga umur simpan antara lain garam KI, NaCl, KCl, $BaCl_2$, KNO_3, dan K_2SO_4.

Formulasi Tepung Komposit, merupakan tahap awal untuk optimasi formula terpilih dari tepung komposit berbasis talas Banten. Formulasi tepung komposit berdasarkan metode RSM (*Response Surface Methodology*). Formula komposit menggunakan tepung talas Banten dan tepung kacang hijau. Rancangan metode yang digunakan adalah *Response Surface Methodology* (RSM) dengan memakai software *Design Expert trial* (DX trial). Penggunaan rancangan tersebut agar sesuai dengan faktor perlakuan pada penelitian, yaitu perlakuan pencampuran komponen yang diubah agar memperoleh respon tertentu [5]. Faktor perlakuan berupa komponen yang diubah-ubah pada penelitian ini adalah jumlah tepung talas Banten dan tepung kacang hijau. Kisaran komponen dikonversi berdasarkan berat total fomula komposit (100%). Kisaran komponen yang digunakan adalah untuk tepung talas Banten adalah 60-70% sedangkan tepung kacang hijau adalah 30-40%.

Penelitian selanjutnya adalah pembuatan cookies berdasarkan formula tepung komposit. Pembuatan *cookies* dilakukan dengan metode krim (*creaming method*). Dalam metode ini mentega, gula serta kuning telur dicampurkan dengan *mixer* hingga terbentuk krim (kurang lebih 5 menit). Selanjutnya tepung komposit, susu skim serta keju dicampurkan perlahan dengan krim hingga membentuk adonan yang kalis. Adonan ditipiskan dengan *roller* dan selanjutnya dapat dicetak. Adonan yang telah dicetak kemudian dipanggang dalam oven yang telah diatur suhunya (170°C) selama 10 menit. Pendinginan dilakukan dengan membiarkan *cookies* yang telah dikeluarkan dari oven pada suhu kamar selama beberapa menit. Setelah dingin, *cookies* dapat dikemas [6]. Berikut merupakan diagram alir pembuatan *cookies*.



Gambar 1. Diagram alir pembuatan *cookies.*

Pengujian sifat kimiawi, organoleptik dan pendugaan umur simpan cookies

Cookies yang dihasilkan kemudian diuji sifat kimiawinya [7], meliputi kadar air (metode pemanasan langsung), kadar abu (metode tanur), kadar protein (metode semi mikro kjeldhal), kadar lemak (metode soxlet), kadar karbohidrat (karbohidrat *by difference*), dan kadar serat kasar (metode gravimetri). Selain pengujian sifat kimiawi dilakukan juga uji organoleptik [8] terhadap *cookies*, meliputi uji kesukaan (uji hedonik) dan mutu hedonik. Parameter yang diuji meliputi rasa, aroma, warna, dan tekstur produk. Panelis yang digunakan sebanyak 30 orang panelis semi

terlatih. Penilaian uji hedonik menggunakan sembilan skala yaitu, sangat amat tidak suka (0); amat tidak suka (1); agak tidak suka (2); tidak suka (3); biasa (4); agak suka (5); suka (6); amat suka (7); dan sangat amat suka (8). Skala yang digunakan untuk uji mutu hedonik terdiri atas penilaian untuk rasa, aroma, warna dan tekstur. Skala penilaian rasa mulai dari sangat hambar (0) sampai sangat gurih (8). Skala penilaian aroma terdiri dari sembilan skala yaitu, dari sangat tidak beraroma (0) sampai sangat harum (8). Skala penilaian warna mulai dari sangat coklat gelap (0) sampai sangat kuning terang (8). Sementara penilaian skala tekstur memiliki skala sangat keras (0) hingga sangat renyah(8)[9].

Rancangan Percobaan

Rancangan metode penelitian yang digunakan adalah rancangan *Response Surface Methodology* (RSM) *mixture design D-optimal*, menggunakan *software Design Expert trial* (DX *trial).Mixture design* adalah eksperimen yang memiliki respon yang diasumsikan hanya tergantung dari proporsi relatif dari *ingradient* dalam formula dan bukan tergantung jumlah *ingradient* tersebut. Faktor perlakuan berupa komponen yang diubah-ubah pada penelitian ini adalah proporsi tepung talas dan tepung kacang hijau. Output dari proses analisa respon yang diolah dengan rancangan statistik RSM *mixture design* adalah berupa persamaan polinomial. Persamaan polinomial yang diperoleh tiap respon ditunjukkan dengan variabel tertentu yang dapat berbentuk *Mean* (M), *Linear* (L), *Quadratik* (Q), dan *Cubic* (C). Variabel tersebut menjadi faktor yang menentukan rancangan model polinomial untuk faktor perlakuan pada penelitian sehingga didapatkan respon yang mendukung terciptanya produk yang optimal [5, 10].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Formulasi Cookies

Formulasi dilakukan dengan menambahkan sejumlah tepung talas serta tepung kacang hijau ke dalam adonan *cookies*. Batas minimal penambahan adalah penambahan tepung kacang hijau agar dapat memenuhi Standar Nasional Indonesia 01-2973-1992 dengan syarat *cookies* mengandung protein lebih dari 9 gram per 100 gram bahan. Formulasi *cookies* berdasarkan kepada formulasi yang didapatkan dari *Respon Surface Methodolgy* (RSM). Berikut merupakan tabel formulasi *cookies* berdasarkan RSM.

Tabel 1. Formulasi *cookies* talas dengan RSM

Formula	Tepung talas (%)	Tepung hijau (%)
F1	66.67	33.33
F2	70.00	30.00
F3	60.00	40.00
F4	63.33	36.67
F5	60.00	40.00
F6	65.00	35.00
F7	67.50	32.50
F8	62.50	37.50

Sifat Organoleptik Cookies

Uji organoleptik yang digunakan adalah uji kesukaan (uji hedonik) dan mutu hedonik. Penilaian uji hedonik menggunakan sembilan skala dan parameter yang diuji meliputi rasa, aroma, warna, dan tekstur produk [8].

Tabel 2. Hasil uji hedonik *cookies*

Formula	Hedonik				
	Warna	Aroma	Rasa	Tekstur	Keseluruhan
F0	6.08 [b]	6.0493 [b]	5.531 [c]	5.573 [b]	6.07 [c]
F1	4.438 [a]	4.1813 [a]	3.5853 [a]	4.32 [a]	4.133 [a]

F2	4.564 [a]	4.584 [a]	3.8387 [ab]	4.445 [a]	4.376 [ab]
F3	4.54 [a]	4.74 [a]	4.364 [ab]	4.8 [a]	4.698 [ab]
F4	4.784 [a]	4.74 [a]	4.1173 [ab]	4.253 [a]	4.291 [ab]
F5	4.544 [a]	4.74 [a]	4.364 [ab]	4.8 [a]	4.698 [ab]
F6	4.712 [a]	4.8853 [a]	4.4587 [abc]	4.503 [a]	4.618 [ab]
F7	4.84 [a]	4.88 [a]	5 [c]	4 [a]	4.856 [b]
F8	5.0827 [a]	4.7867 [a]	4.712 [bc]	4.435 [a]	4.92 [b]

*) keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Tabel 3. Hasil uji mutu hedonik *cookies*

Formula	Mutu hedonik				
	Warna	Aroma	Rasa	Tekstur	Keseluruhan
F0	5.533 [c]	5.467 [c]	5.567 [c]	5.83 [c]	5.633 [c]
F1	3[a]	3.667 [a]	3.467 [a]	3.5 [a]	3.633 [a]
F2	3.067 [a]	3.567 [a]	3.8 [ab]	3.767 [ab]	3.9 [ab]
F3	3.4 [ab]	3.967 [ab]	3.83 [ab]	3.967 [ab]	4.067 [abc]
F4	3.833 [bc]	4.2 [ab]	4.067 [ab]	4.167 [b]	4 [abc]
F5	3.4 [ab]	3.967 [ab]	3.83 [ab]	3.967 [ab]	4.067 [abc]
F6	3.7667 [bc]	3.933 [ab]	4.2 [b]	4.167 [b]	4.333 [bc]
F7	4.3667 [c]	4.2 [ab]	4.467 [b]	4 [b]	4.567 [c]
F8	4.3 [c]	4.5 [b]	4.367 [b]	4.233 [b]	4.6 [c]

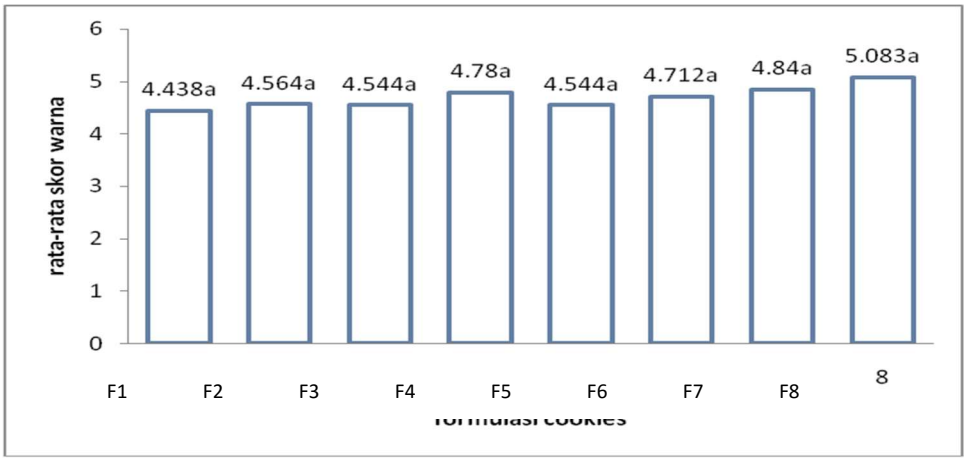
*) keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Berdasarakan hasil uji organoleptik diketahui bahwa rata-rata penilaian hedonik (kesukaan) terhadap warna 5.08 sampai 4.4387 sedangkan penilaian mutu hedonik antara 3

sampai 4.367. Kisaran skala tersebut berarti panelis menilai produk biasa hingga agak suka dengan mutu warna agak kuning hingga biasa. Rata-rata penilaian hedonik (kesukaan) terhadap aroma 4.1 sampai 4.8 dengan penilaian mutu hedonik antara 3.5667 sampai 4.5. Kisaran skala tersebut berarti panelis menilai produk biasa dengan mutu aroma agak tidak beraroma hingga biasa. Rata-rata penilaian hedonik (kesukaan) terhadap rasa 3.5853 sampai 4.72 dengan penilaian mutu hedonik antara 3.4667 sampai 4.4667. Kisaran skala tersebut berarti panelis menilai produk agak tidak suka hingga biasa dengan mutu rasa agak hambar hingga biasa. Rata-rata penilaian hedonik (kesukaan) terhadap tekstur 4.2533 sampai 4.8 dengan penilaian mutu hedonik antara 3.5 sampai 4.4. Kisaran skala tersebut berarti panelis menilai produk biasa dengan mutu tekstur agak keras hingga biasa. Rata-rata penilaian hedonik (kesukaan) terhadap keseluruhan *cookies* berkisar antara 4.133 sampaui 4.92 dengan penilaian mutu hedonik antara 3.633 sampai 4.6. Kisaran skala tersebut menunjukan bahwa panelis menilai produk biasa dengan mutu agak tidak enak hingga biasa.

Warna

Makanan olahan kehilangan warna dan dapat menurunkan nilai sensorik (pada pemangganggan atau penggorengan) dan dapat menyebabkan *off-colours* [11,12]. Hasil uji hedonik terhadap warna *cookies* menunjukkan bahwa *cookies* kontrol memperoleh skor 6.08, hal ini menunjukkan bahwa panelis menyukai *cookies* kontrol. *Cookies* dengan penambahan tepung komposit mempunyai skor 5.08 sampai 4.4387. Berikut ini merupakan gambar uji lanjut Duncan.

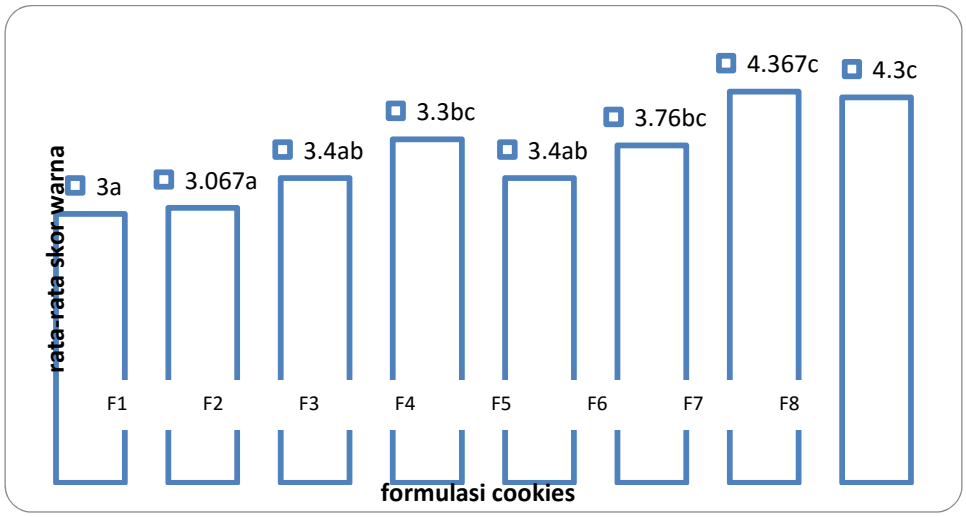


*) keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 2 Hasil uji hedonik terhadap warna *cookies* talas.

Berdasarkan gambar diatas terlihat bahwa warna *cookies* penambahan tepung komposit yang paling disukai adalah *cookies* dengan formula F8 sedangkan warna *cookies* yang paling tidak disukai oleh panelis adalah *cookies* formula F1.

Berdasarkan mutu warna, *cookies* kontrol memperoleh skor rata-rata 5.553 (agak kuning). *Cookies* dengan penambahan tepung komposit memperoleh mutu warna 3 sampai 4.367 (agak coklat sampai biasa). Hasil sidik ragam menunjukan bahwa penambahan tepung komposit berpengaruh sangat nyata ($\alpha<0.05$) terhadap mutu warna *cookies*. Hal ini berarti penambahan tepung dapat mempengaruhi mutu warna *cookies*. Gambar berikut menunjukan hasil uji lanjut Duncan ($\alpha=0.05$).



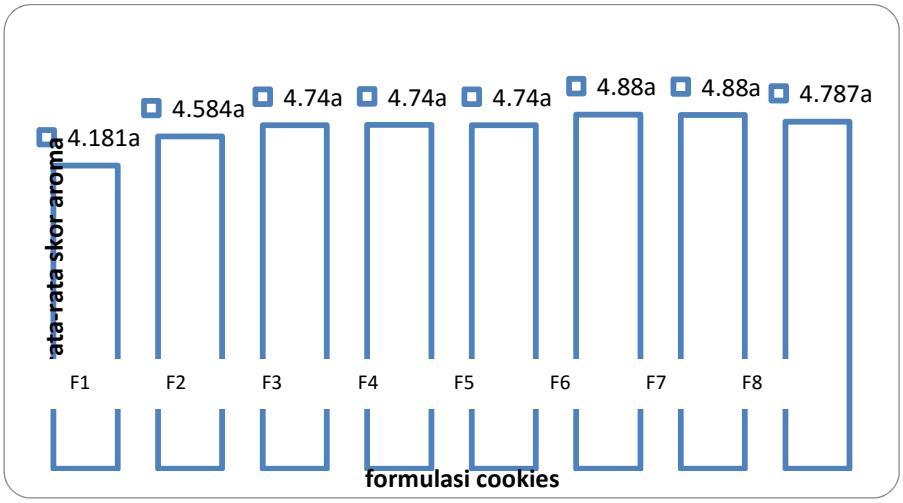
*)keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 3 Hasil uji mutu hedonik terhadap warna *cookies* talas.

Berdasarkan uji lanjut duncan, skor warna tertinggi diperoleh *cookies* F0 dan skor terendah diperoleh *cookies* F1 *cookies* dengan penambahan tepung komposit yang memiliki skor tertinggi untuk mutu warna adalah *cookies* F7. Warna gelap pada *cookies* disebabkan oleh karena penambahan tepung talas pada formulasi *cookies*. Tepung talas yang digunakan mempunyai warna coklat yang dapat mempengaruhi warna yang terbentuk pada produk akhir.

Aroma

Hasil uji hedonik terhadap aroma *cookies* menunjukan bahwa *cookies* kontrol memperoleh skor 6.4, hal ini menujukan bahwa panelis menyukai aroma *cookies* kontrol. *Cookies* dengan penambahan tepung komposit mempunyai skor 4.1 sampai 4.8. Penambahan tepung komposit tidak terlalu berpengaruh pada tingkat kesukaan panelis terhadap aroma *cookies*.

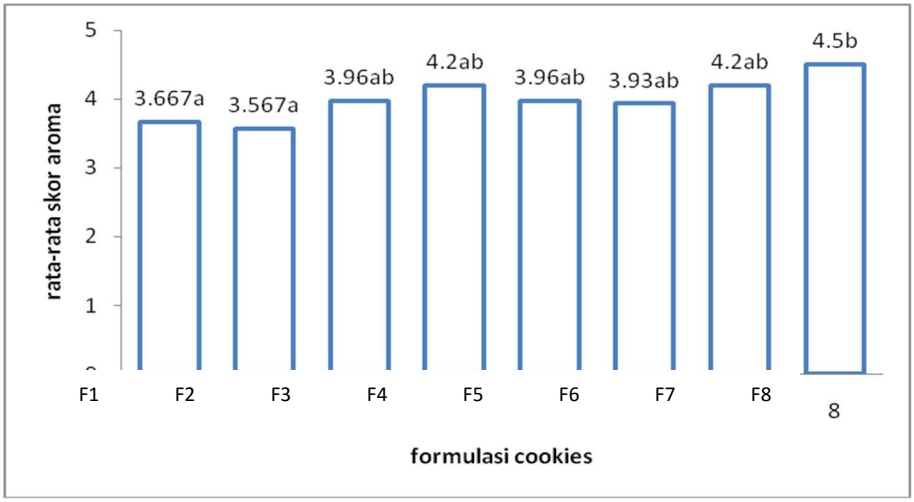


*)keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 4. Hasil uji hedonik terhadap aroma *cookies* talas.

Berdasarkan gambar diatas terlihat bahwa aroma *cookies* penambahan tepung komposit yang paling disukai adalah *cookies* formula F6 sedangkan aroma *cookies* yang paling tidak disukai oleh panelis adalah *cookies* formula F1.

Cookies kontrol memperoleh skor mutu aroma dengan rata-rata sebesar 5.46 (agak harum). *Cookies* dengan penambahan tepung komposit memperoleh mutu aroma 3.5667 sampai 4.5 (agak tidak beraroma sampai biasa). Hal ini kemungkinan dikarenakan pada saat proses pembuatan cookies tidak ditambahkan putih telur, menurut Nishibori [13] penambahan putih telur atau albumin dapat menyebabkan reaksi antara gula dan protein (asam amino) sehingga menghasilkan senyawaan yang dapat menimbulkan aroma pada *cookies*. Hasil sidik ragam menunjukan bahwa penambahan tepung komposit berpengaruh sangat nyata ($\alpha<0.05$) terhadap mutu aroma *cookies*. Hal ini berarti penambahan tepung dapat mempengaruhi mutu aroma *cookies*.



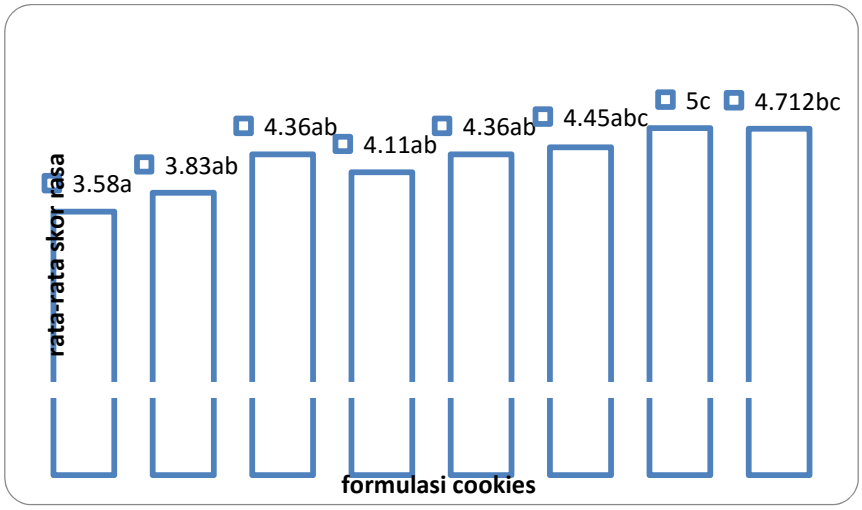
*)keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 5. Hasil uji mutu hedonik terhadap aroma *cookies* talas.

Berdasarkan uji lanjut Duncan, skor mutu aroma tertinggi diperoleh *cookies* F0 dan skor terendah diperoleh *cookies* F2, *cookies* penambahan tepung komposit yang memiliki skor tertinggi untuk mutu aroma adalah *cookies* F8.

Rasa

Hasil uji hedonik terhadap rasa *cookies* menunjukan bahwa *cookies* kontrol memperoleh skor 5.5307, hal ini menujukan bahwa panelis agak menyukai rasa *cookies* kontrol. *Cookies* dengan penambahan tepung komposit mempunyai skor 3.5853 sampai 4.72. Penambahan tepung komposit dapat memberikan pengaruh terhadap rasa *cookies*, akantetapi berdasarkan uji lanjut Duncan diketahui bahwa rata-rata kesukaan panelis terhadap rasa pada *cookies* formula F6, F7 dan F8 tidak berbeda nyata.

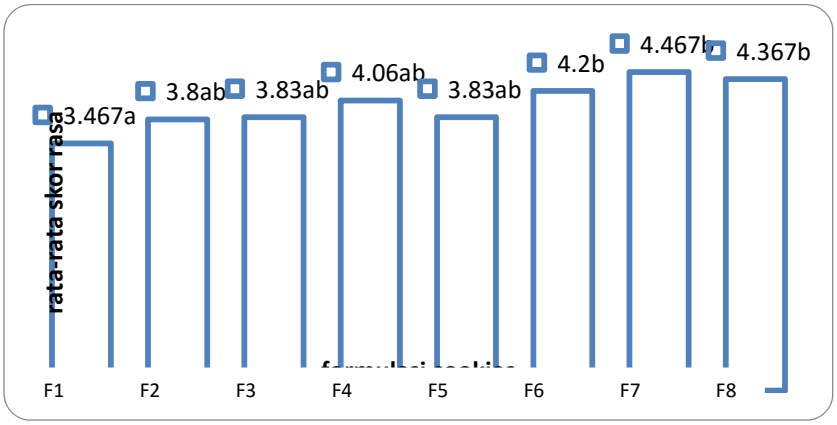


*)keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 6. Hasil uji hedonik terhadap rasa *cookies* talas.

Berdasarkan gambar diatas terlihat bahwa rasa *cookies* penambahan tepung komposit yang paling disukai adalah *cookies* formula F7 sedangkan rasa *cookies* yang paling tidak disukai oleh panelis adalah *cookies* formula F1.

Cookies kontrol memperoleh skor mutu rasa dengan rata-rata sebesar 5.56 (agak gurih). *Cookies* dengan penambahan tepung komposit memperoleh mutu aroma 3.4667 sampai 4.4667 (agak hambar sampai biasa). Hasil sidik ragam menunjukan bahwa penambahan tepung komposit berpengaruh sangat nyata ($\alpha<0.05$) terhadap mutu aroma *cookies*. Hal ini berarti penambahan tepung dapat mempengaruhi mutu rasa *cookies*. Gambar berikut menunjukan hasil uji lanjut Duncan ($\alpha=0.05$).



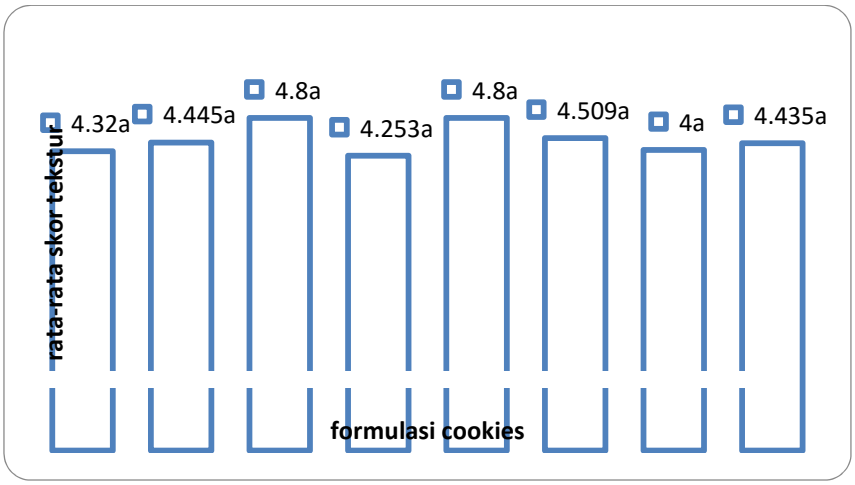
*)keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 7. Hasil uji mutu hedonik terhadap rasa *cookies* talas.

Berdasarkan uji lanjut Duncan, skor mutu rasa tertinggi diperoleh *cookies* F0 dan skor terendah diperoleh *cookies* F1, *cookies* penambahan tepung komposit yang memiliki skor tertinggi untuk mutu rasa adalah *cookies* F7.

Tekstur

Hasil uji hedonik terhadap tekstur *cookies* menunjukan bahwa *cookies* kontrol memperoleh skor 5.5573, hal ini menujukan bahwa panelis agak menyukai tekstur *cookies* kontrol. *Cookies* penambahan tepung komposit mempunyai skor 4.2533 sampai 4.8. Penambahan tepung komposit tidak terlalu berpengaruh pada tingkat kesukaan panelis terhadap tekstur *cookies*, hal ini diperlihatkan dari jumlah rata-rata panelis yang menyukai tekstur *cookies* dengan penambahan tepung komposit tidak berbeda nyata. Berikut ini merupakan gambar uji lanjut Duncan terhadap tekstur *cookies*.



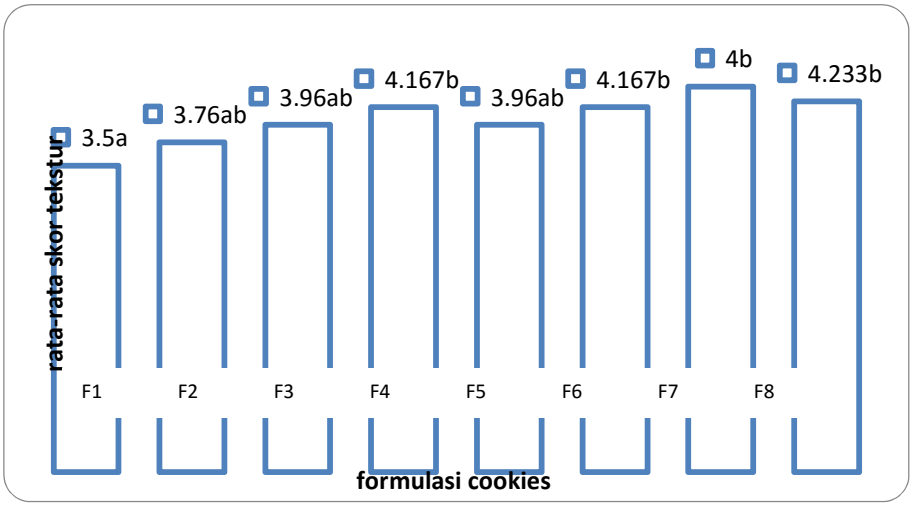
*)keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 8. Hasil uji hedonik terhadap tekstur *cookies* talas.

Berdasarkan gambar diatas terlihat bahwa tekstur *cookies* penambahan tepung komposit yang paling disukai adalah *cookies* formula F5 sedangkan tekstur *cookies* yang paling tidak disukai oleh panelis adalah *cookies* formula F4.

Cookies kontrol memperoleh skor mutu tekstur dengan rata-rata sebesar 5.833 (agak renyah). *Cookies* penambahan tepung komposit memperoleh mutu tekstur antara 3.5 sampai 4.4 (agak keras sampai biasa). Hasil sidik ragam menunjukan bahwa penambahan tepung komposit berpengaruh sangat nyata ($\alpha<0.05$) terhadap mutu tekstur *cookies*. Hal ini berarti

penambahan tepung dapat mempengaruhi mutu tekstur *cookies*. Gambar berikut menunjukan hasil uji lanjut Duncan (α=0.05).



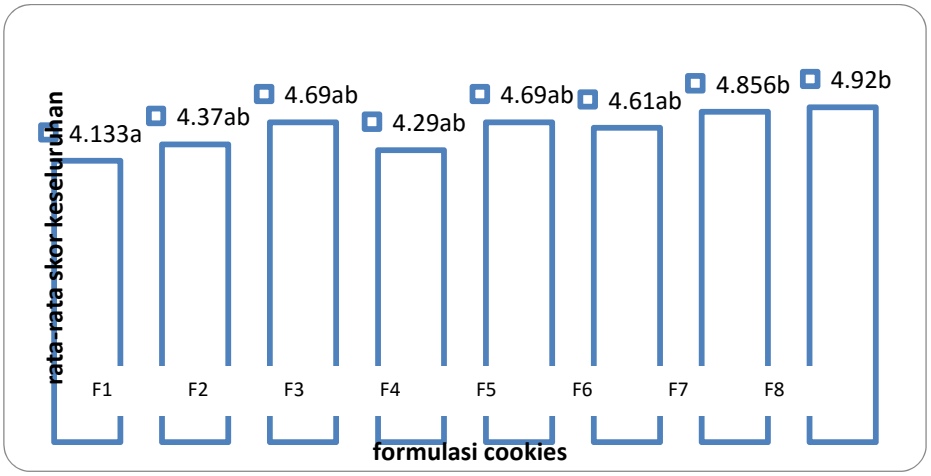
*)keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 9. Hasil uji mutu hedonik terhadap tekstur *cookies* talas.

Berdasarkan uji lanjut duncan, skor mutu tekstur tertinggi diperoleh *cookies* F0 dan skor terendah diperoleh *cookies* F1, *cookies* penambahan tepung komposit yang memiliki skor tertinggi untuk mutu tekstur adalah *cookies* F7.

Uji Keseluruhan

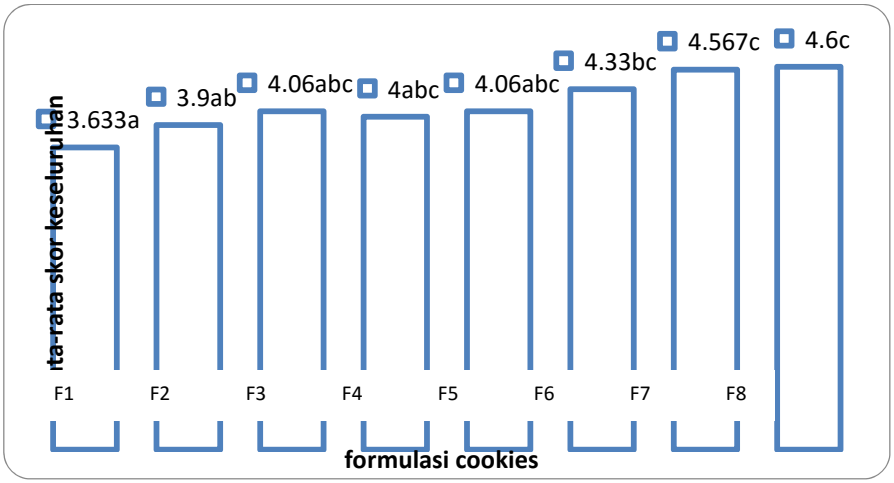
Hasil uji hedonik terhadap keseluruhan *cookies* menunjukan bahwa *cookies* kontrol memperoleh skor 6.076, hal ini menujukan bahwa panelis menyukai *cookies* kontrol secara keseluruhan. *Cookies* dengan penambahan tepung komposit mempunyai skor 4.133 sampai 4.92. Penambahan tepung komposit tidak terlalu berpengaruh pada tingkat kesukaan panelis terhadap *cookies* secara keseluruhan, hal ini diperlihatkan dari jumlah rata-rata panelis yang menyukai *cookies* dengan penambahan tepung komposit tidak berbeda nyata pada sebagian besar formula *cookies* tersebut. Berikut ini merupakan gambar uji lanjut Duncan terhadap keseluruhan *cookies*.



*)keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 10. Hasil uji hedonik terhadap keseluruhan *cookies* talas.

Berdasarkan gambar diatas terlihat bahwa *cookies* penambahan tepung komposit yang paling disukai adalah *cookies* formula F8 sedangkan *cookies* yang paling tidak disukai oleh panelis adalah *cookies* formula F1. *Cookies* kontrol memperoleh skor mutu secara keseluruhan dengan rata-rata 5.633 (agak enak). *Cookies* penambahan tepung komposit memperoleh mutu secara keseluruhan berkisar antara 3.633 sampai 4.6 (tidak enak sampai biasa). Hasil sidik ragam menunjukan bahwa penambahan tepung komposit berpengaruh sangat nyata ($\alpha<0.05$) terhadap mutu *cookies* secara keseluruhan. Hal ini berarti penambahan tepung dapat mempengaruhi mutu *cookies* secara keseluruhan. Gambar berikut menunjukan hasil uji lanjut Duncan.



*)keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 11. Hasil uji mutu hedonik terhadap keseluruhan *cookies* talas.

Berdasarkan uji lanjut Duncan, skor *cookies* secara keseluruhan tertinggi diperoleh *cookies* F0 dan skor terendah diperoleh *cookies* F1, *cookies* dengan penambahan tepung komposit yang memiliki skor tertinggi adalah *cookies* F8.

Sifat Kimia Cookies Talas

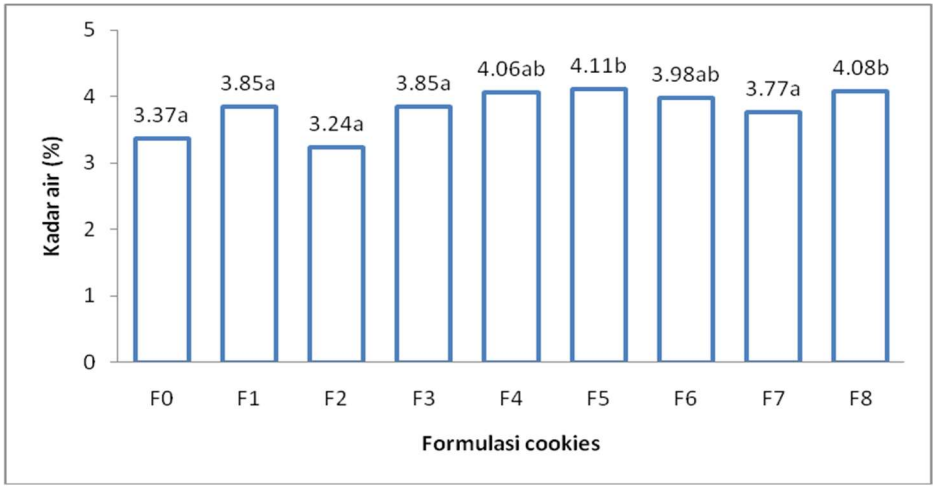
Sifat kimia *cookies* yang dianalisis meliputi kadar air, abu, protein, lemak, karbohidrat, dan serat kasar. Berikut ini merupakan tabel hasil analisis sifat kimia *cookies*.

Tabel 4. Hasil analisis sifat kimia *cookies*

Formula	Kadar air (%)	Kadar protein (%)	Kadar lemak (%)	Kadar abu (%)	Kadar serat (%)	Kadar karbohidrat (%)
F0	3.37	8.31	32.08	2.21	0.61	55.47
F1	3.85	9.40	32.61	2.75	2.54	51.90
F2	3.24	8.73	32.90	2.69	3.00	52.73
F3	3.85	9.44	32.64	2.76	2.50	52.22
F4	4.06	8.99	32.58	2.69	2.72	52.39
F5	4.11	9.29	32.51	2.72	2.89	52.18
F6	3.98	9.25	31.94	2.71	2.24	52.93
F7	3.77	8.69	32.51	2.77	2.61	52.96
F8	4.08	9.27	31.81	2.72	2.39	53.11

Kadar Air

Kandungan air dalam bahan makanan dapat ikut menentukan *acceptability*, kesegaran, dan daya tahan bahan tersebut [12,14]. Menurut Agu *et al.,* [15] kandungan air pada setiap *cookies* dapat berbeda dan dipengaruhi oleh proses pembuatannya. Berdasarkan data hasil analisis diketahui bahwa kadar air dari seluruh formula berkisar antara 3.24% sampai 4.11%. Kandungan air yang terdapat pada produk *cookies* masih berada dalam batasan kadar air yang ditetapkan dalam SNI 01-2973-1992, yaitu maksimal sebesar 5%. Berikut ini merupakan grafik analisis kadar air pada *cookies*.



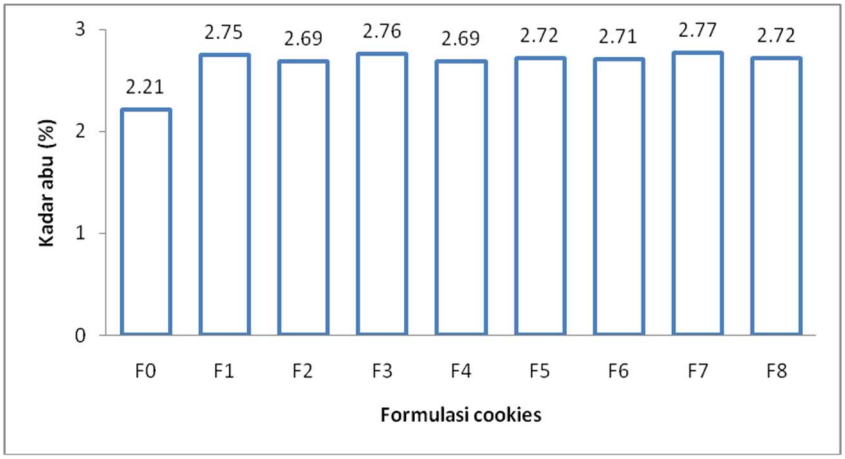
*)keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 12. Kadar air *cookies* talas.

Hasil uji lanjut Duncan menunjukan bahwa terdapat pengaruh penambahan tepung komposit dalam formulasi *cookies*. Hal ini diperlihatkan dari $\alpha<0.05$. Akan tetapi penigkatan kadar air akibat penambahan tepung komposit tersebut tidak terlalu jauh berbeda pada masing-masing formulasi.

Kadar Abu

Menurut Sujono [16], kadar abu menunjukan kandungan mineral yang merupakan zat anorganik sehingga tidak terbakar selama proses pembakaran. Hasil analisis kimia kesembilan formula *cookies* menunjukan bahwa kadar abu *cookies* berkisar antara 2.21%-2.77%, seperti yang dilihat pada Gambar 13. Kadar abu *cookies* tersebut telah melebihi kadar abu yang ditetapkan oleh SNI 01-2973-1992, yaitu batas maksimal kadar abu adalah 1.5%. Gambar berikut menunjukan data hasil analisis kadar abu pada *cookies*.

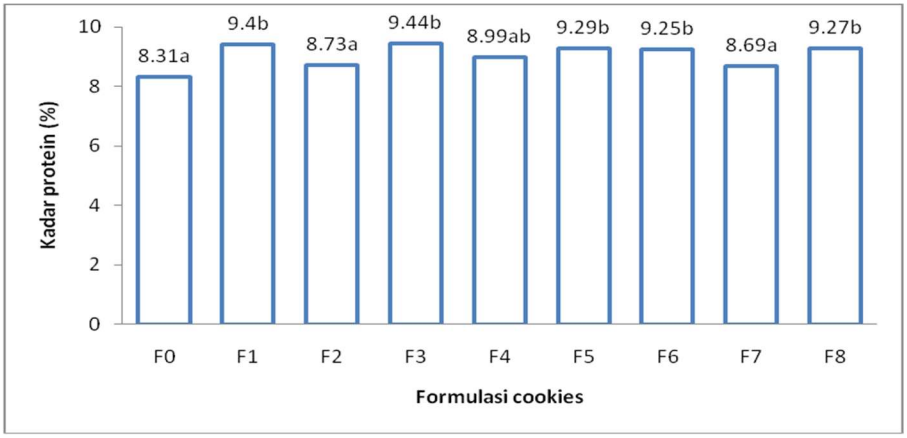


Gambar 13. Kadar abu *cookies* talas.

Hasil sidik ragam menunjukkan bahwa penambahan tepung komposit talas dan kacang hijau tidak berpengaruh nyata (α>0,05) terhadap kadar abu *cookies*.

Kadar Protein

Pada umumnya kadar protein bahan pangan menentukan mutu bahan pangan itu sendiri [17]. Protein terdiri atas rantai-rantai panjang asam amino yang terikat satu sama lain dalam ikatan peptida [15]. Berdasarkan data hasil analisis dapat diketahui bahwa kandungan protein yang terdapat dalam produk *cookies* berkisar antara 8.31%-9.44%. Pada SNI 01-2973-1992 yang dikeluarkan BSN, bahwa standar minimal protein yang terkandung dalam suatu produk *cookies* adalah sebesar 9%.



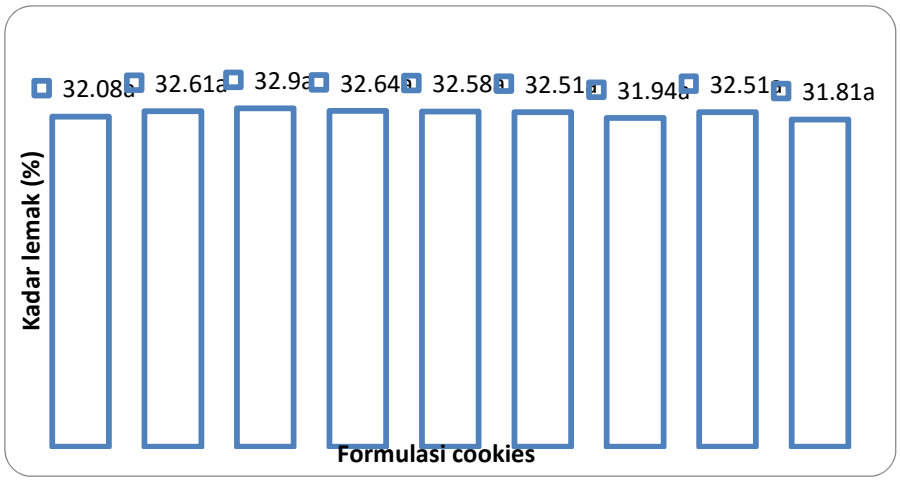
*)keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 14. Kadar protein *cookies* talas.

Sebagian *cookies* hasil formulasi telah dapat memenuhi standar tersebut, antara lain adalah F1, F3, F5, F6, dan F8. Sedangkan *cookies* formulasi F0, F2, F4, dan F7 mempunyai kadar protein dibawah standar. Perbedaan kandungan protein dalam *cookies* disebabkan oleh penambahan tepung kacang hijau ketika dilakukan tahap formulasi. Jumlah tepung kacang hijau yang minimal ditambahkan agar *cookies* dapat memenuhi standar adalah sebesar 33.33%. Hasil analisis uji lanjut Duncan memperlihatkan bahwa terdapat perbedaan kandungan protein yang signifikan dari kesembilan formulasi *cookies* tersebut. Kandungan protein yang terdapat dalam *cookies* dengan formulasi F4, F1, F3, F5, F6, dan F8 mempunyai nilai rata-rata yang tidak berbeda nyata. Hal ini disebabkan tingkat penambahan tepung kacang hijau kedalam masing-masing formulasi tersebut tidak terlalu jauh berbeda.

Kadar Lemak

Lemak berbeda dengan karbohidrat dan protein karena tidak terdiri dari polimer satuan-satuan molekuler [17,18]. Kandungan lemak yang terdapat dalam kesembilan formulasi *cookies* berkisar antara 31.81% - 32.90%. Nilai tersebut masih memenuhi standar, yaitu lebih dari 9.5%. Berikut grafik hasil analsis lemak dalam *cookies*.



keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

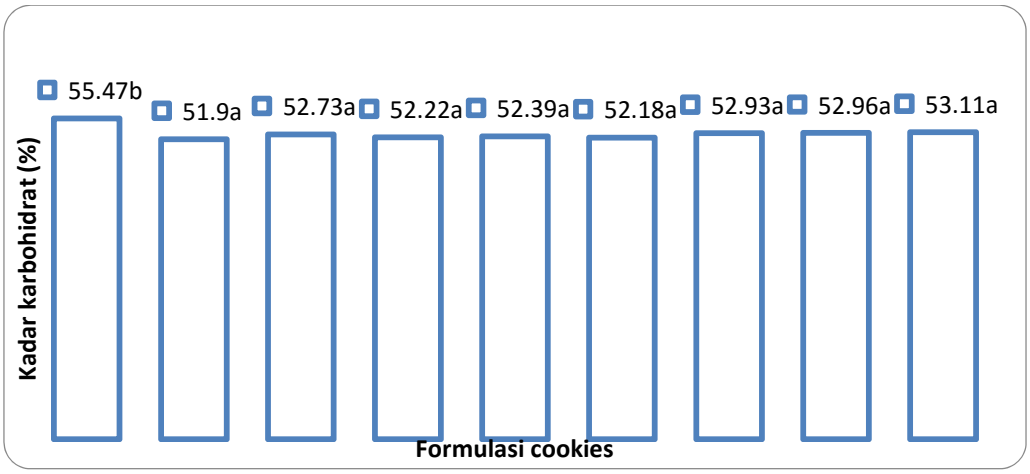
Gambar 15. Kadar lemak *cookies* talas.

Berdasarkan data tersebut dapat terlihat bahwa baik *cookies* kontrol maupun *cookies* dengan penambahan tepung komposit memiliki kandungan lemak yang tidak jauh berbeda. Hal ini dikarenakan kandungan lemak dalam tepung terigu maupun tepung talas hampir setara. Hasil uji lanjut Duncan menunjukan bahwa dari seluruh produk *cookies* baik *cookies*

kontrol maupun *cookies* dengan penambahan tepung komposit memiliki rata-rata kandungan lemak yang seragam.

Kadar Karbohirat

Karbohidrat yang terkandung dalam produk *cookies* didapatkan melalui perhitungan kadar karbohidrat *by difference*. Karbohidrat *by difference* merupakan salah satu cara analisis termudah yang dapat digunakan untuk memperkirakan kandungan karbohidrat dalam bahan makanan [18]. Perhitungan karbohidrat *by difference* adalah penentuan karbohidrat dalam bahan makanan secara kasar [11,15]. Berdasarkan data yang diperoleh diketahui bahwa kisaran kandungan karbohidrat dalam *cookies* formulasi adalah 51.9% - 55.47%.



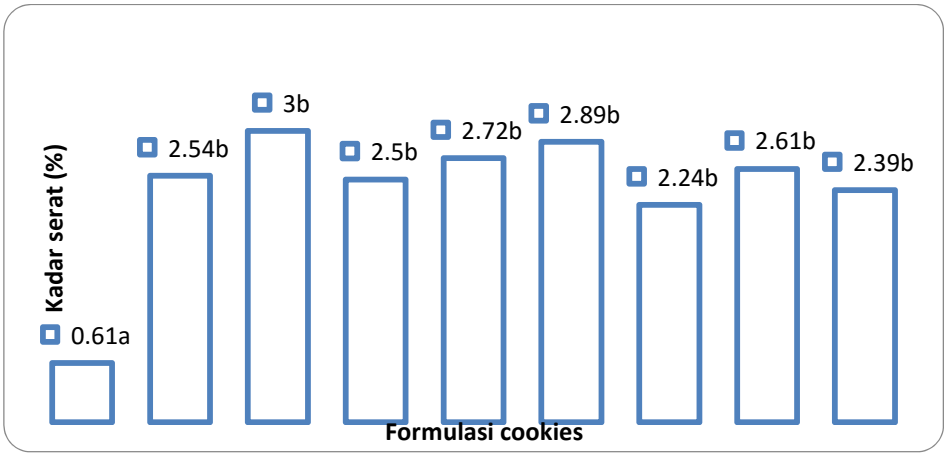
*) keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 16. Kadar karbohidrat *cookies* talas.

Berdasarkan gambar diatas terlihat bahwa *cookies* kontrol mempunyai kandungan karbohidrat yang lebih tinggi dibandingkan *cookies* penambahan tepung komposit. Pada uji lanjut Duncan juga terlihat perbedaan yang signifikan antara formulasi *cookies*. Hasil uji lanjut tersebut memperlihatkan bahwa *cookies* penambahan tepung komposit memiliki rata-rata kandungan karbohidrat yang berbeda dengan *cookies* kontrol yang menggunakan tepung terigu.

Kadar Serat Kasar.

Kandungan serat kasar *cookies* berkisar antara 0.61% - 3%. Apabila nilai tersebut dibandingkan dengan standar *cookies* yaitu maksimal 0.5% maka dapat diketahui bahwa seluruh produk *cookies* belum memenuhi standar. Akan tetapi menurut Sizer [19] serat merupakan zat gizi yang diperlukan oleh tubuh untuk mengatasi masalah konstipasi yang sering terjadi. Berikut merupakan grafik hasil analsis kadar serat pada *cookies*.



*) keterangan: Perbedaan huruf/angka menyatakan berbeda nyata

Gambar 17. Kadar serat kasar *cookies* talas.

Berdasarkan Gambar 17 terlihat bahwa *cookies* dengan penambahan tepung komposit memiliki kadar serat yang lebih tinggi dibandingkan dengan *cookies* kontrol. Hasil uji lanjut Duncan memperlihatkan bahwa rata-rata kadar serat dalam *cookies* kontrol berbeda nyata dengan rata-rata kadar serat *cookies* tepung komposit. Akant etapi pada *cookies* dengan penambahan tepung komposit sendiri, masing-masing formulasi mempunyai rata-rata yang tidak berbeda nyata satu sama lain. Hal ini menunjukan bahwa penambahan tepung komposit pada setiap formulasi tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap kadar serat yang terkandung dalam produk *cookies*.

Umur Simpan

Suatu produk pangan dianggap baik bilamana kualitas produk secara umum dapat diterima untuk tujuan seperti yang diinginkan konsumen dan bahan pengemas masih mempunyai integritas serta memproteksi isi kemasan [20, 21]. Menurut Aprah [20], umur simpan adalah waktu hingga produk mengalami satu tingkat detorasi. Penentuan umur simpan produk pangan merupakan suatu jaminan mutu industri pangan bahwa produk

pangan yang bermutu baik saja yang didistribusikan ke konsumen [20]. Hasil atau akibat dari berbagai reaksi kimiawi yang terjadi dalam produk bersifat akumulatif dan *irreversible* selama penyimpanan sehingga pada saat tertentu hasil reaksi tersebut mengakibatkan mutu pangan tidak lagi dapat diterima [22] Jangka waktu akumulasi hasil reaksi yang mengakibatkan mutu pangan tidak dapat diterima disebut jangka waktu kadaluwarsa.Pada penelitian ini dilakukan pendugaan umur simpan produk yaitu *cookies* talas berdasarkan kadar air kritis dengan metode pendekatan kurva sorpsi isotermis, dimana perhitungan umur simpan dapat menggunakan persamaan Labuza [23]. Data-data tentang kadar air awal, kadar air kritis, kadar air kesetimbangan, kemiringan kurva, dan variabel pendukung lainnya kemudian dimasukan kedalam persamaan Labuza [23]. Hasil perhitungan tersebut menunjukan umur simpan produk *cookies* berdasarkan model Henderson yang dipilih. Hasil perhitungan disajikan pada Tabel 5.

Tabel 5. Perhitungan umur simpan *cookies* talas pada beberapa RH

Parameter	RH 90%	RH 85%	RH 75%
Kadar air awal (g H_20/g solid)	0.030	0.030	0.030
Kadar air kritis (g H_20/g solid)	0.058	0.058	0.058
Slope kemiringan kurva	0.597	0.597	0.597
Permeabilitas kemasan (g/m^2hr.mmHg)	0.018	0.018	0.018
Kadar air produk pada RH penyimpanan (g H_2O/golid)	0.21	0.16	0.12
Berat kering produk (g)	50	50	50
Tekanan uap air jenuh (mmHg)	31.82	31.82	31.82
Luas kemasan (m^2)	0.045	0.045	0.045
Hari	168	241	372
Bulan	6	8	12
Tahun	0,5	0,7	1,0

Berdasarkan perhitungan pada tabel 5 diatas, dapat dilihat bahwa umur simpan produk *cookies* dengan menggunakan model persamaan Henderson akan menurun seiring dengan meningkatnya RH lingkungan penyimpanan. Menurut Iskandar *et al* [4] salah satu penyebab kerusakan *cookies* adalah peningkatan kadar air yang dapat menyebabkan produk *cookies* tidak renyah lagi. Oleh karena itu, produk *cookies* dengan penyimpanan pada suhu 30°C dengan kelembaban relatif sebesar 75% memiliki umur simpan lebih lama dibandingkan dengan produk *cookies* yang disimpan pada kelembaban 85% dan 90%.

KESIMPULAN

1. Formulasi tepung komposit dengan metode RSM (*Response Surface Methodology*) didapatkan delapan buah formulasi tepung. Formulasi *cookies* terpilih adalah *cookies* dengan perbandingan tepung talas : tepung kacang hijau sebesar 60 : 40.
2. Hasil analisis kadar air formula *cookies* 3.24% - 4.11%, kadar abu 2.21% - 2.77%, kadar protein 8.31% - 9.44%, kadar lemak 31.81% - 32.90%, kadar karbohidrat 51.9% - 55.47%, dan kadar serat kasar 0.61% - 3%
3. Berdasarkan uji organoleptik diketahui panelis menilai warna produk biasa hingga agak suka dengan mutu warna agak kuning hingga biasa. Hasil uji organoleptik aroma menunjukan bahwa panelis menilai produk biasa dengan mutu aroma agak tidak beraroma hingga biasa. Panelis menilai rasa produk antara agak tidak suka hingga biasa dengan mutu rasa agak hambar hingga biasa. Sedangkan untuk tekstur produk panelis menilai produk biasa dengan mutu tekstur agak keras hingga biasa.
4. Pendugaan umur simpan *cookies* dengan formula terpilih menggunakan metode air kritis, dengan model persamaan Henderson, didapatkan yaitu, 6 bulan pada kelembaban 93%, 8 bulan pada kelembaban 85% serta 12 bulan pada kelembaban 75%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih untuk D. Novita mahasiswa Fakultas Ekologi Manusia IPB, yang telah membantu terlaksananya penelitian ini dan juga terima kasih kepada penyandang dana yaitu Ristek Insentif, Kementerian Ristek.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Muttakin S, Ariani M. 2010. Talas Beneng, Pangan Lokal dari Banten. *Berkah*: 254.http://bptp-banten @litbang.deptan.go.id. [diakses 26 April 2016].

[2] Astawan MT, Wresdiyati. 2004. *Diet Sehat dengan Makanan Berserat*. Solo: Tiga Serangkai.

[3] Nurapriani RDR. 2010. Optimasi formulasi brownies panggang tepung komposit berbasis talas, kacang hijau dan pisang [skripsi]. Bogor: Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor.

[4] Iskandar A, Nasution MZ, Hendri L. 1997. Sorpsi Isoterm untuk Penentuan Umur Simpan *Cookies. J Teknologi dan Industri Pertanian* 7: 109-116.

[5] Rahmawati S. 2010. Formulasi dan Karakteristik Mutu Tepung Komposit Berbasis Labu Kuning untuk Makanan Pendamping ASI kaya β-karoten [skripsi]. Bogor: Fakultas Ekologi Manusia, Institut Pertanian Bogor.

[6] Fellow PJ. 2000. *Food Processing Technology : Principles and Practice.* Ed ke-2. England: Woodhead Publishing Ltd.

[7] [AOAC] Association of Official Agricultural Chemists. 1995. *Official Methode of Analysis*. Washington DC:AOAC

[8] Ghandi AP, Taimin V. 2009. Organoleptic and Nutritional Assessment of Sesame (Sesame indicium, L.) Biscuits. *Asian Journal of Food and Industry* 2:87-92. http:// www.ajofai.info.html [diakses 10 februari 2016].

[9] Meilgaard M, Civille GV, Carr BT. 1999. *Sensory Evaluation Techniques*. USA: CRC Press.

[10] Sarwono J. 2009. *Statistik itu Mudah: Panduan Lengkap untuk Belajar Komputasi Statistik Menggunakan SPSS 16*. Yogyakarta: Penerbit Andi Yogyakarta.

[11] Winarno FG. 1993. *Pangan: Gizi, Teknologi dan Konsumen*. Jakarta: PT Gramedia Pustaka Utama.

[12] Winarno FG. 1997. *Kimia Pangan dan Gizi*. Jakarta: PT Gramedia Pustaka Utama.

[13] Nishibori S, Kawasaki S. 1990. Effects of Dough Materials on Flavor Formation in Baked Cookies. *J of Food Science* 55: 409-412.

[14] Winarno FG, Ferdiaz S, Ferdiaz D. 1980. *Pengantar Teknologi Pangan*. Jakarta: PT Garamedia Pustaka Utama.

[15] Agu HO, Ayo JA, Paul AM, Folorunsho F. 2007. Quality Characteristic of Biscuits Made form Wheat and African Breadfruit (Treculia africana). *Nigerian Food Journal* 25:19-38.. http://www.ajol.info.html [diakses 30 mei 2016].

[16] Sujono H. 2003. Mempelajari pemanfaatan germ gandum dalam pembuatan *cookies* [skripsi]. Bogor: Fakultas Pertanian, Institut Pertanian Bogor.

[17] Almatsier S. 2004. *Prinsip Dasar Ilmu Gizi*. Jakarta: PT Gramedia Pustaka Utama.

[18] Sizer FS, Whitney EN. 2000. Nutrition: Concepts and Controversies. Ed ke-8. Stamford: Wadsworth.

[19] Buckel KA *et al*. 1987. *Ilmu Pangan*. Hari P dan Adiono, penerjemah. Jakarta: UI Press. Terjemahan dari: *Food Science*.

[20] Arpah M, Syarief. 2000. *Evaluasi Model-Model Pendugaan Umur Simpan Pangan Dari Difusi Hukum Fick Undireksional*. Buletin Teknologi dan Industri Pangan.

[21] Ellis MJ. 1994.The Methodology of Shelf Life Determination. Didalam: Man CMD, Jones AA, editor. *Shelf Life Evaluation of Foods*. London:Balckie Academic and Profesional. hlm 27.

[22] Syarief R, dan Haryadi. 1993.*Teknologi Penyimpanan Pangan*.Bogor: PAU-IPB.
[23] Labuza TP.1982.*Shelf-Life Dating of Foods*.Connecticut:Food & Nutrition Press.

SNK04-03
STUDI AWAL PROSES ANNEALING PADA TEPUNG PISANG

A PRELIMINARY STUDIES ON THE ANNEALING OF BANANA FLOUR

Asaf Kleopas Sugih[1]* dan Anggriani Setiawan Novi[2]

JurusanTeknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan,
Jl. Ciumbuleuit 94, Bandung, 40141, Indonesia

email: asaf.k.sugih@unpar.ac.id

ABSTRAK

Pisang (Musa sp.) merupakan buah dengan kandungan karbohidrat tinggi (>70 %-berat). Pisang merupakan tanaman pangan terpenting keempat di dunia berkembang setelah padi, gandum, dan jagung. Pembuatan tepung pisang merupakan salah satu metode potensial yang dapat diterapkan untuk memperpanjang umur simpan buah pisang yang mudah busuk. Pada penelitian ini dilakukan studi awal modifikasi fisika dengan cara annealing untuk memperbaiki sifat fungsional tepung pisang. Proses annealing dilakukan dengan mengaduk suspense tepung pisang (rasio tepung : air = 1:2 - 1:4 b/v) dalam shaker skala laboratorium pada suhu 55 °C selama 8-16 jam. Produk annealed banana flour (ABF) dicuci dua kali dan dikeringkan (menggunakan tray dryer) pada suhu 40 °C hingga berat tepung konstan. Produk ABF kemudian digiling secara kering dan diayak hingga berukuran <100 mesh. Hasil analisis menunjukkan bahwa kandungan pati resisten ABF sebesar 22,12 – 28,07%, meningkat secara signifikan dibandingkan dengan tepung pisang (6,01%). Daya serap air (DSA) dan daya serap minyak (DSM) produk ABF adalah berturut-turut 1,78-1,91 g/ g dan 1,51-1,70 g/ g, lebih kecil dibandingkan tepung pisang (DSA = 2,43 g/ g dan DSM = 2,22 g/ g). Kelarutan produk ABF menurun, sedangkan daya kembangnya meningkat dibandingkan dengan tepung pisang. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode annealing potensial diaplikasikan untuk memperbaiki sifat fungsional dari tepung pisang.

Kata Kunci: annealing, pisang, tepung pisang, pati, modifikasi pati

ABSTRACT

Banana (Musa sp.) is a fruit high in carbohydrate (>70 %-weight). Banana ranked the fourth most important food crops of the developing world after rice, wheat, and maize. Production of banana flour is a potential way to prolong the shelf life of easily perishable banana fruit. In this research, a preliminary study was conducted to physically improve the functional properties of banana flour using annealing method. Annealing was performed by mixing banana flour suspension (flour : water ratio = 1:2 – 1:4 w/v) in a laboratory shaker at 55°C for 8-16 hours. The resulted annealed banana flour (ABF) product were washed two times and finally dried (using tray dryer) at 40°C until constant weight. These products were further dry-milled and sieved until particle size of <100 mesh. Investigation on the functional properties of the products showed that Resistant Starch (RS) content of the ABF was 22.12 – 28.07 %, significantly higher compared to native banana flour (6.01%). Water absorption capacity (WAC) and oil absorption capacity (OAC) of the annealed products were 1.78-1.91 g/g and 1.51-1.70 g/g, respectively. These values are lower than native banana flour (WAC = 2.43 g/ g and OAC = 2.22 g/g). ABF products also has decreased solubility and increased swelling power compared to native banana flour. The results suggests that annealing is a promising method to improve functional properties of banana flour.

Keywords: annealing, banana, banana flour, starch, starch modification

PENDAHULUAN

Pisang merupakan tumbuhan dari keluarga *Musaceae* yang berasal dari Asia Tenggara dan tumbuh baik pada iklim tropis [1]. Pisang merupakan tanaman pangan terpenting keempat di dunia berkembang [1]. Pusat diversivitas pisang di dunia adalah Malaysia dan Indonesia [2]. Di Indonesia sendiri, pisang merupakan buah dengan produksi terbanyak dengan ragam varietas mencapai hingga ±230 jenis [3]. Kuantitas dan kandungan karbohidrat yang tinggi menyebabkan pisang sering digunakan sebagai bahan pangan alternatif, baik untuk dikonsumsi langsung atau pun diolah terlebih dahulu.

Sekitar 20% dari seluruh pisang yang dipanen tidak dapat diterima pasar, karena ukurannya yang terlalu kecil atau karena telah busuk sebagian. Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk memanfaatkan pisang yang busuk dan tidak dapat diterima pasar adalah dengan mengubahnya menjadi tepung/pati pisang, yang memiliki usia simpan lebih lama [4]. *Annealing* merupakan salah satu teknik yang dapat digunakan untuk memperbaiki sifat fisikokimia dan fungsional dari pati. *Annealing* dilakukan dengan memanaskan suspense pati pada suhu rendah (dibawah suhu gelatinisasi) dengan periode waktu tertentu [5]. Pada penelitian ini akan dilakukan studi awal penerapan metode *annealing* untuk memperbaiki sifat tepung/pati pisang. Analisis terhadap *annealed banana flour* (ABF) akan dilakukan untuk melihat pengaruh kondisi *annealing* terhadap sifat-sifat fisikokimia dan fungsional pati pisang seperti daya serap air, daya serap minyak, daya kembang (*swelling power*), kelarutan, dan kandungan pati resisten.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan utama pada penelitian ini adalah tepung pisang ambon (Gasol Pertanian Organik, Jawa Barat). Bahan-bahan yang digunakan pada analisis pati resisten adalah enzim pepsin, α–amilase, amiiloglukosidase dan asam dinitrosalisilat (DNS) dari Sigma Aldrich, Singapura, dan buffer KCl–HCl, *tris-maleate*, dan *sodium acetate*dari Merck, Jakarta, Indonesia. Seluruh bahan yang digunakan memiliki kemurnian yang cukup untuk digunakan sebagai reagen analisa (*analytical grade*).

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *shaker incubator* skala laboratorium, sentrifuga, alat pengering *tray drier*, blender komersial, ayakan 100 *mesh*, oven laboratorium, dan alat-alat gelas standar di laboratorium.

Prosedur

Annealing Tepung Pisang

Suspensi tepung/air dibuat dengan cara mencampurkan tepung pisang dan akuades (rasio tepung:air = 1:2 – 1:4 b/v). Suspensi ini diaduk dengan *shaker incubator* pada suhu 55°C selama 8 – 16 jam. Produk yang dihasilkan kemudian dicuci dengan 10 mL akuades dan disentrifuga pada kecepatan 3000 g selama 10 menit. Pencucian dan sentrifuga dilakukan dua kali. Padatan yang terkumpul kemudian dikeringkan pada suhu 40°C (menggunakan *tray drier*) hingga berat tepung konstan. Produk ABF selanjutnya digiling kering (menggunakan blender) dan diayak hingga ukurannya <100 *mesh*.

Kandungan Pati Resisten

Analisis kandungan pati resisten dilakukan sesuai dengan prosedur Goñi dkk [6]. Secara singkat, pati diinkubasi dengan enzim pepsin dan α-amilase untuk melarutkan protein dan karbohidrat yang dapat dicerna (*digestible carbohydrate*) dari sampel. Sisa pati resisten dalam padatan pati kemudian dihidrolisis menggunakan enzim amiloglukosidase, dan glukosa yang terbentuk dikuantifikasi menggunakan reagen DNS sesuai metode yang dikembangkan oleh Miller [7].

Kelarutan & Daya Kembang

Analisis kelarutan dan daya kembang dilakukan dengan mengikuti prosedur yang dilakukan oleh Aparicio-Saguilána, A. dkk. [8]. Sebanyak 0,4 g tepung dicampurkan ke dalam 40 mL akuades, diaduk, dan dipanaskan pada suhu 80°C selama 30 menit. Suspensi kemudian disentrifuga (3000g) selama 10 menit. Supernatan yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven hingga diperoleh berat yang konstan. Padatan yang tersisa (residu) kemudian dicatat beratnya. Kelarutan dan daya kembang tepung dihitung sebagai berikut:

$$Kelarutan = \frac{Berat\ \ padatan\ \ dalam\ \ supernatan}{Berat\ \ sampel\ \ (basis\ \ kering)} \times 100\%$$

$$Daya\ \ Kembang = \frac{Berat\ \ residu}{Berat\ \ sampel\ \ (basis\ \text{kering})} \times 100\%$$

Daya Serap Air & Daya Serap Minyak

Analisis daya serap air (DSA) dan daya serap minyak (DSM) dilakukan mengikuti prosedur Rosario dan Flores [9]. Sampel tepung (1 g) disuspensikan 10 mL akuades atau 10 mL minyak goring sawit. Sampel kemudian diaduk 30 detik dan didiamkan selama 30 menit. Sampel kemudian disentrifuga (1610g) selama 25 menit. Supernatan yang diperoleh kemudian dipisahkan dari padatan dan DSA dan DSM dihitung sebagai berikut:

$$DSA = \frac{Berat\ \ akuades\ yang\ ditambahkan - berat\ supernatan}{Berat\ \ sampel\ \ (basis\ \ kering)} \times 100\%$$

$$DSM = \frac{Berat\ \ minyak\ yang\ ditambahkan - berat\ supernatan}{Berat\ \ sampel\ \ (basis\ \ kering)} \times 100\%$$

Morfologi Granula Pati

Morfologi granula pati pisang diamati dengan menggunakan alat *Scanning Electron Microscope* (SEM) tipe JEOL-JSM-6510LA (*accelerating potential* sebesar10 kV) dengan perbesaran 500 dan 5000 kali.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kandungan Pati Resisten

Hasil percobaan menunjukkan tepung pisang memiliki kandungan pati resisten sebesar 6,01% (hasil analisis kandungan pati resisten disajikan pada Tabel 1). Hasil tersebut berada pada rentang yang ditunjukkan oleh peneliti sebelumnya [10], yang melaporkan bahwa kandungan pati resisten tepung pisang di Indonesia berkisar antara 5,15% - 7,86%. Kandungan pati resisten pada tepung pisang juga kurang lebih sama dengan kandungan pati resisten pada tepung beras, yaitu 6,5% [11]. Kemiripan ini menunjukkan adanya potensi tepung pisang untuk digunakan sebagai pengganti tepung beras pada berbagai produk pangan seperti bihun.

Tabel 1. Kandungan Pati Resisten pada Tepung Pisang dan Produk ABF

Waktu Pengadukan (jam)	**Kandungan Pati Resisten (%)**	
	Rasio Tepung : Air (b/v)	
	1:2	1:4
Murni	6,01	
8	22,79	23,19
16	22,12	28,07

Produk ABF menunjukkan kandungan pati resisten yang lebih tinggi dibandingkan dengan bahan baku. Hal serupa diperoleh Chung dkk. [12] pada pati jagung, *pea*, dan *lentil*. Secara umum, perlakuan *annealing* mengakibatkan reorganisasi dan peningkatan interaksi dalam molekul pati (antara amilosa/ amilosa dan/atau amilosa-amilopektin), sehingga struktur kristal yang terbentuk menjadi lebih sempurna[12, 13]. Terbentuknya struktur kristal yang lebih sempurna dan rapi ini akan mengakibatkan produk ABF menjadi lebih sukar diurai oleh enzim, sehingga memiliki kadar pati resisten yang tinggi. Kandungan pati resisten yang meningkat pada produk ABF menunjukkan bahwa produk ini akan efektif untuk diaplikasikan sebagai

bahan pangan alternative bagi penderita diabetes. Pati resisten yang lebih sulit dicerna akan membantu pengontrolan pelepasan glukosa dalam tubuh sehinga kadar gula dalam darah dapat terjaga [14].

Kelarutan dan Daya Kembang

Hasil analisis kelarutan dan daya kembang tepung pisang dan produk ABF ditunjukkan pada Tabel 2 dan 3. Kelarutan dan daya kembang tepung pisang ambon yang digunakan sebagai bahan baku adalah berturut-turut sebesar 10,10% dan 8,23 g/g. Hasil ini lebih kecil dibandingkan dengan yang dilaporkan sebelumnya oleh Bezerra,C.V. dkk.[15] (kelarutan 14,66% dan daya kembang 14,02 g/g) untuk pisang *Cavendish* hijau.

Tabel 2. KelarutanTepung Pisang dan Produk ABF

Waktu Pengadukan (jam)	**Kelarutan (%)**	
	Rasio Tepung : Air (b/v)	
	1:2	1:4
Murni	10,10	
8	3,63	3,51
16	3,11	3,36

Tabel 3. Daya Kembang Tepung Pisang dan Produk ABF

Waktu Pengadukan (jam)	**Daya Kembang (g/g)**	
	Rasio Tepung : Air (b/v)	
	1:2	1:4
Murni	8,23	
8	11,48	10,48
16	11,75	11,80

Produk ABF memiliki kelarutan yang lebih kecil dibandingkan dengan bahan baku tepung pisang. Gomes, dkk.[16] menjelaskan bahwa struktur kristal yang lebih sempurna dan lebih stabil pada ABF mengakibatkan tepung menjadi lebih sukar larut. Kelarutan pati yang lebih kecil merupakan sifat fungsional yang diinginkan pada pembuatan produk turunan pati berupa mie dan bihun [17, 18]. Penggunaan pati dengan kelarutan yang kecil pada pembuatan mie/bihun akan mengurangi terbuangnya bagian mie/bihun yang larut ke dalam air pada proses pemasakan.

Produk ABF memiliki nilai daya kembang yang lebih besar dibandingkan dengan bahan baku tepung pisang ambon. Penelitian sebelumnya pada umumnya melaporkan bahwa

proses *annealing* akan menurunkan daya kembang pati [13, 19, 20]. Walaupun demikian, terdapat juga penelitian yang menunjukkan bahwa *annealing* dapat menyebabkan kenaikan daya kembang pati jagung [12]. Penelitian lain menunjukkan bahwa penyusunan ulang struktur molekul pada *annealing* dapat menimbulkan ruang kosong hingga pori-pori pada struktur pati [21]. Hal ini diduga menjadi penyebab kenaikan daya kembang pada ABF dibandingkan dengan tepung pisang.

Daya Serap Air (DSA) dan Daya Serap Minyak (DSM)

Hasil pengukuran daya serap air dan minyak (DSA dan DSM) disajikan pada Tabel 4 dan Tabel 5. Pengamatan pada tabel menunjukkan bahwa DSA dan DSM pada produk ABF lebih kecil dibandingkan bahan baku tepung pisang. Penjelasan terhadap hal ini juga terkait dengan terjadinya peningkatan interaksi dalam molekul pati (antara amilosa/amilosa dan/atau amilosa-amilopektin) pada *annealed starch*, sehingga terbentuk struktur kristal yang lebih sempurna [9, 10] dan interaksi antara pati dan pelarut (air/ minyak) menjadi lebih sulit.

Tabel 4. Daya Serap Air (DSA) pada Tepung Pisang dan ABF

Waktu Pengadukan (jam)	**Daya Serap Air (g/g)**	
	Rasio Tepung : Air (b/v)	
	1:2	1:4
Murni	2,43	
8	1,84	1,91
16	1,82	1,78

Tabel 5. Daya Serap Minyak (DSM) pada Tepung Pisang dan ABF

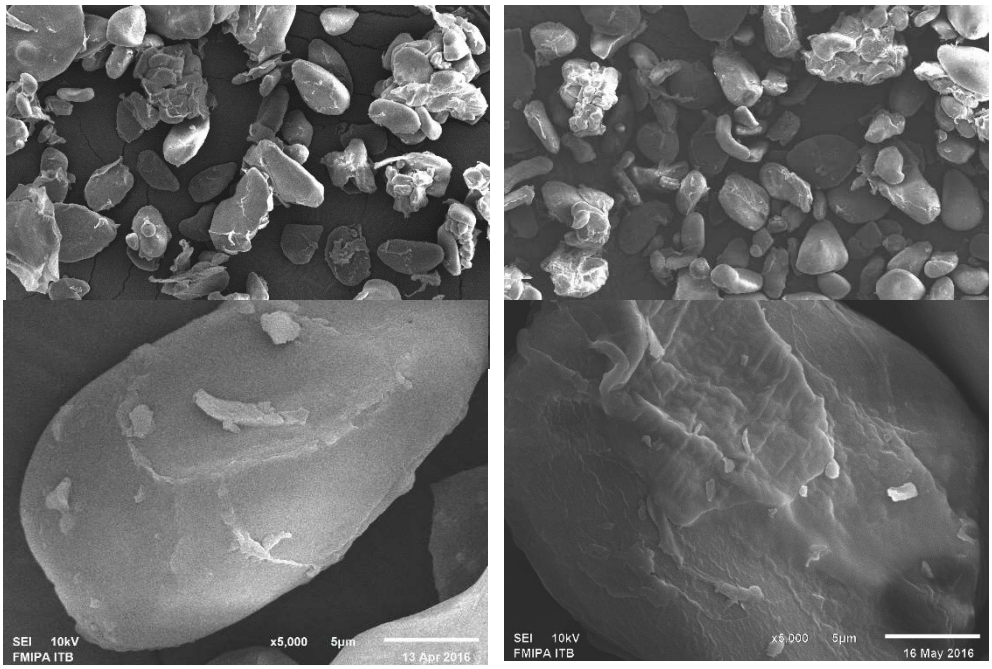
Waktu Pengadukan (jam)	**Daya Serap Minyak (g/g)**	
	Rasio Tepung : Air (b/v)	
	1:2	1:4
Murni	2,22	
8	1,57	1,59
16	1,70	1,51

Morfologi Granula Pati

Hasil analisis *Scanning Electron Microscopy* terhadap sampel tepung pisang dan ABF (waktu *annealing* = 16 jam, rasio tepung: air = 1:4) ditunjukkan pada Gambar 1. Pengamatan menunjukkan bahwa secara umum tepung pisang memiliki bentuk granula bulat, oval dan poligonal dengan ukuran sangat bervariasi (kecil dan besar). Hal tersebut sesuai dengan hasil pengamatan Bezerra, dkk. [15] yang melakukan pengamatan pada granula tepung *Cavendish* hijau. Hasil SEM pada perbesaran 500 x menunjukkan bahwa bentuk granula ABF tidak jauh berbeda dibandingkan dengan bahan baku tepung pisang. Hasil SEM pada perbesaran 5000x menunjukkan bahwa permukaan ABF lebih kasar dibandingkan dengan tepung pisang. Hal ini sesuai dengan hasil-hasil penelitian terdahulu, bahwa *annealing* secara umum tidak mengubah bentuk granula, tetapi pada beberapa kasus dapat mengubah permukaan granula hingga bahkan sampai membentuk pori-pori [22].

Gambar 1. Hasil*Scanning Electron Microscopy*:

(A) tepung pisang, perbesaran = 500x



C D

(B) ABF, perbesaran = 500x (waktu annealing = 16 jam dan rasio tepung: air = 1:4)

(C) tepung pisang, perbesaran = 5000x

(D) ABF, perbesaran = 5000x (waktu annealing = 16 jam dan rasio tepung: air = 1:4)

KESIMPULAN

Penelitian ini merupakan studi awal modifikasi fisik terhadap tepung pisang ambon dengan cara *annealing*. Produk *annealing* (ABF) didapatkan dengan memanaskan suspensi tepung pisang (rasio tepung: air = 1:2 – 1:4 b/ v) pada suhu 55°C selama 8-16 jam. Produk ABF yang dihasilkan memiliki kadar pati resisten dengan kadar hingga 3-5 kali (22,12 - 28,07%) dibandingkan dengan bahan baku tepung pisang (6,01%). Produk *annealing* juga menunjukkan penurunan kelarutan, daya serap air, dan daya serap minyak, serta kenaikan daya kembang. Secara umum, hasil penelitian menunjukkan bahwa *annealing* merupakan metode yang potensial dikembangkan untuk memperbaiki karakteristik tepung pisang untuk dapat digunakan pada berbagai produk pangan seperti mie dan bihun.

Penelitian lebih lanjut untuk mempelajari penggunaan metode *annealing* dan *heat moisture treatment* (HMT) pada berbagai jenis tepung dan pati lokal Indonesia saat ini sedang dilakukan, dan hasilnya akan segera dipublikasikan.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Heslop-Harrison, J.S. dan T. Schwarzacher. 2007. Domestication, Genomics and the Future for Banana.*Annals of Botany*. **100**(5): 1073-1084.

[2] Daniells, J., C. Jenny, D. Karamura, dan K. Tomekpe. 2001. *Musalogue: A Catalogue of Musa germplasm*. Diversity in Genus Musa. International Network for the Improvement of Banana and Plantain. Montpellier, France.

[3] Prabawati, S., Suyanti dan D.A. Setyabudi. 2008. *Teknologi Pascapanen dan Teknik Pengolahan Buah Pisang*. Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian, Bogor.

[4] Zhang, P., R.L. Whistler, J.N. BeMiller, dan B.R. Hamaker. 2005. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility—a review.*Carbohydrate Polymers*. **59**: 443-458.

[5] Jacobs, H. dan J.A. Delcour. 1998. Hydrothermal Modifications of Granular Starch, with Retention of the Granular Structure: A Review.*Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **46**(8): 2895-2905.

[6] Goñi, I., L. García-Diz, E. Mañas, dan F. Saura-Calixto. 1996. Analysis of Resistant Starch: A Method for Foods and Foods Products.*Food Chemistry*. **56**(4): 445-449.

[7] Miller, G.L. 1959. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar.*Analytical Chemistry*. **31**(3): 426-428.

[8] Aparicio-Saguilána, A., F. Gutiérrez-Meraza, F.J. García-Suáreza, J. Tovarb, dan L.A. Bello-Péreza. 2008. Physicochemical and Functional Properties of Cross-linked Banana Resistant Starch. Effect of Pressure Cooking.*Starch/Stärke*. **60**: 286-291.

[9] del-Rosario, R.R. dan D.M. Flores. 1981. Functional Properties of Four Types of Mung Bean Flour.*Journal of Science and Food Agriculture*. **32**: 175-180.

[10] Rosida. 2009. Pengaruh Cara Pengolahan terhadap Daya Cerna Pati (secara *In-Vitro*) pada Pisang.*Jurnal Teknologi Pangan*. **3**(1): 55-61.

[11] Hung, P.V., N.L. Vien dan N.T.L. Phi. 2015. Resistant Starch Improvement of Rice Starches Under A Combination of Acid and Heat-Moisture Treatment.*Food Chemistry*. **191**: 67-73.

[12] Chung, H.-J., Q. Liu dan R. Hoover. 2009. Impact of Annealing and Heat-Moisture Treatment on Rapidly Digestible, Slowly Digestible, and Resistant Starch Levels in Native and Gelatinized Corn, Pea, and Lentil Starches.*Carbohydrate Polymers*. **75**(3): 436-447.

[13] Tester, R.F., S.J.J. Debon dan M.D. Sommerville. 2000. Annealing of Maize Starch.*Carbohydrate Polymers*. **42**(3): 287-299.

[14] Sajinata, M.G., R.S. Singhal dan P.R. Kulkarni. 2006. Resistant Starch - A Review.*Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. **5**: 1-17.

[15] Bezerra, C.V., E.R. Amante, D.C.d. Oliveira, A.M.C. Rodrigues, dan L.H.M.d. Silva. 2013. Green Banana (*Musa cavendishii*) Flour Obatined in Spouted Bed - Effect of Drying on Physico-chemical, Functional and Morphological Characteristics of The Starch.*Industrial Crops and Products*. **41**: 241-249.

[16] Gomes, A.M.M., C.E.M.d. Silva, N.M.P.S. Ricardo, J.M. Sasaki, dan R. Germani. 2004. Impact of Annealing on the Physicochemical Properties of Unfermented Cassava Starch ("*Polvilho Dolce*").*Starch/Stärke*. **56**: 419-423.

[17] Haryani, K., Hadiyanto, Hargono, dan N.A. Handayani. Year Sifat Fisikokimia Pati Sorghum Varietas Merah dan Putih Termodifikasi Heat Moisture Treatment (HMT) untuk Produk Bihun Berkualitas. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan" Pengembangan Teknologi Kimia untuk Pengolahan Sumber Daya Alam Indonesia. Yogyakarta, 18 Maret 2015.

[18] Liu, H., X. Guo, W. Li, X. Wang, M. Iv, Q. Peng, dan M. Wang. 2015. Changes in Physicochemical Properties and In Vitro Digestibility of Common Buckwheat Starch by Heat-Moisture Treatment and Annealing.*Carbohydrate Polymers*. **132**: 237-244.

[19] Jayakody, L., H. R., L. Q., dan D. E. 2009. Studies on Tuber Starches III. Impact of Annealing on The Molecular Structure, Composition and Physicochemical Properties of yam (*Dioscorea* sp.) Starches Grown in Sri Lanka.*Carbohydrate Polymers*. **76**(1): 145-153.

[20] Song, H.Y., S.Y. Lee, S.J. Choi, K.M. Kim, J.S. Kim, G.J. Han, dan T.W. Moon. 2014. Digestibility and Physicochemical Properties of Granular Sweet Potato Starch as Affected by Annealing.*Food Science Biotechnology*. **23**(1): 23-31.

[21] Nakazawa, Y. dan Y.-J. Wang. 2003. Acid Hydrolisis of Native and Annealed Starches and Branch-Structure of Their Nageli Dextrins.*carbohydrate Research*. **338**: 2871-2882.

[22] Jayakody, L. dan R. Hoover. 2008. Effect of Annealing on The Molecular Structure and physicochemical Properties of Starches from Different Botanical Origins - A Review.*Carbohydrate Polymers*. **74**: 691-703.

SNK04-04
MIKROSIMBION SPONS *CALLYSPONGIA Sp* SEBAGAI BIOMATERIAL PENDEGRADASI HIDROKARBON LIMBAH *SLUDGE* MINYAK BUMI

MICROSYMBIONT OF SPONGE *CALLYSPONGIA Sp* AS BIOMATERIAL IN DEGRADING HYDROCARBONS OF PETROLEUM SLUDGE WASTE

Ismail Marzuki[1*]

[1]*Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Fajar, Makassar, Pos:90231*

E-mail: ismailmz3773@gmail.com

ABSTRAK

Spons salah satu kekayaan alam laut Indonesia, umumnya bersimbiosis dengan mikroorganisme, dan potensial sebagai biomaterial pendegradasi komponen hidrokarbon. Tujuan penelitian adalah mereduksi sifat toksik, mutagenik dan karsinogenik limbah sludge minyak bumi. Metode yang digunakan, yakni: interaksi mikrosimbion terhadap limbah sludge minyak bumi pada variasi waktu kontak dan perlakuan penambahan nutrient NPK serta suplay oksigen dengan shaker, diharapkan dapat mendegradasi komponen hidrokarbon dalam limbah SMB. Biomaterial pendegradasi yang digunakan adalah Bacillus subtilis strain BAB-1684, merupakan mikrosimbion spons Callyspongia sp, diperoleh pada area tercemar limbah minyak bumi sekitar Kilang Minyak Pantai Melawai Balikpapan, sedangkan sludge sebagai objek degradasi diperoleh dari PT. Chevron Pacifik Indonesia, Dumai-Riau. Indikator degradasi yang diamati, yakni: kerapatan optik (λ=600 nm); pH; tingkat degradasi; waktu retensi; kelimpahan komponen; dan konsentrasi komponen hidrokarbon sebelum dan setelah kontak diukur menggunakan GC-MS. Hasil yang diperoleh, yakni: kerapatan optik tertinggi absorban 0,654, perubahan pH media degradasi 7 menjadi 6, tingkat degradasi maksimum mencapai 35,42% dengan waktu kontak 30 hari. Penurunan waktu retensi terjadi terhadap 20 jenis komponen alifatik dan 2 jenis aromatik yang teridentifikasi, dan komponen hidrokarbon terdegradasi tertinggi dicapai setelah kontak selama 25 hari. Simpulan, Bacillus subtilis strain BAB-1684 dapat mendegradasi komponen alifatik dan aromatik limbah SMB. Titik optimum indikator analisis dicapai pada masa kontak 25 hari.

Kata kunci: spons, mikrosimbion, degradasi, hidrokarbon, sludge

ABSTRACT

Sponges one marine natural wealth of Indonesia, mostly in symbiosis with microorganisms, and potential as biomaterials degrading hydrocarbon component. The research objective is to reduce the nature of toxic, mutagenic and carcinogenic petroleum sludge. The method used, namely: interaction microsymbiont against petroleum sludge on the variation of contact time and the addition of nutrients NPK treatment and supply oxygen to the Shaker, is expected to degrade the hydrocarbon components in the waste SMB. Biomaterials degrading used is Bacillus subtilis strain BAB-1684, is a sponge microsymbiont Callyspongia sp, obtained in petroleum waste contaminated area around the refinery Melawai Beach Balikpapan, while the degradation of sludge as an object obtained from PT. Chevron Pacific Indonesia, Dumai-Riau. Degradation indicators were observed, namely: optical density (λ = 600 nm); pH; the level of degradation; retention time; abundance of components; and the concentration of hydrocarbons before and after contact was measured using GC-MS. The results obtained, namely: the

highest optical density of 0.654 absorbance, pH change media degradation 7 to 6, the maximum degradation rate reached 35.42% with a contact time of 30 days. The decline in the retention time of going to 20 different kinds of component aliphatic and aromatic identified two types, and achieved the highest degraded hydrocarbon component after contact for 25 days. Conclusion, Bacillus subtilis strain BAB-1684 can degrade aliphatic and aromatic components of waste SMB. The optimum point analysis of indicators reached on a contract period of 25 days.

Keywords: sponge, microsymbiont, degradation, hydrocarbons, sludge

PENDAHULUAN

Potensi spons Indonesia mencapai 80 % dari potensi spons dunia, namun dewasa ini pemanfaatan spons yang banyak dilakukan, baru pada tahap isolasi dan karakterisasi, meskipun sudah ada sebagian kecil penelitian identifikasi zat aktif dan anti bakteri dari spons untuk tujuan penemuan bahan berpotensi obat,[1],[2]. Penggunaan material dari spons sebagai pendegradasi sifat toksik dan karsinogenik hidrokarbon adalah salah satu upaya penganekaragaman fungsi spons dalam penanganan pencemaran hidrokarbon yang terjadi dilaut untuk keselamatan biota sekaligus upaya pelestarian lingkungan laut hijau,[3].

Pencemaran lingkungan oleh hidrokarbon minyak bumi baik yang berwujud cair maupun padatan atau lumpur (*sludge*), terus mengalami peningkatan dan telah menimbulkan dampak yang signifikan bagi biota laut. Pencemaran hidrokarbon semakin meningkat dari waktu ke waktu bukan hanya disebabkan oleh tumpahan minyak bumi melalui kecelakaan transportasi laut, tetapi potensi cemaran hidrokarbon juga banyak berasal dari kegiatan eksplorasi, pencucian tengah laut oleh kapal tanker (*ballas*), limbah rumah tangga, dan industri, sehingga diperlukan metode khusus yang efektif, efisien, murah serta sederhana dalam menanganinya. Biodegradasi adalah salah satu metode yang dipandag efisien dapat digunakan dalam upaya untuk mengurangi tingkat toksik, karsinogenik limbah hidrokarbon dengan bantuan mikroorganisme. Biodegradasi senyawa hidrokarbon dalam lumpur minyak bumi ini dapat dilakukan oleh mikroorganisme, salah satunya adalah bakteri *Pseudomonas sp*, *Bacillus Flexus* strain PHCDB20, termasuk biomassa spons *Callyspongia sp,*[2],[3],[4]. Akibat lanjutan dari tumpahan minyak bumi dilaut, yakni terjadinya penurunan kualitas laut oleh *sludge* limbah minyak bumi yang mengandung komponen hidrokarbon alifatik maupun aromatik toksik, karsinogenik yang merupakan komponen utama limbah SMB dan juga mengandung komponen anorganik logam berat dalam bentuk ion, misalnya Pb^{+2}, Cu^{+2}, Cr^{+3}, Cd^{+2}, Co^{+2}, Ag^{+}dan sebagian kecil Hg^{+2}, As^{+2}, Ni^{+2},[5],[6],[7]. Spons *Callyspongia aerizusa* merupakan salah satu spons yang dapat mengabsorpsi logam Zn,[8]. Hal ini sebagai bukti bahwa spons dapat beradaptasi dengan lingkungan toksik tercemar limbah logam berat sekaligus memiliki fungsi biodegradasi terhadap komponen toksik dan karsinogenik

hidrokarbon,[9],[10]. Kemampuan degradasi komponen hidrokarbon oleh biomassa dan mikrosimbion spons disebabkan karena sel biomassa dan sel mikrosimbion spons dapat memproduksi enzim tertentu untuk tujuan reduksi zat toksik dan karsinogenik minyak bumi agar spons dapat bertahan hidup,[11],[12].

Penggunaan mikrosimbion spons sebagai material pendegradasi, penting dilakukan, karena limbah hidrokarbon mengandung 2 komponen berbahaya, yaknik komponen aromatik (PAH) bersifat toksik, mutagenik dan karsinogenik, dan komponen anorganik logam berat sangat toksik yang dikelompokkan sebagai bahan berbahaya dan beracun (B3), sedangkan biomaterial spons, yakni mikrosimbion berpotensi mendegradasi komponen toksik, karsinogenik hidrokarbon alifatik maupun PAH. Tujuan penelitian adalah mendegradasi dan mereduksi komponen hidroakrbon toksik, karsinogenik dan mutagenik dengan melihat indikator degradasi seperti: bau fermentasi, pembentukan gas media degradasi, pH, kerapatan optik, tingkat degradasi, konsentrasi, dan struktur komponen hidrokarbon sebelum dan setelah degradasi.

METODE PENELITIAN

Bahan

Material yang digunakan: kultur *Salt Mineral Stone Solution* (SMSS), Nutrien Agar (NA), Metanol pa, HCl, NaCl 0,9 % fisiologis, biakan murni bakteri *Pseudomonas sp,* n-hexan pa, Na_2SO_4 anhidrat pa, nutrien NPK [Norsk Hydro A.S. Norwegia], iso-oktana [CA540-84-1], PAH 16 mix CRM 48905 [Supelco], diklorometh an GR [Merk], Aqubides, Limbah *sludge* minyak bumi (SMB) dari PT. Chevron Pacifik Indonesia, Dumai-Riau dan mikrosimbion *Bacillus subtilis* strain BAB 1684 (BS-1684).

Karakteristik sampel limbah SMB: warna hitam, jenis sampel chemical sludge, kode titik sampling tangki B 05, perwujudan pasta, titik leleh 450C, kadar air 4,9769 %, bahan tak larut 0,7845 %, fraksi alifatik 85,98 %, fraksi aromatik 3,03 %, dan komponen lainnya 10,99 %,[3],[4],[13]. Karakteristik BS-1684: berbentuk isolat, sumber diisolasi dari spons *Callyspongia sp,* Titik sampling spons koordinat 01^0 16. 31’7”; LS: 116^0 48. 26’4” BT, sekitar Kilang Minyak, bakteri gram positif, metode identifikasi karakterisasi dengan PCR, jumlah sel bakteri $4{,}8.10^3$ sel/mL,[11],[17], [18].

Peralatan

Peralatan yang digunakan adalah GC-MS [Agilent 7890], kolom kapiler [Agilent 19019S-436HP-5MS], spectronik 20 D* [Thermo E. Corp], shaker inkubator [Enviro-Genie],

pipet mikro [Dragon Onemed], LAF [EAC1 Envirco], pH meter, neraca analitik [Mettler PM-200], dan [Mettler AE-100], kertas Whatman No. 41, oven [WTC Binder], oven [Ecocell MM-Medcenter], autoklaf All [American Wilcon], thermometer [Ysi], vacum pump [Eyela A-10005], kertas pH, *magnetic stirrer*, handskun, spoit, sendok tanduk, seperangkat peralatan gelas, vial penutup karet, dan vial ulir.

Prosedur

Suspensi BS-1684 dibuat dengan memasukkan 5 mL larutan NaCl 0,9 % fisiologis dalam kultur BS-1684. Suspensi BS-1684, diencerkan dengan larutan SMSS hingga menjadi 400 mL, dihomogenkan. Setiap vial diisi 15 mL suspensi BS-1684, lalu dibagi dalam 6 kelompok, setiap kelompok terdiri atas 3 vial dan diberi label (5, 10, 15, 20, 25, dan 30) hari. Setiap vial ditambahkan 10 mL larutan NPK 5 %, lalu di tambahkan ± 1 g limbah SMB, kemudian di shaker pada kecepatan 100 rpm selama 3 jam pertama. Pengamatan awal dengan mengukur pH, selanjutnya di shaker kembali secara kontinyu dan setiap 5 hari kontak dilakukan pengamatan dan pengukuran indikator degradasi,[4],[14].

Sisa limbah SMB yang tidak terdegradasi diekstraksi dengan 3 x 15 mL diklorometana GR. Absorban diukur terhadap fraksi air sedangkan fraksi diklorometana dipipet 0,5 mL, diencerkan untuk dianalisis menggunakan GC-MS, sedangkan Fraksi diklorometana selanjutnya dipekatkan untuk menentukan bobot dan persen terdergadasi, disebut tingkat degradasi. *Catatan:* 0,5 mL yang dipipet dimasukkan dalam perhitungan sebagai deviasi,[14],[15].

***Pengukuran kerapatan Optic (OD) suspensi media degradasi*,[14]**

Rumus OD = 2 – log %T, ……..pers. (1)

OD = *Optical density* (kerapatan optik)
%T = Transmitan yang terukur pada spektro pada λ=600 nm

Tingkat degradasi ditentukan dengan menggunakan rumus),[16].

Bm = X – Y, ……pers. (2)

Bm = bobot limbah *sludge* minyak bumi sisa degradasi (g)
X = bobot vial + bobot *sludge* minyak bumi sisa degradasi (g)
Y = bobot vial kosong (g)

Bobot limbah SMB yang hilang,[14]

Bak = Baw – Bm, …….……....pers. (3)

Bak = bobot limbah SMB yang hilang setelah degradasi (g)
Bm = bobot limbah SMB sisa degradasi (g)
Baw = bobot awal SMB yang ditimbang (g)

Persen degradasi,[14]

% Bak = $\frac{(Bak)}{Baw}\ x\ 100\%$, ……..pers. (4)

% Bak = persen limbah SMB terdegradasi (%)
Baw = bobot limbah SMB yang ditimbang (g)
Bak = bobot limbah SMB akhir yang terdegradasi (g)

Konsentrasi Komponen Hidrokarbon dalam SMB yang terdegradasi,[14]

m_1 = k x A_{std}, ……..…..pers. (5.1)

m_2= k x A_{spl}, ……..……..pers. (5.2)

$$\text{Kadar (g/mL)} = \frac{\text{Luas puncak sampel}}{\text{Luas puncak standar}} \text{ x Kons standar x fg}$$ pers. 6

m_1 = konsentrasi standar
m_2 = konsentrasi jenis hidrokarbon dalam sludge
k = faktor koreksi GC-MS
A_{std} = Luas puncak standar
A_{spl} = luas puncak jenis hidrokarbon dalam sampel sludge
fg = faktor pengenceran

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengukuran GC-MS terhadap waktu retensi, luas puncak, jenis hidrokarbon, dan perhitungan konsentasi sebelum dan setelah degradasi selama masa kontak 30 hari antara suspensi BS-1684 dengan limbah SMB, disajikan dalam Tabel 1, berikut:

Tabel 1. Jenis dan konsentrasi komponen hidrokarbon dalam limbah SMB sebelum dan setelah degradasi

No. urut	W. Retensi (Menit)	Nama Senyawa	Rumus Molekul	Luas Puncak	Konsentrasi Awal (ppm)	Konsentrasi setelah Kontak 30 hari (ppm)
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
1	6.639	Dekana	$C_{10}H_{22}$	1523518	31,734.88	14,629.16
2	**8.895**	**Undekanan**	**$C_{11}H_{24}$**	**1924551**	**40,088.40**	**16,735.26**
3	**10.752**	**Dodekana**	**$C_{12}H_{24}$**	**1945655**	**40,527.99**	**19,444.47**
4	**12.344**	**Tridekana**	**$C_{13}H_{26}$**	**2445843**	**50,946.91**	**31,947.43**
5	**13.759**	**Tetradekana**	**$C_{14}H_{30}$**	**2335638**	**48,651.34**	**25,085.61**
6	**14.189**	**2,7-dimethyl Naphthalena***	**$C_{12}H_{12}$**	**978973**	**20,392.01**	**15,564.43**
7	**15.053**	**Pentadekana**	**$C_{15}H_{32}$**	**3168982**	**66,009.90**	**45,295.69**
8	**16.259**	**Heksadekana**	**$C_{16}H_{34}$**	**2738938**	**57,052.08**	**26,594.74**
9	**17.281**	**1.4-dimethyl Azulena***	**$C_{12}H_{12}$**	**712354**	**14,838.33**	**10,617.55**
10	**17.390**	**Heptadekana**	**$C_{17}H_{36}$**	**2654343**	**55,289.96**	**33,237.47**
11	**18.463**	**Oktadekana**	**$C_{18}H_{38}$**	**2478989**	**51,637.34**	**36,295.36**
12	**19.479**	**Nonadekana**	**$C_{19}H_{40}$**	**2413720**	**50,277.79**	**36,138.01**
13	**20.455**	**Eikosan**	**$C_{20}H_{42}$**	**2357700**	**49,110.89**	**33,770.35**
14	**21.381**	**Heneikosan**	**$C_{21}H_{44}$**	**2397339**	**49,936.57**	**27,192.77**

15	**22.274**	**Dokosan**	**$C_{22}H_{46}$**	**2445619**	**50,942.24**	**32,566.56**
16	**23.128**	**Trikosan**	**$C_{23}H_{48}$**	**2503408**	**52,145.99**	**35,089.49**
17	**23.945**	**Tetrakosan**	**$C_{24}H_{50}$**	**2643560**	**55,065.35**	**35,921.58**
18	**24.732**	**Pentakosan**	**$C_{25}H_{52}$**	**1845655**	**38,444.99**	**22,524.87**
19	**25.493**	**Heksakosan**	**$C_{26}H_{54}$**	**2656345**	**55,331.67**	**35,088.61**
20	26.226	Oktakosana	$C_{27}H_{56}$	2835635	59,066.28	41,315.51
21	27.619	Nonakosana	$C_{29}H_{60}$	1998944	41,638.00	22,151.27
22	28.282	Triakontana	$C_{30}H_{62}$	1084561	22,591.41	17,226.18

Keterangan: * komponen hidrokarbon aromatik

Berdasarkan Tabel 1, di atas terlihat bahwa ada 20 jenis komponen hidrokarbon alifatik membentuk deret homolog C10–C30 dan 2 jenis hidrokarbon aromatik yang menyusun sampel limbah SMB dengan waktu retensi semakin tinggi sesuai bertambah panjangnya rantai karbon. Hal ini sesuai dengan prinsip kerja dari kromatografi gas, yaitu suatu komponen dengan berat molekul tinggi akan membutuhkan waktu lebih banyak untuk mengalami pemisahan.

Luas puncak berbeda setiap jenis hidrokarbon, menunjukkan adanya perbedaan konsentrasi dari setiap jenis hidrokarbon yang terkandung dalam sampel limbah SMB. Semakin besar luas puncak mengindikasikan bahwa konsentrasi komponen hidrokarbon tersebut semakin tinggi,[19],[20]. Masih pada Tabel 1 di atas, terlihat pula bahwa semua jenis hidrokarbon (komponen alifatik maupun aromatik) dalam limbah SMB dapat didegradasi oleh *Bacillus subtilis* strain BAB 1684 (BS-1684) yang merupakan mikrosimbion spons *Callyspongia sp.* Hal ini dapat dilihat dengan adanya penurunan konsentrasi komponen hidrokarbon sebelum dan setelah degradasi (kolom 6 dan 7) yang bervariasi. Perbedaan penurunan konsentrasi hasil degradasi disebabkan oleh kinerja suspensi BS-1684 yang spesifik terhadap jenis hidrokarbon yang didegradasinya, karena perbedaan berat molekul, jenis hidrokarbon, menyusun limbah SMB, serta jenis dan jumlah sel BS-1684 mikrosimbion pendegradasi,[3],[4],[20].

Beberapa indikator kinerja degradasi mikrosimbion BS-1684 terhadap limbah SMB ditunjukkan pada Tabel 2 di bawah. *Pertama,* Bau fermentasi tercium pada kontak sejak hari ke 15 dan tercium tajam pada kontak hari ke 25, menandakan adanya proses degradasi yang terjadi dalam media degradasi sebagai hasil dari kinerja degradasi mikrosimbion BS-1684,[1],[3]; *kedua,* terdeteksi pembentukan gas media degradasi teramati pada masa kontak 25 hari, kekuatan gas meningkat pada hari ke 25 masa kontak, menunjukkan bahwa degradasi komponen hidrokarbon dalam limbah SMB oleh mikrosimbion BS-1684 telah terjadi,[1],[4].

Tabel 2. Rata-rata hasil pengukuran setiap Indikator degradasi

Indikator degradasi	Waktu Kontak (hari)						
	5	10	15	20	25	30	30
Bau fermentasi	Tt	tt	x	x	Xx	xx	Xx
Pembentukan Gas	Tt	tt	tt	y	Yy	yy	Yy
Kerapatan optik (OD)	0,067	0,086	0,140	0,309	0,654	0,456	0,454
pH	7	7	7	6	6	6	6
Tingkt degradasi (%)	2,79	7,72	15,32	23,36	29,69	33,87	35,42

Keterangan: tt = tidak terdeteksi
x = ada bau fermentasi; xx = bau fermentasi tajam
y = ada gas terbentuk; yy = pembentukan gas kuat

Ketiga, ada peningkatan kerapatan optik media degradasi. nilai *optikal density* (OD) paling tinggi pada kontak hari ke 25 dan mengalami penurunan pada masa kontak setelah 25 hari, mengindikasikan bahwa degradasi yang komponen hidrokarbon dalam limbah SMB yang terjadi bervariasi untuk waktu kontak yang berbeda sebagai akibat oleh kinerja mikrosimbion yang berbeda dalam mendegradasi suatu jenis komponen hidrokarbon; *Keempat,* adanya perubahan pH media degradasi terjadi pada kontak hari ke 20 dari pH 7 menjadi 6, yang berarti bahwa media degradasi bertambah asam yang disebabkan oleh kontribusi dari terdegradasinya komponen-komponen hidrokarbon yang menyusun limbah SMB menjadi beberapa produk asam organik,[1],[3],[21]. Hal ini diperkuat oleh data GC-MS, terdeteksi beberapa jenis asam organik, merupakan senyawa baru yang teridentifikasi dalam media degradasi, misalnya etanoat, butanoat, benzoat diduga sebagai senyawa yang berkontribusi pada peningkatan keasaman media degradasi,[4],[20].

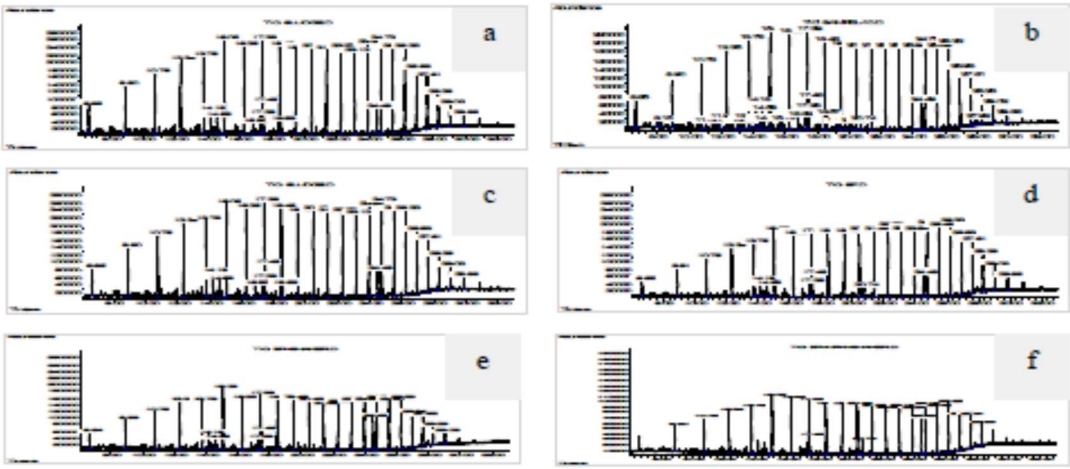
Empat indikator degradasi yang diukur, memberi informasi bahwa degradasi komponen hidrokarbon dalam limbah SMB (alifatik dan aromatik) terjadi sebagai hasil kerja mikrosimbion BS-1684 yang mampu merombak struktur hidrokarbon menjadi komponen organik sederhana, artinya mikrosimbion BS-1684 mampu menggunakan karbon sebagai nutrien untuk mempertahankan kelangsungan hidupnya dalam media yang toksik,[1],[4],[19],[21].

Kinerja mikrosimbion BS-1684 dalam merombak komponen hidrokarbon dalam limbah SMB bervariasi sesuai dengan waktu kontak, hal ini dapat dilihat dari nilai tingkat degradasi yang cenderung meningkat seiring dengan bertambahnya waktu interaksi. Tingkat degradasi dalam satuan persen diukur sebagai selisih bobot limbah SMB sebelum kontak dengan sisa limbah SMB setelah kontak pada hari tertentu. Persen degradasi meningkat seiring dengan bertambahnya masa kontak. Tingkat degradasi BS-1684 tertinggi mencapai 35,42% dicapai setelah kontak selama 30 hari. Hasil ini tergolong rendah jika dibandingkan dengan beberapa

hasil penelitian sebelumnya yang dapat mencapai di atas 80%, yang dilakukan pada satu jenis komponen hidrokarbon dan menggunakan bakteri *pseudomonas sp*,[1],[19],[21],[23]

Tingkat degradasi yang rendah berdasarkan pengamatan disebabkan oleh beberapa faktor, yakni: *pertama*, limbah SMB yang digunakan mengangdung 22 jenis hidrokarbon, dimana setiap jenis hidrokarbon berkontribusi meningkatkan toksisitas limbah; *kedua,* limbah SMB membentuk gumpalan dalam media degradasi, sehingga degradasi tidak efektif, karena hanya bagian permukaan saja yang terjadi kontak antara mikrosimbion BS-1684 dengan limbah SMB; *ketiga,* degradasi yang terjadi pada awal masa kontak, menghasilkan beberapa jenis asam organik, menyebabkan masa hidup sel BS-1684 menjadi lebih singkat; *keempat,* pembelahan sel BS-1684 berlangsung dalam empat tahap untuk menyesuaikan diri dengan lingkungan toksik hidrokarbon, yakni fase adaptasi, logaritmik, stasioner dan fase kematian, [1],[11],[23]. Mengkomparasikan keempat indikator degradasi yang diukur dan membandingkan tingkat degradasi yang diperoleh, dapat disimpulkan bahwa kinerja optimum mikrosimbion BS-1684 dalam mendegradasi komponen hidrokarbon limbah SMB jenis *chemical sludge* dapat dicapai pada masa kontak 25 hari,[12],[17].

Perubahan kelimpanan komponen hidrokarbon dalam limbah SMB merupakan salah satu faktor yang menunjukkan bahwa terjadi perubahan konsentrasi. Grafik 1 di bawah memperlihatkan kecenderungan penurunan kelimpahan setiap komponen hidrokarbon dalam limbah SMB pada waktu kontak yang berbeda. Penurunan kelimpahan komponen hidrokarbon tersebut diindikasikan sebagai hasil kerja sel mikrosimbion BS-1684 dalam mendegradasi komponen hidrokarbon dalam limbah SMB. Waktu retensi dan kelimpahan setiap komponen hidrokarbon dalam limbah SMB sebagaimana terlihat pada Grafik 1, berikut:

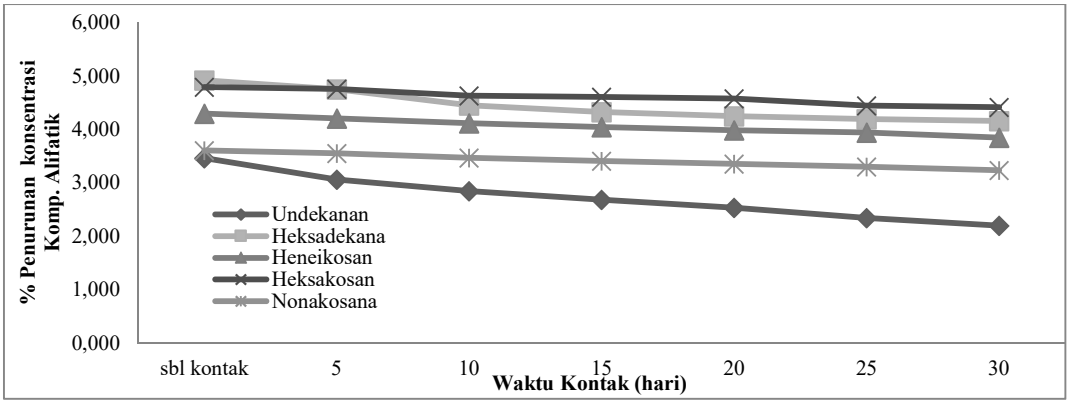


Grafik 1. Kromatogram hubungan antara kelimpahan komponen hidrokarbon dalam Limbah SMB dengan waktu retensi (menit) setelah degradasi dengan suspensi BS-1684. a)

sebelum kontan; b) kontak 10 hari; c) Kontak 15 hari; d) Kontak 20 hari; e) Kontrak 25 hari; dan f) Kontak 30 hari

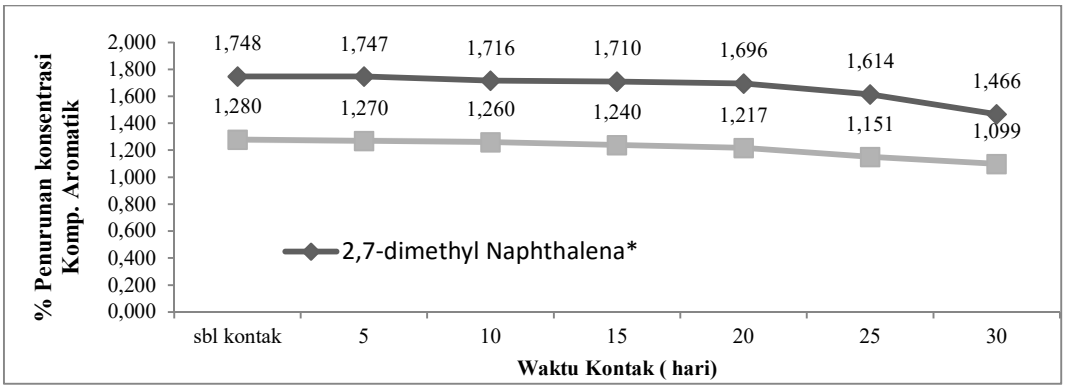
Kromatogram di atas sesuai dengan tingkat degradasi yang semakin meningkat seiring dengan bertambahnya waktu kontak,[19],[22],[23] sehingga konsentrasi setiap komponen hidrokarbon dalam limbah SMB semakin menurun pula sebagaimana terlihat pada Tabel 1, kolom 6 dan 7.

Penurunan kelimpahan setiap komponen hidrokarbon dalam limbah SMB akan sejalan dengan penurunan konsentrasi komponen yang dihitung berdasarkan data luas puncak, sebagimana terlihat pada Grafik 2, untuk komponen alifatik dan Grafik 3 untuk komponen aromatik, berikut:



Grafik 2. Hubungan antara Persen Penurunan Luas Puncak 5 jenis hidrokarbon Alifatik dalam Limbah SMB terhadap Waktu Kontak (hari)

Konsentrasi lima jenis komponen alifatik yang mewakili 20 jenis komponen sejenis serta dua jenis komponen aromatik berdasarkan waktu kontak mengalami perubahan yang bervariasi. Konsentrasi setiap komponen dalam limbah SMB mengalami penurunan sebagai akibat dari hasil kerja degradasi mikrosimbion BS-1684 yang diisolasi dari spons *Callyspongia sp*.



Grafik 3. Hubungan antara Persen Penurunan Luas Puncak Komponen Aromatik dalam Limbah SMB terhadap Waktu Kontak (hari)

Penentuan konsentrasi seluruh jenis hidrokarbon komponen alifatik maupun aromatik yang menyusun limbah SMB dihitung menggunakan dua metode, yaknik didasarkan pada metode internal standar (pers. 5) dan metode eksternal standar (pers. 6) dengan menggunakan luas puncak sampel dan luas puncak iso-oktana sebagai eksternal standar. Kedua metode perhitungan menghasilkan nilai konsentrasi setiap jenis hidrokarbon dalam limbah SMB relatif sama sesuai pada kolom 6 dan 7, Tabel 1, di atas [4],[19],[23].

Hasil perhitungan konsentrasi sesuai dengan tingkat degradasi yang diperoleh, (Tabel 2 baris 7) dan kromatogram kelimfahan komponen berdasarkan waktu retensi, (Grafik 1), meskipun penurunan konsentrasi setiap jenis komponen hidrokarbon dalam limbah SMB untuk setiap waktu kontak bervariasi, (Grafik 2 dan Grafik 3). Faktor penentu variasi penurunan konsentrasi setiap jenis hidrokarbon yang didegradasi adalah: *pertama,* jenis dan karakteristik bakteri (mikrosimbion BS-1684) yang digunakan sebagai biomaterial degradasi; *kedua,* jenis dan karakteristik limbah hidrokarbon SMB sebagai objek terdegradasi; *ketiga,* metode dan perlakuan degradasi,[21],[22].

Jenis bakteri pendegradasi yang digunakan adalah *Bacillus subtilis* strain BAB-1684, merupakan bakteri urutan kedua setelah *pseudomonas sp* dalam kemampuan mendegradasi hidrokarbon, sedangkan karakteristik bakteri mikrosimbion BS-1684 terdiri atas 960 pasangan basa nitrogen,[1],[17],[18],[21]. Faktor lainnya yang yang berpengaruh pada kinerja bakteri yang berkaitan dengan jenis dan karakteristik bakteri pendegradasi adalah; Pembelahan sel bakteri melalui empat fase, masing-masing fase membutuhkan waktu tersendiri, ukuran sel bakteri, waktu hidup sel, jumlah sel bakteri yang digunakan, dan kemampuan adaptasi sel bakteri dalam lingkungan toksik hidrokarbon akibat peningkatan keasaman media oleh kehadiran senyawa asam organik hasil degradasi,[2],[11],[22],[23].

Jenis dan karakteristik limbah SMB yang didegradasi sangat menentukan tingkat degradasi. Komponen hidrokarbon sebanyak 22 jenis yang terdapat dalam limbah SMB terakumulasi dalam media degradasi menyebabkan media degradasi menjadi sangat toksik berdampak pada menurunnya kemampuan degradasi mikrosimbion. Konsentrasi setiap jenis hidrokarbon dalam limbah SMB sangat tinggi, sehingga media degradasi menjadi sangat toksik, Bobot molekul 22 jenis hidrokarbon dalam limbah SMB berbeda-beda, dimana diketahui bahwa setiap jenis hidrokarbon memiliki mekanisme sendiri-sendiri untuk terdegradasi oleh suatu jenis bakteri,[11],[12]. Hasil degradasi suatu jenis hidrokarbon

menghasilkan asam organik yang berbeda, dan berkontribusi pada peningkatan keasaman media degradasi yang berakibat pada penurunan daya tahan sel bakteri dalam media,[19],[20],[23].

Metode dan perlakuan seperti waktu kontak antara mikrosimbion dengan limbah SMB, adanya nutrient seperti NPK, konsentrasi nutrient, jenis nitrien, aerasi untuk memenuhi kebutuhan oksigen bakteri, pH awal media degradasi, merupakan faktor yang juga berpengaruh pada kinerja suatu bakteri dalam mendegradasi jenis dan komponen hidrokarbon, yang dalam hal ini telah dilakukan sesuai pada kondisi optimumnya sebagaimana pada hasil penelitian sebelumnya.

KESIMPULAN

Sesuai data temua di atas disimpulkan: mikrosimbion *Bacillus subtilis* strain BAB-1684 merupakan biomaterial yang dapat mendegradasi semua jenis hidrokarbon dalam limbah sludge minyak bumi; terdeteksi bau fermentasi, pembentukan gas maksimum; kerapatan optik media degradasi, 0,654; pH media degradasi mengalami penurunan dari pH 7 menjadi 6, seluruhnya dicapai pada masa kontak 25 hari selanjutnya disebut masa kontak optimum degradasi; tingkat degradasi maksimum 35,42% dicapai setelah 30 hari masa kontak; semua jenis hidrokarbon (20 jenis hidrokarbon alifatik dan 2 jenis aromatik) terdegradasi ditandai dengan penurunan konsentrasi yang bervariasi pada masa kontak yang diukur.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Murniasih. T., dan Rasyid, A., 2010. Potensi bakteri yang berasosiasi dengan spons asal Barrang Lompo-Makassar sebagai sumber bahan anti bakteri, *Jurnal Oseanologi dan Limnologi,* vol. 36 (3), hlm 281-292

[2] Bagavananthem, S.G., 2010. Cyclodepsipeptides from marine spones: Natural agents for drug research. *Journal Marine Drugs,* vol. 8, hlm 810-834

[3] Marzuki, I., Noor, A., La Nafie, N., Djide, N.,M., 2015a. The Potential Biodegradation Hydrocarbons of Petroleum Sludge Waste by Cell Biomass Sponge *Callyspongia sp, International Journal Marina Chimica Acta*, vol. 16(2), hlm 11-20

[4] Marzuki, I., Noor, A., La Nafie, N., Djide, N.,M., 2015b. Sponge Role in Alleviating Oil Pollution Through Sludge Reduction, a Preliminary Approach, *International Journal of Applied Chemistry (IJAC),* vol. 11(4), hlm 427-441

[5] Netty,S., Alfian, N., Nunuk, S., Nicole, de, V., 2014. A preliminary Effort to assign Sponge *(Callyspongia sp)* as trace metal biomonitor for Pb, Cd, Zn, and Cr, an enviromental persfective in hative gulf water Ambon, *Advances in Biological Chemistry Journal*, vol. 3, hlm 549-552, http://dx.doi.org/10.4236/ abc, 2013.26062

[6] Gupta, S., Nayek, S., Saha, R.N., Satpati, S., 2008. Assessment of heavy metal accumulation in macrophyte, agricultural soil, and crop plants adjacent to discharge zone of sponge iron factory, *Journal Enviromental Geology*, vol. 55 (4):, hlm 731-739

[7] Shama. S.A., M.E. Moustafa, M.A. Gad, 2010. Removal of heavy metals Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+} and Cd^{2+} From Aquaeus Solutins by Using Eichornia Crassipes, *Journal Electrochimica Acta*, vol. 28 (2):, hlm 125-133

[8] Lydia, M., Alfian, N., Tjodi, H., Nicole, de, Voog., 2014. Essential Metal Zn in Sponge *Callyspongia aerizusa* from Spermonde Archipelago, *Advances in Biological Chemistry Journal*, vol. 4: 86-90, http://dx.doi.org/ 10.4236/abc, 2014.41012

[9] Venkateswara, Rao, J., K. Srikanth., Usman, P.K., 2009. The Use of marine sponge, haliclona tenuiramosa as bioindicator to monitor heavy metal pollution in The Coasts of Gulf Mannar, India. Environ Monit Assess, *Journal Springer,* vol. 156, hlm 451-459

[10] Teng, Ying, Yongming Luo, Mingming Sun, Zengjun Liu, Zhengao Li, Peter Christie, 2010. Effect of bioaugmentation by *paracoccus* sp. strain HPD-2 on the soil microbial community and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from an aged contaminated soil. *Journal Bioresource Technology*. vol. 101, hlm 3437-3443

[11] Marzuki, I., Noor, A., La Nafie, N., Djide, N.,M., 2014a, *Isolation and Identification on Degradator Bacterial of Petroleum waste which Symbionts with Sponge Callyspongia sp from Melawai Beach*, Proceeding: International Conference on the sciences (ICOS), ISBN : 9786027219809, vol. 1, hlm 493-503

[12] Marzuki, I., Noor, A., La Nafie, N., Djide, N.,M., 2016. Micro symbiont and Morphological Phenotype Analysis Marine Sponge Biomass From Melawai Beach, Balikpapan, East Kalimantan, *International Journal Marina Chimica Acta*, vol. 17(1), hlm 8-15

[13] Anonim, 2014. Profil dan statistik PT. Chevron Pacific Indonesia, Jakarta

[14] Ijah U. J. J. and L. I. Ukpe. 2008. Biodegradation of Crude Oil by Bacillus Strain 28A and 61B Isolated from Oil Spilled Soil. *Waste Management Journal* vol. 12, hlm 55-60

[15] Bossert, I.,D. and D.S., Kosson, 1997. *Methods for measuring hydrocarbon biodegradation in Soil. In Manual of Enviromental Microbilogy* ASM Press,Washintong D.C., hlm 738-742

[16] Charlena, Haris A., dan Karwati, 2009. Degradasi hidrokarbon pada tanah tercemar minyak bumi dengan isolat A10 dan D8. *Prosiding Seminar Nasional Sains* II. Bogor, 14 Nopember 2009

[17] Marzuki, I., Noor, A., La Nafie, N., Djide, N.,M., 2014b. Isolation and identification Bacterial Symbionts of sponge as Producer enzyme amylase from Melawai Beach, Balikpapan, *Jurnal ilmiah dr. Aloei Saboe*, vol. 1(2), hlm 11-18

[18] Marzuki, I., Noor, A., La Nafie, N., Djide, N.,M., 2015. Molecular characterization of gene 16S rRNA micro symbionts in sponge at Melawai Beach, East Kalimantan, *International Journal Marina Chimica Acta*, Vol. 16(1), hlm 38-46

[19] Akinde, S.B., Iwuozor, C.C. and Obire, Omokaro, 2012. Alkane degradative potentials of bacteria isolat from the deep atlantic ocean of the Gulf of Guinea. *Journal Bioremed Biodegradation*, vol. 3 (1), hlm 2-6

[20] Obire, O., Akinde, S.B., 2011. In-situ physic-chemical properties of the deep Atlantic Ocean water colum and implications on heterotrophic bacterial distribution in the guff of Guines. *Journal* of *Advances in applied Science Research*, vol. 2 (2), hlm 470-482

[21] Syakti, D. A., Yani, M., Hidayati, V.N., Siregar, S.A. Doumeng, P., I.M. Sudiana, M., 2013. The Bioremediation potential of hydrocarbonoclastic bacteria isolated from a Mangrove Contaminated by Petroleum Hydrocarbons on the Cilacap Coast, Indonesia. *Journal Bioremediation*, vol. 17 (1), hlm 11–20, online. DOI: 10.1080. 731446

[22] Acevedo, Francisca, Leticia Pizzul, María del Pilar Castilloc, Raphael Cuevas, María, C. Diez. 2011. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by the Chilean white-rot fungus Anthracophyllum discolor. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, hlm 212-219

[23] Nugroho, A., 2009. Produksi gas hasil biodegradasi minyak bumi: Kajian awal aplikasinya dalam microbial enhanced oil recovery (MEOR), *Jurnal Makara Sains,* vol. 13 (2), hlm 111-116

SNK04-05
PENGARUH PENCANGKOKAN HEPARIN TERHADAP MEMBRAN PADUAN KITOSAN TAUT SILANG ASAM SITRAT/PVA PADA TRANSPOR KREATININ

THE EFFECT OF GRAFT HEPARIN TO CITRIC ACID CROSSLINKED CHITOSAN/POLY(VYNIL ALCOHOL) BLENDED MEMBRANE : CREATININE TRANSPORT

Lusiana R.A. [1]*, Sari F.N.[2], dan Widodo, D.S.[3]

Jurusan Kimia, FSM, Universitas Dipenegoro, Jl. Prof. Soedarto Tembalang Semarang

contact email : lusianaretno@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis turunan kitosan melalui reaksi taut silang dengan asam sitrat dan cangkok dengan heparin untuk mempersiapkan membran CS.cl.CA (kitosan taut silang asam sitrat), Cs.cl.CA/PVA (kitosan taut silang asam sitrat paduan polivinil alkohol) dan Cs.cl.CA.g.Hep/PVA (kitosan taut silang asam sitrat paduan polivinil alkohol tercangkok heparin). Karakterisasi membran meliputi uji : gugus fungsi (FTIR), serapan air, biodegradasi, dan kuat tarik. Persentase transpor kreatinin membran Cs.cl.CA, Cs.cl.CA/PVA dan Cs.cl.CA.g.Hep/PVA berturut-turut adalah 47,50%, 39,31% dan 47,86%. Penambahan heparin meningkatkan kekuatan dan kemampuan transpor membran paduan terhadap kreatinin

Kata Kunci : taut silang, cangkok, membran, transpor kreatinin

ABSTRACT

Chitosan derivatives have been synthesized by crosslinked reaction with citric acid and heparin grafted for preparing membranes CS.cl.CA (citric acid crosslinked chitosan), Cs.cl.CA/PVA (citric acid crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blended membrane) and Cs.cl.CA.g.Hep/PVA (heparin grafted citric acid crosslinked chitosan/polyvynil alcohol blend membranes). Characterization of the membranes covering the test : functional groups (FTIR), swelling percentage, biodegradation and tensile strength. The percentage of creatinine membrane transport Cs.cl.CA , Cs.cl.CA/PVA and Cs.cl.CA.g.Hep/PVA were 47.50% , 39.31% and 47.86% respectively. The grafting of heparin increases the strength and ability of the alloy to creatinine membrane transport

Key words : crosslinked, grafted, membranes, creatinine transport

PENDAHULUAN

Membran merupakan media pemisah dua fasa yang bersifat selektif permeabel dengan menahan komponen tertentu dan melewatkan komponen lainnya melalui proses difusi. Teknologi membran memiliki beberapa keunggulan, diantaranya adalah pemisahan dapat dilakukan secara kontinyu, konsumsi energi cenderung rendah dan dapat dikombinasikan dengan proses pemisahan yang lain [1]. Salah satu penggunaan membran adalah sebagai membran dialisis.

Kitosan dapat digunakan sebagai bahan dasar dalam pembuatan membran karena memiliki gugus hidroksil dan amina reaktif dan dapat larut dalam asam organik encer membentuk film tipis membran [2]. Kitosan memiliki beberapa keunggulan, seperti tidak beracun, biodegradabel dan biokompatibel. Namun, membran berbahan dasar kitosan tanpa modifikasi mempunyai beberapa kelemahan yaitu kurangnya gugus aktif penangkap permeat dan kekuatan mekanik yang tidak terlalu kuat. Disamping itu, sebagai polimer kationik muatan positif gugus amina dapat memicu timbulnya adsorpsi protein pada permukaan membran. Untuk meningkatkan kompatibilitas kitosan sebagai membran dialisis dibutuhkan modifikasi terhadap gugus fungsi kitosan. Menurut Balan dan Liliana (2014) [3], modifikasi kitosan dapat dilakukan pada *surface modification* (permukaan) dan *bulk modification*. Lusiana dkk., (2014)[2] melalukan modifikasi kitosan melalui reaksi paduan, taut silang dan cangkok pada sisi aktif kitosan. Modifikasi melalui tiga metoda tersebut diyakini dapat meningkatkan kekuatan membran kitosan melalui peningkatan jumlah sisi aktif dan mengurangi muatan negatif membran. Di sisi lain, pemaduan pada kesetimbangan yang tepat dengan polimer lain akan menghasilkan membran dengan kekuatan mekanik tinggi.

Li dkk., (2012)[4] melakukan modifikasi membran polietersulfon dipadu dengan asam sitrat dan pencangkokan menggunakan poliuretan. Lusiana dkk., (2013)[1] melakukan pencangkokan kitosan menggunakan kloroasetat yang dipadukan dengan PVA. Ginanjar dkk. (2016)[5] melakukan reaksi cangkok heparin pada kitosan tertaut silang asam sitrat yang dipadu dengan polietilen glikol (PEG). Dari penelitian-penelitian tersebut didapatkan, bahwa strategi cangkok, taut silang dan paduan dapat meningkatkan jumlah sisi aktif, merubah orientasi muatan pada permukaan membran sehingga permeasi meningkat. Dengan mempelajari hal-hal tersebut diatas, maka penelitian ini bertujuan membuat membran dari turunan kitosan melalui reaksi taut silang dengan asam sitrat yang dilanjutkan reaksi cangkok dengan heparin dan pemaduan dengan PVA.

Modifikasi gugus menggunakan asam sitrat dan heparin dimaksudkan untuk menambah sisi aktif pada membran kitosan. Paduan dengan PVA diharapkan dapat meningkatkan kekuatan mekanik membran.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan, asam sitrat, PVA, heparin, NaOH, asam asetat glasial, K_2HPO_4, NH_2PO_4, HCl, akuades, H_3PO_4, kreatinin, vitamin B_{12}, asam pikrat, dan buffer pospat.

Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi alat gelas standar penelitian, hotplate dan strirrer, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Neraca analitik OHAUS, pH meter, *thicknessmeter* Mitutoyo, tensile strength analyzer, spektrofotometer UV-Vis, oven dan alat transpor

Prosedur

Sintesis CS.cl.CA

Preparasi senyawa CS.cl.CA dibuat dalam 4 variasi perbandingan mol kitosan dengan asam. Pertama, melarutkan 1,5 g kitosan dalam 100 mL asam asetat 1 %, selanjutnya, ditambahkan katalis (asam kuat) dan sejumlah asam sitrat dengan rasio mol yang berbeda (lihat Tabel 1) ke dalam kitosan dan diaduk secara konstan selama 4 jam pada suhu 80 ^{0}C. Kemudian dilakukan pendinginan dan penyaringan larutan hasil sintesis.

Tabel 1. Rasio berat kitosan dan asam sitrat

Massa Kitosan	Massa asam sitrat
1,5 gram	0,44 gram
1,5 gram	0,88 gram
1,5 gram	1,32 gram

Pembuatan membran paduan CS.cl.CA dengan PVA

Larutan CS.cl.CA dicampurkan dengan larutan PVA (2%), dituang ke dalam cawan petri sebanyak 10 mL, selanjutnya dikeringkan pada suhu 50^{0}C selama 48 jam di dalam oven. Membran yang sudah kering dilepaskan dengan penambahan NaOH 1 M dan dicuci menggunakan akuades sampai netral.

Pencangkokan membran CS.cl.CA/PVA dengan heparin

Membran CS.cl.CA/PVA optimum (uji pendahuluan : transpor terhadap kreatinin) kemudian direndam dengan heparin 100 IU selama 2 jam dengan penambahan katalis asam.

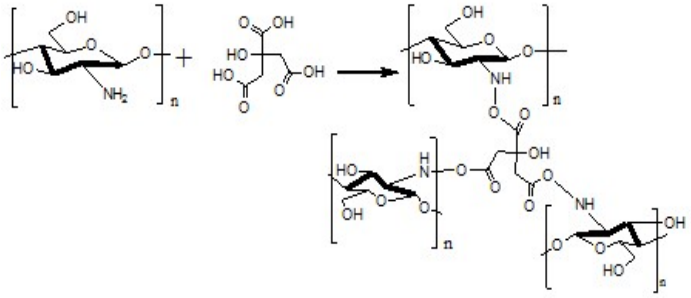
Karakterisasi

Karakterisasi membran meliputi uji : gugus fungsi dengan FTIR, serapan air, *tensile strength*, ketahanan pH, ketebalan dan berat membran dan uji transpor terhadap kreatinin.

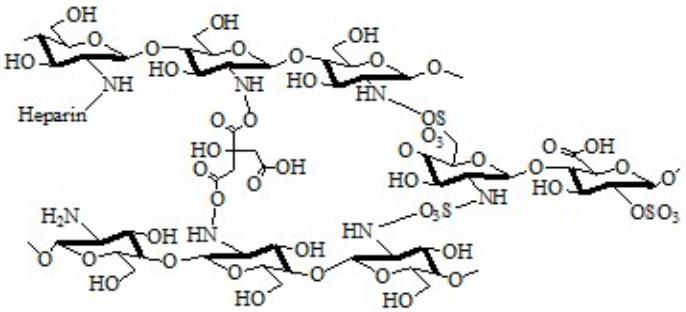
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Membran Cs.cl.CA, Cs.cl.CA/PVA dan Cs.cl.CA.g.Hep/PVA

Pembuatan membran Cs.cl.CA diawali dengan pembuatan larutan homogen kitosan 1,5 % dengan pelarut asam asetat 1% dan asam sitrat sesuai dengan perbandingan mol kitosan dan asam sitrat. Reaksi yang tejadi dapat dilihat di gambar 1. Sedangkan pembuatan membran Cs.cl.CA/PVA ditambahkan PVA sebanyak 2 gram. Interaksi yang terjadi antara PVA dan kitosan berupa ikatan hidrogen. Membran Cs.Cl.CA.g.Hep/PVA dibuat dengan perendaman membran Cs.cl.CA/PVA dengan heparin 50 IU selama 2 jam. Ikatan yang terjadi antara kitosan dan heparin dapat dilihat pada gambar 2 [6].

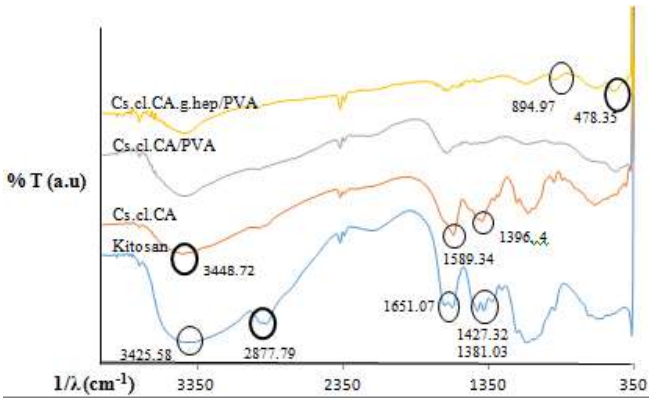


Gambar 1. Reaksi taut silang kitosan dan asam sitrat



Gambar 2. Kitosan taut silang asam sitrat tercangkok heparin

Analisis Spektra FTIR



Gambar 4. Spektra FTIR membran kitosan, Cs.cl.CA, Cs.cl.CA/PVA dan Cs.cl.CA.g.Hep/PVA.

Spektra spesifik kitosan ditunjukkan munculnya serapan pada bilangan gelombang 3425 dan 2877 cm^{-1} yang merupakan spektra gugus –OH dan –NH, serapan pada bilangan gelombang 1651 dan 1597 cm^{-1} yang menunjukkan spektra kembar dari gugus $–NH_2$, munculnya peak pada 1427, 1381 dan 1327 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-O. Keberhasilan reaksi taut silang pada kitosan ditunjukkan oleh hilangnya peak kembar pada daerah 1651 dan 1597 cm^{-1} sebagai gantinya muncul serapan tajam pada daerah 1700 cm^{-1} yang mengindikasi adanya serapan gugus C=O dari asam sitrat. Hasil analisis FTIR kitosan tertaut silang paduan PVA yang diperoleh tidak menunjukkan perbedaan gugus dibandingkan dengan kitosan tertaut silang tanpa paduan PVA. Keberhasilan reaksi cangkok heparin ditunjukkan dengan adanya serapan di daerah 894 dan 478 cm^{-1} yang merupakan resonansi dari gugus $–SO_3$. Dengan melihat hasil dari FTIR dapat disimpulkan bahwa reaksi modifikasi gugus pada kitosan telah berhasil dilakukan.

Uji serapan air

Sebagai material yang akan berkontak dengan darah, kesetimbangan yang tepat antara sifat hidrofobik dengan hidrofilik sangat penting. Sifat ini akan menentukan kekuatan fisik membran ketika digunakan dalam proses transpor. Persentase serapan air dari membran kitosan termodifikasi diukur dan disajikan pada Tabel 3. Serapan air meningkat dengan adanya reaksi taut silang, cangkok maupun paduan dengan PVA. Demikian juga ketika dilakukan reaksi cangkok heparin pada membran paduan. Substitusi gugus karboksilat dan sulfonat serta paduan PVA pada kitosan meningkatkan persentase serapan air membran. Hal ini kemungkinan besar disebabkan bertambahnya hidrofililisitas membran dengan masuknya gugus hidroksil, karboksilat dan sulfonat [7].

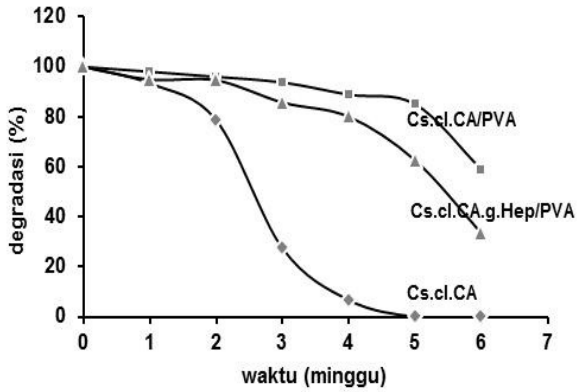
Tabel 3. Uji serapan air

Tipe Membran	*Serapan air* (%)
Kitosan	103,93
Cs.cl.CA	122,94
Cs.cl.CA/PVA	133,83
Cs.cl.CA.g.Hep/PVA	140,65

Uji Biodegradabel

Uji biodegradasi membran dilakukan dengan cara menanam potongan membran di dalam wadah berisi tanah humus berkompos selama 6 minggu. Seluruh data uji disajikan pada Gambar 5. Berdasarkan data persen kehilangan berat terlihat bahwa membran mengalami biodegradasi. Hal ini ditandai dengan terjadinya pengurangan berat sampel.

Membran Cs.cl.CA pada minggu ketiga telah terdegradasi sempurna, sedangkan membran Cs.cl.CA/PVA dan Cs.cl.CA.g.Hep/PVA belum terdegradasi secara sempurna. Hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak agen pemodifikasi kitosan maka biodegradabilitas membran akan semakin menurun.



Gambar 5. Grafik penurunan massa membran selama 6 minggu.

Berdasarkan data persen kehilangan berat sampel dari ketiga membran paduan, terlihat bahwa persen kehilangan berat sampel membran semakin meningkat seiring dengan bertambahnya waktu biodegradasi. Perubahan ini disebabkan telah terjadinya perubahan sifat membran sebagai akibat proses biodegradasi yang berlangsung. Biodegradasi merupakan reaksi penyederhanaan sebagian atau penghancuran total struktur molekul suatu bahan oleh suatu reaksi fisiologis yang dikatalis oleh mikroorganisme [8]**.** Oleh karena itu mikroorganisme memegang peranan penting dalam proses biodegradasi.

Uji kuat tarik membran

Uji tarik adalah salah satu uji tegangan-regangan mekanik yang bertujuan untuk mengetahui kekuatan mekanik membran terhadap gaya yang diberikan oleh lingkungan. Uji ini menjelaskan kekuatan regang/elastisitas suatu membran. Membran dikatakan elastis bila membran mempunyai daya regang tinggi ketika diberikan sejumlah gaya terhadap dirinya. Membran yang elastis akan mengguntungkan dibanding membrane yang mudah retak (*frigel).*

Membran kitosan taut silang paduan PVA memiliki kekuatan mekanik lebih tinggi dibanding membran tanpa PVA. Hal ini menunjukkan fleksibilitas dan elastisitas membran meningkat dengan adanya PVA.

Tabel 5. Hasil uji kuat tarik

Jenis Membran	Tensile Strength (MPa)	Regangan (%)
Cs.cl.CA	2.7323	112.41
Cs.cl.CA/PVA	2.7942	197.72

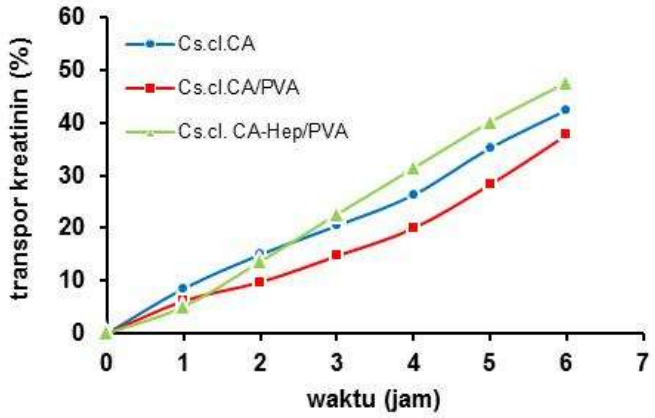
Transpor Kreatinin Membran Cs.cl.CA, Cs.cl.CA/PVA dan Cs.cl.CA.g.Hep/PVA

Penentuan rasio taut silang optimal kitosan:asam sitrat berdasarkan kemampuan membran pada transpor kreatinin. Hasil transpor kreatinin dapat dilihat pada tabel 2. Perbandingan optimal didasarkan pada absorbansi fasa penerima yang paling besar, semakin besar absorbansi fasa penerima maka semakin banyak kreatinin yang tertranspor oleh membran. Dari hasil tersebut, dipilih membran dengan rasio kitosan : asam sitrat = 1:0,75 sebagai membran yang dicangkok dengan heparin.

Hasil transpor kreatinin membran Cs.cl.CA, Cs.cl.CA/PVA dan Cs.cl.CA.g.Hep/PVA ditunjukkan pada Gambar 3. Hasil menunjukkan bahwa transpor kreatinin jam ke-6 pada membran Cs.cl.CA sebesar 47,50%, membran Cs.cl.CA/PVA sebesar 39,31% dan membran Cs.cl.CA.g.Hep/PVA sebesar 47,86 %.

Tabel 2. Transpor kreatinin untuk penentuan perbandingan optimal

Tipe membran	Absorbansi sumber	Absorbansi penerima
1 :0,25	0,560	0,280
1 : 0,50	0,470	0,370
1 : 0,75	0,414	0,426



Gambar 3. Persentase transpor kreatinin selama 6 jam

Heparin yang dicangkokkan pada membran kitosan tertaut silang meningkatkan transpor kreatinin, Kandungan gugus $–SO_3$ pada heparin ditenggarai menambah jumlah gugus aktif yang mampu membuat ikatan hidrogen dengan kreatinin. Seperti yang dikemukakan oleh Lusiana dkk., 2013, dinyatakan bahwa ikatan hidrogen antara gugus fungsi membran dengan kreatinin memegang peranan penting dalam proses transpor. Kreatinin masuk melalui pori-pori membran dan dibawa oleh gugus aktif pada membran melalui ikatan hidrogen untuk selanjutnya dilepas di fasa penerima. Oleh karena itu selain penambahan asam sitrat, penambahan heparin dapat menambah jumlah gugus aktif yang dapat membawa kreatinin melewati membrane [9].

KESIMPULAN

Sintesis Cs.cl.CA, Cs.cl.CA/PVA dan Cs.cl.CA.g.Hep/PVA telah berhasil dibuat. Membran Cs.cl.CA.g.Hep/PVA memiliki kemampuan transpor kreatinin lebih baik dibanding dengan membran Cs.cl.CA dan Cs.cl.CA/PVA yaitu 47,86%, 47,50 % dan 39,31%. Reaksi cangkok heparin pada membran kitosan taut silang asam sitrat memperbaiki permukaan membran dengan menambah jumlah gugus aktif sehingga berkorelasi dengan peningkatan persentase transpor terhadap kreatinin.

PENGARUH GLISEROL TERHADAP LAJU TRANSMISI UAP AIR, DENSITAS, DAN SIFAT KETAHANAN TERHADAP AIR EDIBLE FILM DARI PATI TALAS BELITUNG (*XANTHOSOMA SAGITIFOLIUM)*

GLYCEROL EFFECT OF WATER VAPOR TRANSMISSION RATE, DENSITY AND PROPERTIES OF WATER RESISTANCE ON EDIBLE FILM OF BELITUNG TARO STARCH (*XANTHOSOMA SAGITIFOLIUM*)

Merry Asria[1]* dan Elizarni[2]

Politeknik ATI Padang, Jl. Bungo Pasang Tabing, Padang, 25171

Email: Merryasria@gmail.com

ABSTRAK

Edible film merupakan plastik yang layak dimakan dan bersifat biodegradable. Penggunaan edible film untuk kemasan pangan merupakan salah satu solusi permasalahan lingkungan. Talas belitung (Xanthosomasagitifolium) yang keberadaannya cukup melimpah dapat digunakan untuk pembuatan edible film. Penambahan gliserol sebagai plasticizer dengan maksud untuk memperlemah kekakuan polimer juga memiliki pengaruh lain pada sifat-sifat edible film yang dihasilkan. Penelitian bertujuan untuk mengetahui besarnya pengaruh penambahan gliserol pada edible film terhadap sifat interaksi dengan air. Pada penelitian ini dilakukan sintesis edible film dari pati talas belitung dan gliserol dengan pengujianlaju transmisi uap air, densitas dan ketahanan terhadap air. Hasil penelitian menunjukkan penambahangliserol 2%memberikan nilai laju transmisi uap air terendah yaitu 0,8821. 10^{-8} g/s.m.Pa dan densitas 28,5 g/cm^3.Nilai ketahanan terhadap air semakin menurun dengan penambahan gliserol.

Kata kunci :Gliserol, ediblefilm, patitalas belitung

ABSTRACT

Edible films are plastic edible and biodegradable. Using of edible films isfor food packaging is one solution to environmental problems. The belitung taro (Xanthosomasagitifolium) whose existence is abundant can be used for the manufacture of edible film. The addition of glycerol as a plasticizer for the purpose of weakening the stiffness polymers also have other influences on the properties of the resulting edible film. The study aims to determine the effect of adding glycerol to the edible film to the nature of the interaction with water. In this research, synthesis edible film of belitung taro starch and glycerol by testing the water vapor transmission rate, density and resistance to water. The results showed the addition of glycerol 2% give the lowest water vapor transmission rate is 0.8821. 10^{-8}g/s.m.Pa and a density of 28.5 g/cm^3. Water resistance value decreased with the addition of glycerol.

Keywords: Glicerol, ediblefilm,belitungtarostarch

PENDAHULUAN

Edible film merupakan salah satu alternatif yang bisa dipilih dari pengemas yang ramah lingkungan (biodegradable). Secara umum edible film (plastik layak makan) didefinisikan sebagai lapisan tipis yang terbuat dari bahan-bahan yang layak dimakan, yang dapat diaplikasikan sebagai pelapis pelindung makanan ataupun diletakkan diatas atau diantara komponen-komponen bahan pangan (film) [1].

Pati talas Belitung dapat digunakan untuk pembuatan *edible film*. Talas belitung (*Xanthosomasagitifolium*) pemanfaatannya belum begitu banyak, harganya murah, berlimpah (*renewable)*, *biodegradable*, dan dapat dimakan (*edible).* Talas belitung (atau kimpul) merupakan sumber karbohidrat yang cukup tinggi yaitu 70 – 80%, dan mudah dicerna [2].

Gliserol sebagai *plasticizer* pada *edible film* dengan maksud meningkatkan elastisitas untuk memperlemah kekakuan dari polimer, sekaligus meningkatkan fleksibilitas dan ekstensibilitas polimer.Gliserol memiliki kemampuan mengurangi ikatan hidrogen internal pada ikatan intermolekuler dalam pati [3].

Pengemas yang dapat melindungi kandungan air dan kedap air merupakan pengemas yang baik. Artinya makanan di dalamnya tidak boleh menyerap air dari atmosfer dan juga tidak boleh berkurang kadar airnya [4]. Uji ketahanan terhadap air dilakukan untuk mengetahui terjadinya ikatan dalam polimer serta tingkatan atau keteraturan ikatan dalam polimer yang ditentukan melalui prosentase penambahan berat polimer setelah mengalami penggembungan. Selain itu, densitas suatu bahan juga berpengaruh terhadap sifat mekanik bahan tersebut, semakin rapat suatu bahan maka semakin meningkatkan sifat mekaniknya, sehingga film plastik yang dihasilkan mempunyai kekuatan tarik yang baik [5].

Tujuan dari penelitian ini yaitu mensintesis *edible film* untuk kemasan produk pangandengan bahan utamanya adalah pati talas belitung (*Xanthosomasagitifolium) dan* gliserol sebagai plasticizer. Dan karakterisasi *edible film* meliputi laju transmisi uap air (*water vapor transmission rate*) dan permeabilitas uap air (*water vapor permeability*), densitas, serta sifat ketahanan terhadap air.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian adalah pati talas belitung, gliserol (*food grade*) dan aquades.

Peralatan

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas, hot plate, oven, termometer, cetakan plat kaca ukuran 30 cm x 18 cm x 1 cm, neraca analitik, mikrometer sekrup.

Prosedur

Pembuatan Edible Film

Pati talas dan gliserol dilarutkan dengan aquades sampai volume total larutan 150 mL. Larutan dipanaskan sampai pada suhu 67° - 70° C. Pencetakan dilakukan dengan menuangkan larutan yang telah dipanaskan pada plat kaca dan dikeringkan pada suhu 60°C selama 5 jam dan didinginkan pada suhu kamar. *Edible film* siap dilakukan analisis. Variasi penambahan gliserol adalah 1%, 2%, 3% dan 4%.

Uji Laju Transmisi Uap Air(Modifikasi ASTM E 96-95)

Uji permeabilitas uap air dilakukan dengan cara mengukur laju transmisi uap air menggunakan metode *wet cup. Edible film* yang akan diuji dijadikan penutup cawan petri yang telah diisi akuades. Berat aquades yang hilang dilihat berdasarkan fungsi waktu sampai keadaan tunak dan laju transmisi uap air (WVTR) dihitung dari keadaan tunaknya. Lubang dibuat pada aluminium foil dengan luas lubang 10% luas permukaan aquades. Aquades dimasukkan ke dalam cawan petri sebanyak 20mL. Cawan ditimbang kemudian dimasukkanke dalam oven pada suhu 37 ± 0.5 °C. Cawan diambil dan ditimbang setiap 1 jam selama 5 jam. Nilai WVTR dan WVP dihitung berdasarkan persamaan berikut :

$$\text{WVTR} = \frac{\text{berat air yang hilang (g)}}{\text{waktu (s) x luas (m}^2\text{)}}$$

$$\text{WVP} = \frac{\text{WVTR}}{s \times (R_1 - R_2)} \times d$$

Keterangan:

WVTR = Laju transmisi uap air (g $s^{-1}m^{-2}$)

WVP = permeabilitas uap air ($g.s^{-1}m^{-1}Pa^{-1}$)

S = Tekanan udara jenuh pada suhu 37 °C (6266.134 Pa)

R1 = RH dalam cawan = 100%

R2 = RH pada suhu 37 °C = 81%

d = Ketebalan

Uji Densitas

Sampel dengan ukuran 2 cm x 2 cm ditimbang berat dan diukur tebalnya. Kemudian dihitung volume dan densitas dari sampel plastik tersebut.

Uji Ketahanan terhadap Air

Sampel uji dengan ukuran 2 cm x 2 cmditimbang (Wo), lalu sampel dimasukkan ke dalam wadah berisi aquades selama 10 detik. Sampel dikeluarkan dan ditimbang (W). Dilakukan hal yang sama hingga diperoleh berat akhir sampel yang konstan, dan dihitung presentase air yang diserap film plastik dengan persamaan berikut :

$$\text{Air yang diserap } \% = \frac{W - Wo}{Wo} \times 100\ \%$$

Keterangan :

Wo = berat sampel kering (g)

W = berat sampel setelah perendaman (g).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Edible film dari pati talas belitung dengan gliserol sebagai plasticizer (G1, G2, G3, dan G4) yang dihasilkan memiliki permukaan yang halus, jernih, transparan, homogen dan fleksibel. Pembentukan film didasari pada proses gelatinisasi yang terjadi sewaktu larutan dipanaskan pada suhu 65 – 70 ^{o}C. Gelatinisasi adalah proses saat granula pati akan membengkak pecah yang menyebar ke seluruh bagian sehingga membentuk dispersi koloid dalam air saat tepung dipanaskan [6]. Adanya perubahan warna pada larutan tepung terplatisasi gliserol dan larutan menjadi lebih kental menunjukkan terjadinya proses gelatinisasi. Penyusutan akibat lepasnya air pada proses pengeringan akan membentuk bioplastik yang stabil.

Komponen penyusun edible film yaitu pati talas Belitung dan gliserol sangat berpengaruh terhadap sifat mekanik film yang dihasilkan. Dari penelitian sebelumnya, edible film dari pati talas Belitung memiliki kekuatan tarik terbesar pada penambahan 2% gliserol (G2) yaitu 35,72MPa [7].

1. Laju Transmisi Uap Air

Pengaruh penambahan gliserol pada edible film terhadap laju transmisi uap air (WVTR) dan permeabilitas uap air (WVP) edible film ditunjukkan pada tabel 1.

Tabel 1. Nilai laju transmisi uap air (WVTR), permeabilitas uap air (WVP), dan densitas edible film pati talas belitung

Perlakuan	Gliserol (%)	WVTR ($g.s^{-1}.m^{-2}$)	WVP ($g.s^{-1}.m^{-1}.Pa^{-1}$)	Densitas (g/cm^3)
G1	1	0,0658	$0,9941.10^{-8}$	0,925
G2	2	0,0583	$0,8821.\ 10^{-8}$	1,042
G3	3	0,0849	$1,4256.\ 10^{-8}$	0,945
G4	4	0,0750	$1,2606.\ 10^{-8}$	0,964

Tabel 1 menunjukkan bahwa nilai laju transmisi uap air (WVTR) dan WVP cendrung naik dengan bertambahnya gliserol. Perlakuan G2 yaitu penambahan gliserol 2% memiliki nilai WVTR dan WVP yang terendah yaitu 0,0583 $g.s^{-1}.m^{-2}$ dan $0,8821.\ 10^{-8} g.s^{-1}.m^{-1}.Pa^{-1}$, yang mana nilai ini lebih rendah daripada beberapa penelitian sebelumnya [8-11]. Permeabilitasnya terhadap uap air harus serendah mungkin karena salah satu fungsi edible film adalah untuk menahan migrasi uap air[12].

Adanya gliserol sebagai plasticizer akan mengurangi gaya intermolekul antar partikel penyusun pati yang menyebabkan terbentuknya tekstur edible film yang mudah patah (getas). Penurunan interaksi intermolekul dan peningkatan mobilitas molekul akan memfasilitasi migrasi molekul uap air. Sifat hidrofilik yang dimiliki gliserol sebagai plasticizer cocok untuk bahan pembentuk film yang bersifat hidrofilik seperti pati. Gliserol dapat meningkatkan sorpsi molekulpolar seperti air [3].

Edible film akan menghambat jumlah uap air yang dikeluarkan dari produk ke lingkungan sehingga produk tersebut tidak cepat kering. *Edible film* juga dapat melindungi produk dari uap air yang masuk dari lingkungan sehingga pertambahan kelembapan dan kontaminasi yang dibawa melalui uap air dapat dikurangi [11].

2. Densitas

Hasil pengukuran densitas dapat dilihat pada Tabel 1.Nilai densitas *edible film* relatif semakin meningkat dengan penambahan gliserol. Densitas tertinggi diperoleh saat penambahan gliserol 2% (G2) yaitu 1,042 g/cm^3. Penambahan komposisi larutan yaitu pati talas belitung dan gliserol akan mempengaruhi ketebalan hasil akhir dari film plastik setelah pencetakan dan pengeringan di dalam oven, sehingga juga akan mempengaruhi besarnya

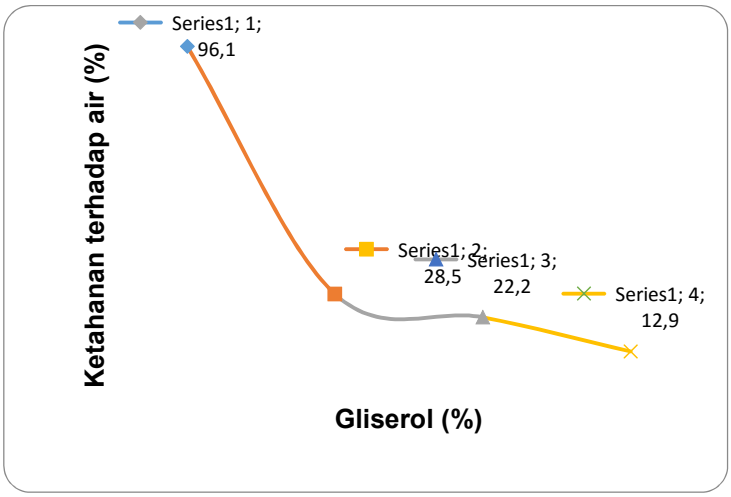
nilai densitas. Kerapatan suatu bahan juga berpengaruh terhadap sifat mekanik bahan tersebut, semakin rapat suatu bahan maka semakin meningkatkan sifat mekaniknya, sehingga film plastik yang dihasilkan mempunyai kekuatan tarik yang baik [5].

Pengukuran nilai densitas plastik sangat penting, karena densitas dapat menunjukkan struktur plastik secara umum. Aplikasi dari hal tersebut dapat dilihat pada kemampuan plastik dalam melindungi produk dari air,O_2 dan CO_2. Plastik dengan kerapatan yang rendah menandakan bahwa plastik tersebut memiliki struktur yang terbuka, artinya mudah atau dapat ditembusi fluida seperti air, oksigen atau CO_2 [13].

3. Ketahanan terhadap Air

Uji ketahanan air yaitu uji yang dilakukan untuk mengetahui seberapa besar daya serap bahan tersebut terhadap air yaitu persentase penggembungan film oleh adanya air. Pada film plastik diharapkan air yang terserap pada bahan sangat sedikit atau dengan kata lain daya serap bahan tersebut terhadap air harus rendah. Sifat ini dipengaruhi oleh komponen-komponen penyusun film plastik yaitu pati talas belitung dan gliserol. Pengaruh jumlah gliserol terhadap daya tahan edible film terhadap air dapat dilihat pada Gambar 1.

Pada Gambar 1 menunjukkan bahwa nilai ketahanan terhadap air menurun dengan naiknya jumlah gliserol pada edible film. Air yang terserap cukup tinggi pada G1 dan akan turun cukup rendah dengan naiknya jumlah gliserol. Nilai ketahanan terhadap air untuk G2 sebagai perlakuan terbaik yaitu 28,5%. Gliserol merupakan plasticizer yang bersifat hidrofilik sehingga memiliki kemampuan mengikat air [3, 8, 10].



Gambar 1. Nilai ketahanan terhadap air *edible film* pati talas belitung

KESIMPULAN

Perlakuan terbaik dari pembuatan edible film dari pati talas belitung adalah dengan penambahan gliserol 2% (G2). Dengan nilai WVTR 0,0583 $g.s^{-1}.m^{-2}$, WVP 0,8821. 10^{-8} $g.s^{-1}.m^{-1}.Pa^{-1}$, densitas 1,042 g/cm^3, dan ketahanan terhadap air 28,5%.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Pusdiklat Industri RI yang telah membiayai penelitian ini dengan Dana Bantuan Penelitian SPIRIT 2015. Serta Politeknik ATI Padang yang telah memberikan fasilitas untuk terlaksananya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Krochta,J.M., Baldwin,E.A. dan M.O.Nisperos-Carriedo. 1994. Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. Echonomic Publ.Co, Inc, USA.

[2] Sukaryo, Bakti J, Hargono. 2013. Pembuatan Bioetanol dari Pati Umbi Kimpul (XanthosomaSagittifolium). *Momentum*. 9 (2): 41 – 45

[3] Rodrigues, M., J., Ose's,K. Ziani dan J.I Mate. 2006. Combined effect of plasticizerand surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*. 39:840-846. doi: 10.1016/j. foodres. 2006. 04. 002.

[4] Winarno, F.G. 1992. Kimia Pangan dan Gizi. PT Gramedia Pustaka Utama. Jakarta

[5] Harnist, R dan Darni Y. 2011. Penentuan Kondisi Optimum Konsentrasi Plasticizer pada Sintesa Plastik Biodegradable Berbahan Dasar Pati Sorgum. Seminar Nasional Sains dan Teknologi II. Universitas Lampung

[6] Bourtoom, T., & Chinnan, M. S. 2008. Preparation and Properties of Rice Starch-Chitosan Blend Biodegradable Film. *LWT - Food Science and Technology*. 41: 1633-1641.

[7] Asria, M, Elizarni, SD Samah. 2015. The Effect of The Addition of Sorbitol and Glycerol Towards The Edible Film Characteristics of The Belitung taro starch and The Lime Leaves as Antimicrobial. *AIP Conference Proceedings*. 1699(1): 040011

[8] Lei Dai, C Qiu, L Xiong, Q Sun. 2015. Characterization of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. *Food Chemistry.* 174: 82-88

[9] Bonilla, J, L Atares, M Vargas, A Chiralt. 2013. Properties of wheat starch film-forming dispersions and films as affected by chitosan addition. *Journal of Food Engineering.*114: 303-312

[10] Santacruz, S, C Rivadeneira, M Castro. 2015. Edible films based on starch and chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment. *Food Hydrocolloids.* 49: 89-94

[11] Amaliya, RR dan WDR Putri. 2014. Karakterisasi edible film dari pati jagung dengan penambahan filtrate kunyit putih sebagai antibakteri. *Jurnal Pangan dan Agroindustri*. 2(3): 43-53

[12] Gontard, N., Duchez, C., Cuq, J. and Guilbert, S. 1996. Edible Composite Films of Wheat Gluten and Lipids, Water Vapour Permeability and Other Physical Properties. Intl. *J. Food Sci. Tech*. 30: 39-50

[13] Bierley, A.W., R.J, Heat dan M.J. Scott. 1988. Plastic Materials Properties and Applications. New York: Chapman and Hall Publishing.

SNK04-06
PENGARUH GLISEROL TERHADAP LAJU TRANSMISI UAP AIR, DENSITAS, DAN SIFAT KETAHANAN TERHADAP AIR EDIBLE FILM DARI PATI TALAS BELITUNG (*XANTHOSOMA SAGITIFOLIUM)*

GLYCEROL EFFECT OF WATER VAPOR TRANSMISSION RATE, DENSITY AND PROPERTIES OF WATER RESISTANCE ON EDIBLE FILM OF BELITUNG TARO STARCH (*XANTHOSOMA SAGITIFOLIUM*)

Merry Asria[1]* dan Elizarni[2]

Politeknik ATI Padang, Jl. Bungo Pasang Tabing, Padang, 25171

Email: Merryasria@gmail.com

ABSTRAK

Edible film merupakan plastik yang layak dimakan dan bersifat biodegradable. Penggunaan edible film untuk kemasan pangan merupakan salah satu solusi permasalahan lingkungan. Talas belitung (Xanthosomasagitifolium) yang keberadaannya cukup melimpah dapat digunakan untuk pembuatan edible film. Penambahan gliserol sebagai plasticizer dengan maksud untuk memperlemah kekakuan polimer juga memiliki pengaruh lain pada sifat-sifat edible film yang dihasilkan. Penelitian bertujuan untuk mengetahui besarnya pengaruh penambahan gliserol pada edible film terhadap sifat interaksi dengan air. Pada penelitian ini dilakukan sintesis edible film dari pati talas belitung dan gliserol dengan pengujianlaju transmisi uap air, densitas dan ketahanan terhadap air. Hasil penelitian menunjukkan penambahangliserol 2%memberikan nilai laju transmisi uap air terendah yaitu 0,8821. 10^{-8} g/s.m.Pa dan densitas 28,5 g/cm^3.Nilai ketahanan terhadap air semakin menurun dengan penambahan gliserol.

Kata kunci :Gliserol, ediblefilm, patitalas belitung

ABSTRACT

Edible films are plastic edible and biodegradable. Using of edible films isfor food packaging is one solution to environmental problems. The belitung taro (Xanthosomasagitifolium) whose existence is abundant can be used for the manufacture of edible film. The addition of glycerol as a plasticizer for the purpose of weakening the stiffness polymers also have other influences on the properties of the resulting edible film. The study aims to determine the effect of adding glycerol to the edible film to the nature of the interaction with water. In this research, synthesis edible film of belitung taro starch and glycerol by testing the water vapor transmission rate, density and resistance to water. The results showed the addition of glycerol 2% give the lowest water vapor transmission rate is 0.8821. 10^{-8}g/s.m.Pa and a density of 28.5 g/cm^3. Water resistance value decreased with the addition of glycerol.

Keywords: Glicerol, ediblefilm,belitungtarostarch

PENDAHULUAN

Edible film merupakan salah satu alternatif yang bisa dipilih dari pengemas yang ramah lingkungan (biodegradable). Secara umum edible film (plastik layak makan) didefinisikan sebagai lapisan tipis yang terbuat dari bahan-bahan yang layak dimakan, yang dapat diaplikasikan sebagai pelapis pelindung makanan ataupun diletakkan diatas atau diantara komponen-komponen bahan pangan (film) [1].

Pati talas Belitung dapat digunakan untuk pembuatan *edible film*. Talas belitung (*Xanthosomasagitifolium*) pemanfaatannya belum begitu banyak, harganya murah, berlimpah (*renewable)*, *biodegradable*, dan dapat dimakan (*edible).* Talas belitung (atau kimpul) merupakan sumber karbohidrat yang cukup tinggi yaitu 70 – 80%, dan mudah dicerna [2].

Gliserol sebagai *plasticizer* pada *edible film* dengan maksud meningkatkan elastisitas untuk memperlemah kekakuan dari polimer, sekaligus meningkatkan fleksibilitas dan ekstensibilitas polimer.Gliserol memiliki kemampuan mengurangi ikatan hidrogen internal pada ikatan intermolekuler dalam pati [3].

Pengemas yang dapat melindungi kandungan air dan kedap air merupakan pengemas yang baik. Artinya makanan di dalamnya tidak boleh menyerap air dari atmosfer dan juga tidak boleh berkurang kadar airnya [4]. Uji ketahanan terhadap air dilakukan untuk mengetahui terjadinya ikatan dalam polimer serta tingkatan atau keteraturan ikatan dalam polimer yang ditentukan melalui prosentase penambahan berat polimer setelah mengalami penggembungan. Selain itu, densitas suatu bahan juga berpengaruh terhadap sifat mekanik bahan tersebut, semakin rapat suatu bahan maka semakin meningkatkan sifat mekaniknya, sehingga film plastik yang dihasilkan mempunyai kekuatan tarik yang baik [5].

Tujuan dari penelitian ini yaitu mensintesis *edible film* untuk kemasan produk pangandengan bahan utamanya adalah pati talas belitung (*Xanthosomasagitifolium) dan* gliserol sebagai plasticizer. Dan karakterisasi *edible film* meliputi laju transmisi uap air (*water vapor transmission rate*) dan permeabilitas uap air (*water vapor permeability*), densitas, serta sifat ketahanan terhadap air.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian adalah pati talas belitung, gliserol (*food grade*) dan aquades.

Peralatan

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas, hot plate, oven, termometer, cetakan plat kaca ukuran 30 cm x 18 cm x 1 cm, neraca analitik, mikrometer sekrup.

Prosedur

Pembuatan Edible Film

Pati talas dan gliserol dilarutkan dengan aquades sampai volume total larutan 150 mL. Larutan dipanaskan sampai pada suhu 67° - 70° C. Pencetakan dilakukan dengan menuangkan larutan yang telah dipanaskan pada plat kaca dan dikeringkan pada suhu 60°C selama 5 jam dan didinginkan pada suhu kamar. *Edible film* siap dilakukan analisis. Variasi penambahan gliserol adalah 1%, 2%, 3% dan 4%.

Uji Laju Transmisi Uap Air(Modifikasi ASTM E 96-95)

Uji permeabilitas uap air dilakukan dengan cara mengukur laju transmisi uap air menggunakan metode *wet cup. Edible film* yang akan diuji dijadikan penutup cawan petri yang telah diisi akuades. Berat aquades yang hilang dilihat berdasarkan fungsi waktu sampai keadaan tunak dan laju transmisi uap air (WVTR) dihitung dari keadaan tunaknya. Lubang dibuat pada aluminium foil dengan luas lubang 10% luas permukaan aquades. Aquades dimasukkan ke dalam cawan petri sebanyak 20mL. Cawan ditimbang kemudian dimasukkanke dalam oven pada suhu 37 ± 0.5 °C. Cawan diambil dan ditimbang setiap 1 jam selama 5 jam. Nilai WVTR dan WVP dihitung berdasarkan persamaan berikut :

$$WVTR = \frac{\text{berat air yang hilang (g)}}{\text{waktu (s) x luas (m}^2\text{)}}$$

$$WVP = \frac{WVTR}{s \times (R_1 - R_2)} \times d$$

Keterangan:

WVTR = Laju transmisi uap air ($g\ s^{-1}m^{-2}$)

WVP = permeabilitas uap air ($g.s^{-1}m^{-1}Pa^{-1}$)

S = Tekanan udara jenuh pada suhu 37 °C (6266.134 Pa)

R1 = RH dalam cawan = 100%

R2 = RH pada suhu 37 °C = 81%

d = Ketebalan

Uji Densitas

Sampel dengan ukuran 2 cm x 2 cm ditimbang berat dan diukur tebalnya. Kemudian dihitung volume dan densitas dari sampel plastik tersebut.

Uji Ketahanan terhadap Air

Sampel uji dengan ukuran 2 cm x 2 cmditimbang (Wo), lalu sampel dimasukkan ke dalam wadah berisi aquades selama 10 detik. Sampel dikeluarkan dan ditimbang (W). Dilakukan hal yang sama hingga diperoleh berat akhir sampel yang konstan, dan dihitung presentase air yang diserap film plastik dengan persamaan berikut :

$$\text{Air yang diserap } \% = \frac{W - Wo}{Wo} \times 100\ \%$$

Keterangan :

Wo = berat sampel kering (g)

W = berat sampel setelah perendaman (g).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Edible film dari pati talas belitung dengan gliserol sebagai plasticizer (G1, G2, G3, dan G4) yang dihasilkan memiliki permukaan yang halus, jernih, transparan, homogen dan fleksibel. Pembentukan film didasari pada proses gelatinisasi yang terjadi sewaktu larutan dipanaskan pada suhu 65 – 70 ^{o}C. Gelatinisasi adalah proses saat granula pati akan membengkak pecah yang menyebar ke seluruh bagian sehingga membentuk dispersi koloid dalam air saat tepung dipanaskan [6]. Adanya perubahan warna pada larutan tepung terplatisasi gliserol dan larutan menjadi lebih kental menunjukkan terjadinya proses gelatinisasi. Penyusutan akibat lepasnya air pada proses pengeringan akan membentuk bioplastik yang stabil.

Komponen penyusun edible film yaitu pati talas Belitung dan gliserol sangat berpengaruh terhadap sifat mekanik film yang dihasilkan. Dari penelitian sebelumnya, edible film dari pati talas Belitung memiliki kekuatan tarik terbesar pada penambahan 2% gliserol (G2) yaitu 35,72MPa [7].

4. Laju Transmisi Uap Air

Pengaruh penambahan gliserol pada edible film terhadap laju transmisi uap air (WVTR) dan permeabilitas uap air (WVP) edible film ditunjukkan pada tabel 1.

Tabel 1. Nilai laju transmisi uap air (WVTR), permeabilitas uap air (WVP), dan densitas edible film pati talas belitung

Perlakuan	Gliserol (%)	WVTR ($g.s^{-1}.m^{-2}$)	WVP ($g.s^{-1}.m^{-1}.Pa^{-1}$)	Densitas (g/cm^3)
G1	1	0,0658	$0,9941.10^{-8}$	0,925
G2	2	0,0583	$0,8821.\ 10^{-8}$	1,042
G3	3	0,0849	$1,4256.\ 10^{-8}$	0,945
G4	4	0,0750	$1,2606.\ 10^{-8}$	0,964

Tabel 1 menunjukkan bahwa nilai laju transmisi uap air (WVTR) dan WVP cendrung naik dengan bertambahnya gliserol. Perlakuan G2 yaitu penambahan gliserol 2% memiliki nilai WVTR dan WVP yang terendah yaitu 0,0583 $g.s^{-1}.m^{-2}$ dan $0,8821.\ 10^{-8} g.s^{-1}.m^{-1}.Pa^{-1}$, yang mana nilai ini lebih rendah daripada beberapa penelitian sebelumnya [8-11]. Permeabilitasnya terhadap uap air harus serendah mungkin karena salah satu fungsi edible film adalah untuk menahan migrasi uap air[12].

Adanya gliserol sebagai plasticizer akan mengurangi gaya intermolekul antar partikel penyusun pati yang menyebabkan terbentuknya tekstur edible film yang mudah patah (getas). Penurunan interaksi intermolekul dan peningkatan mobilitas molekul akan memfasilitasi migrasi molekul uap air. Sifat hidrofilik yang dimiliki gliserol sebagai plasticizer cocok untuk bahan pembentuk film yang bersifat hidrofilik seperti pati. Gliserol dapat meningkatkan sorpsi molekulpolar seperti air [3].

Edible film akan menghambat jumlah uap air yang dikeluarkan dari produk ke lingkungan sehingga produk tersebut tidak cepat kering. *Edible film* juga dapat melindungi produk dari uap air yang masuk dari lingkungan sehingga pertambahan kelembapan dan kontaminasi yang dibawa melalui uap air dapat dikurangi [11].

5. Densitas

Hasil pengukuran densitas dapat dilihat pada Tabel 1.Nilai densitas *edible film* relatif semakin meningkat dengan penambahan gliserol. Densitas tertinggi diperoleh saat penambahan gliserol 2% (G2) yaitu 1,042 g/cm^3. Penambahan komposisi larutan yaitu pati talas belitung dan gliserol akan mempengaruhi ketebalan hasil akhir dari film plastik setelah pencetakan dan pengeringan di dalam oven, sehingga juga akan mempengaruhi besarnya

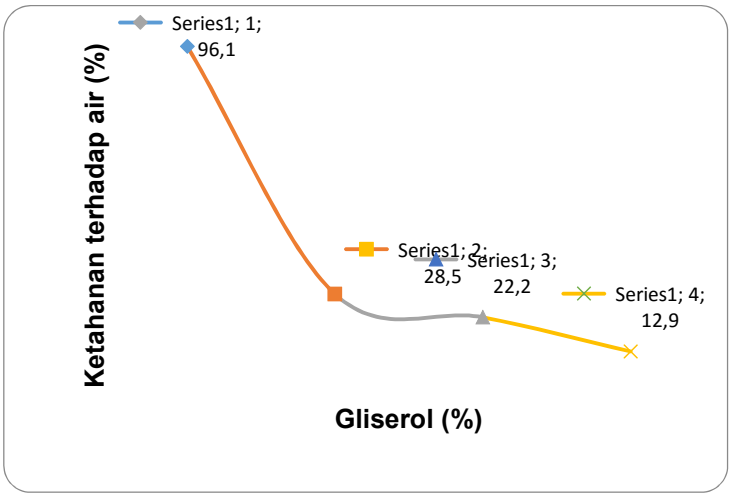
nilai densitas. Kerapatan suatu bahan juga berpengaruh terhadap sifat mekanik bahan tersebut, semakin rapat suatu bahan maka semakin meningkatkan sifat mekaniknya, sehingga film plastik yang dihasilkan mempunyai kekuatan tarik yang baik [5].

Pengukuran nilai densitas plastik sangat penting, karena densitas dapat menunjukkan struktur plastik secara umum. Aplikasi dari hal tersebut dapat dilihat pada kemampuan plastik dalam melindungi produk dari air,O_2 dan CO_2. Plastik dengan kerapatan yang rendah menandakan bahwa plastik tersebut memiliki struktur yang terbuka, artinya mudah atau dapat ditembusi fluida seperti air, oksigen atau CO_2 [13].

6. Ketahanan terhadap Air

Uji ketahanan air yaitu uji yang dilakukan untuk mengetahui seberapa besar daya serap bahan tersebut terhadap air yaitu persentase penggembungan film oleh adanya air. Pada film plastik diharapkan air yang terserap pada bahan sangat sedikit atau dengan kata lain daya serap bahan tersebut terhadap air harus rendah. Sifat ini dipengaruhi oleh komponen-komponen penyusun film plastik yaitu pati talas belitung dan gliserol. Pengaruh jumlah gliserol terhadap daya tahan edible film terhadap air dapat dilihat pada Gambar 1.

Pada Gambar 1 menunjukkan bahwa nilai ketahanan terhadap air menurun dengan naiknya jumlah gliserol pada edible film. Air yang terserap cukup tinggi pada G1 dan akan turun cukup rendah dengan naiknya jumlah gliserol. Nilai ketahanan terhadap air untuk G2 sebagai perlakuan terbaik yaitu 28,5%. Gliserol merupakan plasticizer yang bersifat hidrofilik sehingga memiliki kemampuan mengikat air [3, 8, 10].



Gambar 1. Nilai ketahanan terhadap air *edible film* pati talas belitung

KESIMPULAN

Perlakuan terbaik dari pembuatan edible film dari pati talas belitung adalah dengan penambahan gliserol 2% (G2). Dengan nilai WVTR 0,0583 $g.s^{-1}.m^{-2}$, WVP 0,8821. 10^{-8} $g.s^{-1}.m^{-1}.Pa^{-1}$, densitas 1,042 g/cm^3, dan ketahanan terhadap air 28,5%.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Pusdiklat Industri RI yang telah membiayai penelitian ini dengan Dana Bantuan Penelitian SPIRIT 2015. Serta Politeknik ATI Padang yang telah memberikan fasilitas untuk terlaksananya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Krochta,J.M., Baldwin,E.A. dan M.O.Nisperos-Carriedo. 1994. Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. Echonomic Publ.Co, Inc, USA.

[2] Sukaryo, Bakti J, Hargono. 2013. Pembuatan Bioetanol dari Pati Umbi Kimpul (XanthosomaSagittifolium). *Momentum*. 9 (2): 41 – 45

[3] Rodrigues, M., J., Ose's,K. Ziani dan J.I Mate. 2006. Combined effect of plasticizerand surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*. 39:840-846. doi: 10.1016/j. foodres. 2006. 04. 002.

[4] Winarno, F.G. 1992. Kimia Pangan dan Gizi. PT Gramedia Pustaka Utama. Jakarta

[5] Harnist, R dan Darni Y. 2011. Penentuan Kondisi Optimum Konsentrasi Plasticizer pada Sintesa Plastik Biodegradable Berbahan Dasar Pati Sorgum. Seminar Nasional Sains dan Teknologi II. Universitas Lampung

[6] Bourtoom, T., & Chinnan, M. S. 2008. Preparation and Properties of Rice Starch-Chitosan Blend Biodegradable Film. *LWT - Food Science and Technology*. 41: 1633-1641.

[7] Asria, M, Elizarni, SD Samah. 2015. The Effect of The Addition of Sorbitol and Glycerol Towards The Edible Film Characteristics of The Belitung taro starch and The Lime Leaves as Antimicrobial. *AIP Conference Proceedings*. 1699(1): 040011

[8] Lei Dai, C Qiu, L Xiong, Q Sun. 2015. Characterization of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. *Food Chemistry.* 174: 82-88

[9] Bonilla, J, L Atares, M Vargas, A Chiralt. 2013. Properties of wheat starch film-forming dispersions and films as affected by chitosan addition. *Journal of Food Engineering.*114: 303-312

[10] Santacruz, S, C Rivadeneira, M Castro. 2015. Edible films based on starch and chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment. *Food Hydrocolloids.* 49: 89-94

[11] Amaliya, RR dan WDR Putri. 2014. Karakterisasi edible film dari pati jagung dengan penambahan filtrate kunyit putih sebagai antibakteri. *Jurnal Pangan dan Agroindustri*. 2(3): 43-53

[12] Gontard, N., Duchez, C., Cuq, J. and Guilbert, S. 1996. Edible Composite Films of Wheat Gluten and Lipids, Water Vapour Permeability and Other Physical Properties. Intl. *J. Food Sci. Tech*. 30: 39-50

[13] Bierley, A.W., R.J, Heat dan M.J. Scott. 1988. Plastic Materials Properties and Applications. New York: Chapman and Hall Publishing

SNK04-07
PEMANFAATAN LIMBAH CAIR SAGU SEBAGABAHAN BAKU *NATA DE SAGO*

UTILIZATION OF SAGO LIQUID WASTE AS *NATA DE SAGO* RAW MATERIAL

Pauline Destinugrainy Kasi[1*], Eka Pratiwi Tenriwaru[2] dan L.G. Sridevi Anggriani[3]

Fakultas Sains Universitas Cokroaminoto Palopo, Jl. Lamaranginang Kota Palopo, Sulawesi Selatan 91913

Email: pauline@uncp.ac.id

ABSTRAK

Pengolahan tepung sagu secara tradisional atau semi-mekanis umumnya menghasilkan limbah cair yang berasal dari proses pencucian sagu dan langsung dibuang ke sungai, sehingga dapat menimbulkan pencemaran. Salah satu upaya pemanfaatan limbah cair sagu adalah dengan menjadikan limbah tersebut sebagai bahan baku pembuatan nata de sago. *Limbah cair sagu mengandung pati yang dapat digunakan dalam proses fermentasi bakteri* Acetobacter xylinum *untuk membentuk lapisan polisakarida ekstraseluler (nata). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi starter (8%, 12%, dan 16%) terhadap ketebalan dan berat* nata de sago *dari bahan baku limbah cair sagu. Penelitian ini menggunakan Rancangan Acak Lengkap dengan tiga kali ulangan dengan masa fermentasi 9 hari. Hasil penelitian menunjukkan bahwa* nata de sago *tidak terbentuk pada perlakuan dengan konsentrasi starter 8%, namun pada perlakuan dengan konsentrasi starter 12% dan 16% dapat membentuk lapisan* nata de sago. *Hasil terbaik diperoleh pada perlakuan dengan konsentrasi starter 16% (ketebalan* nata *0,7 cm dan berat* nata *362,6 gram).*

Kata Kunci: limbah cair sagu, nata de sago, *konsentrasi starter*

ABSTRACT

The traditional or semi-mechanical sago starch processing generally produce liquid waste coming from the sago washing process and directly discharged into the river, which can cause water pollution. An effort to utilize sago liquid waste is to use it as a raw material for making nata de sago. Liquid waste sago starch that can be used in the fermentation process of Acetobacter xylinum *bacteria to form an extracellular polysaccharides layer (nata). This study aims to determine the effect of starter concentration (8%, 12% and 16%) to the thickness and weight of nata de sago from sago liquid waste materials. This study uses a completely randomized design with three replications with fermentation period of 9 days. The results showed that nata de sago is not formed on treatment with starter concentration of 8%, but the treatment with starter concentration of 12% and 16% can be formed nata de sago layers. The best results obtained in the treatment with 16% concentration starter (thickness of nata was 0.7 cm and weights was 362.6 grams).*

Keywords : sago liquid waste, nata de sago, starter concentration

PENDAHULUAN

Tanaman sagu (*Metroxylon sagu* Rottb.) merupakan tanaman palma yang tumbuh di sekitar rawa dan lahan tergenang di daerah tropis. Sagu dapat menghasilkan pati hingga 15-25 ton pati/kering/hektar/tahun. Selain dijadikan sebagai salah satu sumber pangan utama di beberapa negara di dunia, pemanfaatan sagu dalam bidang industri antara lain untuk bioetanol, sirup dengan kadar fruktosa tinggi, plastik terurai-hayati dan bahan perekat [1].

Potensi sagu di Indonesia sangat besar. Sekitar 60% areal sagu dunia ada di Indonesia. Penyebaran tanaman sagu di Indonesia terutama di daerah Papua, Papua Barat, Maluku, Sulawesi dan Kepulauan Riau. Pengolahan tanaman sagu menjadi tepung sagu umumnya masih dilakukan secara tradisional atau semi-mekanis. Dalam proses pengolahan ini selain menghasilkan tepung sagu juga dihasilkan limbah cair dan padat. Limbah cair sagu diperoleh dari proses ekstraksi pati pada empulur sagu dengan menggunakan air. Melalui media air ini, pati sagu dipisahkan dari seratnya [2]. Limbah cair langsung dialirkan ke sungai sehingga dapat mengganggu aliran sungai dan menyebabkan pencemaran [3]. Pengolahan limbah cair sagu diharapkan dapat menjadi solusi untuk mengurangi dampak pencemaran lingkungan.

Salah satu pemanfaatan limbah cair sagu adalah dengan menggunakannya sebagai bahan baku dalam pembuatan *nata de sagu*. Limbah sagu ini masih mengandung pati yang dapat digunakan dalam proses fermentasi bakteri *Acetobacter xylinum* untuk membentuk lapisan polisakarida ekstraseluler (selulosa) yang disebut sebagai nata. Nata yang terbentuk bersifat padat, berwarna putih transparan dan bertekstur kenyal [4]. Penggunaan limbah cair untuk proses pembuatan nata juga telah dilakukan dengan menggunakan cairan buah misalnya cairan buah pepaya, aren, timun suri, dan jeruk [5],[6],[7],[8]. Selain itu nata juga dapat diproduksi dari limbah padat maupun cari yang berasal dari komoditi tertentu, misalnya kulit singkong menjadi *nata de cassava* [9], bonggol tebu untuk membuat *nata de cane* [10], limbah cair nanas untuk menghasilkan *nata de pina* [11], dan limbah cair tahu untuk menghasilkan *nata de soya* [12].

Dalam pembuatan nata dibutuhkan starter. Starter adalah populasi mikroba *Acetobacter xylinum* dalam jumlah dan kondisi fisiologis yang siap diinokulasi pada proses fermentasi. Mikroba pada media starter tumbuh dengan cepat dan fermentasi segera terjadi. Fermentasi terjadi pada media cair yang telah diinokulasi dengan starter. Konsentrasi starter merupakan salah satu faktor

penentu keberhasilan pembentukan nata. Jumlah starter terbaik pada pembuatan nata adalah 10 20% untuk menghasilkan ketebalan nata maksimal [13]. Penelitian ini merupakan penelitian pendahuluan yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi starter (8%, 12%, dan 16%) terhadap ketebalan dan berat *nata de sago* dari bahan baku limbah cair sagu.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah cair sagu yang diperoleh dari industri pengolahan sagu lokal, starter cair *Acetobacter xylinum*, asam cuka, amonium sulfat, gula pasir, akuades, kertas indikator pH universal (Merck), alkohol 7% dan kertas koran.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: jeriken plastik untuk menampung limbah cair sagu, gelas ukur, timbangan analitik, spatula, batang pengaduk, saringan, gelas beker, panci stainless, pipet tetes, nampan plastik, dan penggaris.

Prosedur

Penelitian ini menggunakan Rancangan Acak Lengkap dengan dengan konsentrasi starter sebagai variabel bebas yang terdiri atas 3 perlakuan (8%, 12% dan 16%), dan ketebalan serta berat nata sebagai variabel terikat. Untuk masing-masing perlakuan dilakukan 3 kali ulangan, dengan lama waktu fermentasi adalah 9 hari.

Pengambilan sampel

Limbah cair sagu diambil di lokasi pengolahan sagu lokal di Desa Bosso, Kecamatan Walenrang Utara, Kabupaten Luwu. Sampel limbah cair yag diambil adalah air cucian sagu pertama dan dimasukkan ke dalam jeriken plastik. Limbah cair sagu dibawa ke laboratorium, dan disimpan semalam untuk mengendapkan pati sagu. Selanjutnya limbah cair disaring untuk memisahkan dari kotoran dan digunakan sebagai bahan baku pembuatan *nata de sago*.

Sterilisasi alat

Alat yang digunakan seperti nampan plastik dicuci bersih dan dikeringkan. Setelah itu nampan disemprot dengan alkohol 70%, lalu ditutup dengan kertas

koran dan diikat dengan karet. Kertas koran yang digunakan terlebih dahulu dipanaskan dengan cara dijemur dibawah terik matahari selama 2 jam.

Pembuatan nata de sago

Sebanyak 4,5 liter limbah cair sagu yang telah disaring dimasak di dalam panci stainless. Selama proses ini berlangsung dimasukkan juga 450 gram gula pasir dan 22,5 gram ammonium zulfat, diaduk sampai larut dan mendidih. Setelah mendidih, media substrat sagu didinginkan, setelah itu ditambahkan asam cuka sedikit demi sedikit dengan menggunakan pipet tetes, hingga pH mencapai 3-4. Penambahan asam cuka dilakukan setelah media substrat mendingin untuk menghindari penguapan asam secara berlebihan. Selanjutnya sebanya 500 media substrat sagu dituang pada nampan plastik, kemudian ditambahkan starter sesuai konsentrasi perlakuan. Untuk perlakuan konsentrasi 8% digunakan 40 mL starter/nampan, konsentrasi 12% digunakan 60 mL starter/nampan, dan konsentrasi 16% digunakan 80 mL starter/nampan. Setelah penambahan starter dilakukan, nampan segera ditutup kembali dengan kertas koran.

Proses Fermentasi

Fermentasi dilakukan selama 9 hari, pada suhu kamar di permukaan yang rata. Keberhasilan proses fermentasi ditandai dengan adanya lapisan tipis berwarna putih pada permukaan media substrat.

Pengambilan Data

Setelah 9 hari dilakukan pemanenan lapisan atau lembaran nata. Nata dicuci dengan air bersih, kemudian dilakukan pengukuran ketebalan dan penimbangan berat sesuai dengan masing-masing perlakuan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengolahan limbah cair sagu menjadi *nata de sago* dilakukan dengan menggunakan starter berupa bakteri *Acetobacter xylinum* pada berbagai konsentrasi. Limbah cair sagu masih mengandung pati terlarut. Pemanasan yang tinggi disertai kondisi asam dapat menghidrolisis pati menjadi senyawa yang digunakan oleh *Acetobacter xylinum* sebagai substrat untuk menghasilkan selulosa ekstraseluler atau *nata de sago*. Melalui proses fermentasi selama 9 hari diperoleh lembaran *nata de sago* yang berwarna putih keruh, transparan, bertekstur kenyal menyerupai gel dan terapung pada permukaaan media substrat (Gambar 1). *Nata de sago* yang terbentuk merupakan selulosa ekstraseluler yang

dihasilkan oleh *Acetobacter xylinum* melalui proses konversi senyawa gula dan karbon yang terdapat di dalam substrat.

Gambar 1. Lembaran *nata de sago* yang diolah dari limbah cair sagu.

Tidak semua perlakuan yang dilakukan dapat menghasilkan *nata de sago*. Dari tiga perlakuan konsentrasi starter yang digunakan, pada konsentrasi starter 8% (P1) tidak terbentuk lembaran *nata de sago*, namun media substrat lebih keruh dibandingkan sebelum dilakukan fermentasi. Sementara pada perlakuan konsentrasi starter 12% (P2) diperoleh lembaran *nata de sago* hanya pada 1 ulangan, dan konsentrasi starter 16% (P3) diperoleh lembara *nata de sago* pada 2 ulangan. Hal ini menunjukkan bahwa dengan menggunakan konsentrasi starter 8% dengan lama waktu fermentasi 9 hari belum mampu membentuk lapisan selulosa ekstraseluler pada media substrat limbah cair sagu. Beberapa penelitian pembuatan nata dari berbagai bahan baku membutuhkan konsentrasi starter yang berbeda. Budiarti [14] menyatakan bahwa pada pembuatan *nata de soya* berbahan baku limbah tahu konsentrasi starter sebesar 5 % dapat membentuk lapisan tipis nata, namun asil optimum diperoleh pada penggunaan starter dengan konsentrasi 15%. Sementara Harlis *et al.* [15] membutuhkan starter dengan konsentrasi sebesar 20-50% dalam pembuatan *nata de banana skin*. Dalam penelitian ini, hasil terbaik diperoleh pada perlakuan konsentrasi 16%. Lembaran *nata de sago* yang didapatkan dari proses fermentasi selanjutnya diukur berat dan ketebalannya. Adapun data ketebalan (cm) dan berat (gram) *nata de sago* yang dihasilkan ditampilkan dalam Tabel 1 dan Tabel 2.

Tabel 1. Ketebalan *nata de sago* (cm) pada berbagai konsentrasi starter

Konsentrasi Starter	Ulangan			Jumlah	Rata-rata
	1	2	3		
P1 8%	0	0	0	0	0
P2 12%	0	0	0,8	0,8	0,26
P3 16%	0	1	1,1	2,1	0,7

Jumlah	2,9

Ket : hasil uji Anova α = 0,05 tidak menunjukkan beda nyata

Tabel 2. Berat *nata de sago* (gram) pada berbagai konsentrasi starter

Konsentrasi Starter	Ulangan			Jumlah	Rata-rata
	1	2	3		
P1 8%	0	0	0	0	0
P2 12%	0	0	364	364	121,3
P3 16%	0	522	566	1088	362,6
Jumlah				1452	

Ket : hasil uji Anova α = 0,05 tidak menunjukkan beda nyata

Hasil uji Anova (α = 0,05) menunjukkan tidak ada beda nyata pada ketiga perlakuan untuk berat dan ketebalan *nata de sago*. Meskipun demikian, pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa ketebalan *nata de sago* yang dihasilkan berbanding lurus dengan konsentrasi starter yang digunakan. Semakin tinggi konsentrasi starter maka ketebalan nata semakin meningkat. Demikian pula halnya dengan berat *nata de sago* (Tabel 2). Rata-rata ketebalan *nata de sago* pada P2 adalah 0,26 cm dengan rata-rata berat *nata de sago* adalah 121,3 gram, sedangkan ketebalan rata-rata *nata de sago* pada P3 adalah 0,7 cm dengan berat rata-rata 362,6 gram.

Peningkatan berat dan ketebalan *nata de sago* menunjukkan aktivitas *Acetobacter xylinum* dalam menghasilkan selulosa ekstraseluler. Semakin banyak jumlah starter yang diberikan maka nata yang dihasilkan semakin berat dan tebal. Semakin banyak populasi bakteri *Acetobacter xylinum* yang terdapat di dalam starter akan menghasilkan selulosa yang lebih rapat dan banyak. Monomer-monomer selulosa hasil sekresi *Acetobacter xylinum* saling berikatan satu dengan yang lainnyamembentuk lapisan yang terus menebal seiring dengan proses metabolisme dari *Acetobacter* xylinum. Selain itu, peningkatan berat *nata de sago* berhubungan dengan kadar air yang terkandung di dalam nata. Pada proses fermentasi air nira aren menjadi *nata de arenga,* selain membentuk selulosa ekstraseluler, *Actobacter xylinum* juga melakukan proses oksidasi lanjutan dengan mengoksidasi asam asetat menjadi karbondioksida dan air [6]. Semakin banyak populasi *Acetobacter xylinum* yang ditambahkan pada medium substrat limbah cair sagu maka nata yang dihasilkan juga mengalami peningkatan kadar air.

Teknologi pengolahan limbah dengan menggunakan bakteri, atau yang dikenal dengan bioremediasi, menjadi salah satu solusi pengolahan limbah yang ramah lingkungan dan lebih murah dibandingkan dengan aplikasi kimia dan fisik. Pemanfaatan limbah cair sagu menjadi *nata de sago* merupakan salah satu

terobosan baru dalam pengolahan limbah industri. Selain untuk dikonsumsi, nata juga dapat dimanfaatkan untuk membuat bioselulosa sebagai bahan pembuatan *edible* biofilm dan plastik *biodegradable*. *Edible* biofilm dapat digunakan sebagai kemasan primer dan sekunder yang dapat dimakan, non toksik, dan ramah lingkungan, seperti biofilm dari *nata de pina* [16]. Sementara plastik *biodegradable* dari *nata de soya* dengan penambahan plasticizer asam oleat juga telah berhasil dilakukan [17]. Untuk itu penelitian lanjutan mengenai optimasi produksi *nata de sago* masih perlu dilakukan.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat ditarik kesimpulan bahwa *nata de sago* tidak terbentuk pada perlakuan dengan konsentrasi starter 8%, namun pada perlakuan dengan konsentrasi starter 12% dan 16% dapat membentuk lapisan *nata de sago.* Hasil terbaik diperoleh pada perlakuan dengan konsentrasi starter 16% dengan rata-rata ketebalan nata 0,7 cm dan rata-rata berat nata 362,6 gram.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Flach, M. 1997. *Sago palm (*Metroxylon sagu *Rottb.) : Promoting The Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops 13*. Rome, International Plant Genetic Resources Institute.

[2] Haryanto, B. dan E. Siswari. 2004. Pengaruh usaha pengolahan sagu skala kecil terhadap baku mutu air anak sungai (Studi kasus industri pengolahan sagu di Kelurahan Cibuluh Kota Bogor). *J. Tek. Ling. P3TLBPPT* 5(3) :221-226

[3] Zaimah, F dan E. Prihastanti. 2012. Uji Penggunaan Kompos Limbah Sagu terhadap Pertumbuhan Tanaman Strawberry (*Fragaria vesca* L.) di Desa Plajan, Kab. Jepara. *Buletin Anatomi dan Fisiologi* Vol XX (1) : 18-28

[4] Hamad, A., N.A. Handayani dan E. Puspawiningtyasi. 2014. Pengaruh umur starter *Acetobacter xylinum* terhadap produksi *nata de coco*. *Techno* Vol. 15(1) : 37-49.

[5] Afreen, S.S. and B. Lokeshappa. 2014. Production of bacterial cellulose from *Acetobacter xylinum* ung fruits wastes as substrate. *The International Journal of Science & Technoledge* Vol 2 (8) : 57-64.

[6] Siregar, E.S. 2009. *Pengaruh Media Starter Antara Air Kelapa dan Nira Aren Terhadap Kualitas Nata de Arenga.* Skripsi. Departemen Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Sumatera Utara. Medan.

[7] Herawaty, N. dan M.A. Moulina. 2015. Kajian variasi konsentrasi sukrosa terhadap karakteristik nata timun suri (*Cucumis sativus* L.). *Agritepa* Vol.II No.1 : 89-104.

[8] Ratnawati, D. 2007. Kajian Variasi Kadar Glukosa dan Derajat Keasaman (pH) pada Pembuatan Nata De Citrus dari Jeruk Asam (*Citrus lemon* L.). *Jurnal Gradien* Vol 3 (2) : 257-261.

[9] Setyaningtyas, N., A. Kusrijadi dan A. Suryatna. 2014. Pembuatan *nata de cassava* dari kulit singkong menggunakan sumber nitrogen ekstrak tauge dan kacang hijau. *Jurnal Sains dan Teknologi Kimia* Vol 5 (2) : 124-131.

[10] Arifiani, N., T.A. Sani dan A.S. Utami. 2015. Peningkatan Kualitas *Nata De Cane* dari Limbah Nira Tebu Metode *Budchips* dengan Penambahan Ekstrak Tauge Sebagai Sumber Nitrogen. *Bioteknologi* 12 (2) : 29-33.

[11] Sutanto, A. 2012. Pineapple Liquid Waste As Nata de Pina Raw Material. *Makara Teknologi* Vol 16 (1) : 63-67.

[12] Sutiyani, S., Wignyanto dan Sukardi. 2003. Pemanfaatan Limbah Cair (*Whey*) Industri Tahu Menjadi *Nata de Soya* dan Kecap Berdasarkan Perbandingan Nilai Ekonomi Produksi. *Jurnal Teknologi Pertanian* Vol 4 (1): 70 – 83.

[13] Al-Awwaly, K., A. Puspadewi dan L.E. Radiati. 2011. Pengaruh penggunaan persentase starter dan lama inkubasi yang berbeda terhadap tekstur, kadar lemak, dan organoleptik *nata de milko*. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Hasil Ternak* Vol. 6 (2) : 26-35.

[14] Budiarti, R.S. 2008. Pengaruh konsentrasi starter *Acetobacter xylinum* terhadap ketebalan dan rendemen selulosa *nata de soya*. *Biospesies* Vol 1(1) : 19-24.

[15] Harlis, P. Murni dan Muswita. 2015. Pemanfaatan *Acetobacter xylinum* terhadap peningkatan kualitas *nata de banana skin*. *Biospesies* Vol 8(1) : 29-33.

[16] Iskandar, M. Zaki, S. Mulyati., U. Fathanah, I. Sari dan Juchairawati. 2010. Pembuatan film selulosa dari *nata de pina*. *Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan* Vol 7(3) : 105-111.

[17] Maryati, M., Iryani dan F. Amelia. 2014. Karakterisasi plastic biodegradable nata de soya menggunakan plasticizer asam oleat. *Jurnal Sainstek* Vol VI (1) : 65-70.

SNK04-08
STUDI PENDAHULUAN INHIBITOR BIOKOROSI RAMAH LINGKUNGAN DARI EKSTRAK RUMPUT LAUT TROPIS *Gracilaria verrucosa* PADA BAJA KARBON DALAM MEDIUM KULTUR BAKTERI PENGOKSIDASI BESI

PRELIMINARY STUDY OF ECO-FRIENDLY GREEN BIOCORROSION INHIBITOR FROM TROPICAL SEAWEED EXTRACTS *Gracilaria verrucosa* FOR MILD STEEL IN CULTURE MEDIUM OF IRON OXIDIZING BACTERIA

Dimas Frananta Simatupang[1*], Fida Madayanti Warganegara[1], Bunbun Bundjali[2]

[1]Kelompok Keahlian Biokimia, Jurusan Kimia, FMIPA, Institut Teknologi Bandung
[2]Kelompok Keahlian Kimia Anorganik dan Fisik, Jurusan Kimia, FMIPA, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha No. 10 Bandung 40132, Indonesia

email: dimasf_chem@students.itb.ac.id

ABSTRAK

Rumput laut tropis Indonesia memiliki potensi dan kualitas yang tinggi untuk dikembangkan. Kandungan metabolit primer rumput laut banyak dimanfaatkan sebagai bahan pangan dan metabolit sekundernya dimanfaatkan sebagai anti-mikroba, anti-virus, anti-kanker, dan induksi apoptosis. Untuk mengoptimalkan potensinya maka pemanfaatan rumput laut sebagai inhibitor biokorosi ramah lingkungan menjadi alternatif yang perlu dikembangkan. Oleh karena itu, penelitian ini mempelajari kemampuan bioaktivitas ekstrak rumput laut tropis Gracilaria verrucosa dalam menginhibisi biokorosi pada baja karbon. Ekstrak kasar Gracilaria verrucosa diperoleh dari hasil ekstraksi dengan metode Folch (kloroform:metanol:buffer fosfat, 2:1:0,8 (v/v)). Ekstrak kasar fasa metanol-air dan kloroform yang dihasilkan masing - masing adalah 34,38% dan 0,93% (b/b). Ekstrak kasar yang memiliki aktivitas inhibisi biokorosi paling besar adalah fasa metanol-air melalui uji kualitatif secara visualisasi dengan menggunakan paku komersial dalam media padat bakteri Thiobacillus ferrooxidans selama masa inkubasi 3 hari. Selanjutnya ekstrak kasar fasa metanol-air dipisahkan lebih lanjut menggunakan kromatografi kolom dengan silika G-60 7733 dan gradien eluen bertahap heksana:aseton (8:2, 5:5, 2:8 (v/v)) dan metanol. Pemisahan menghasilkan 6 fraksi yang telah dianalisis dengan spektroskopi UV. Uji kuantitatif kemampuan inhibisi biokorosi menggunakan metode weight loss lempeng baja karbon pada media cair bakteri dengan menambahkan 0,5% (v/v) dari keenam fraksi dan dikocok pada suhu ruang dengan kecepatan 150 rpm selama 96 jam. Hasil uji kuantitatif menunjukkan bahwa terdapat 2 fraksi aktif yaitu fraksi B dan F yang masing – masing memiliki laju korosi terkecil (24,60 ± 1,70 mpy dan 20.93 ± 0.18 mpy) dan daya efisiensi inhibisi terbesar (46.57% dan 54,53%) sebagai agen inhibitor biokorosi ramah lingkungan.

Kata Kunci: rumput laut, biokorosi, baja karbon

ABSTRACT

Indonesia's tropical seaweed have high potential and quality to be developed. Primary metabolites of seaweed commonly used as food materials and its secondary metabolites used as antimicrobial, antivirus, anticancer, and apoptosis induction. To optimize its potential then utilization of seaweed as eco-friendly green biocorrosion inhibitor is an alternative to be developed. Therefore this study investigates the bioactivity of tropical

seaweed Gracilaria verrucosa to inhibit biocorrosion for mild steel. Crude extract of Gracilaria verrucosa was obtained from extraction result by Folch method (chloroform:methanol:phosphate buffer, 2:1:0.8 (v/v)). Crude extract of methanol-aqueous and chloroform phase was produced respectively 33.38% and 0.93% (w/w). Crude extract which has the biggest activity to inhibit biocorrosion was methanol-aqueous phase through visualization qualitative test using commercial nail in bacteria solid media Thiobacillus ferrooxidans during 3 days. Then crude extract of methanol-aqueous phase was further separated by using column chromatography with silica G-60 7733 and a stepwise elution hexane:acetone (8:2, 5:5, 2:8 (v/v)) and methanol. The separation produced 6 fractions which have been analyzed by UV Spectroscopy. Quantitative test on biocorrosion inhibition ability with weight loss method of mild steel in bacteria liquid media by adding 0.5% (v/v) from six fractions and shaked in room temperature with velocity 150 rpm during 96 hours. Result of quantitative test revealed that 2 active fractions namely fraction B and F which respectively have the lowest corrosion rate (24.60 ± 1.70 mpy and 20.93 ± 0.18 mpy) and the highest of inhibition efficiency (46.57% and 54.53%) as the eco-friendly green biocorrosion inhibitor agent.

Keywords: seaweed, biocorrosion, mild steel

PENDAHULUAN

Makroalga atau lebih dikenal dengan sebutan rumput laut merupakan salah satu sumber daya hayati yang sangat melimpah di perairan Indonesia. Keanekaragaman rumput laut di Indonesia merupakan yang terbesar dibandingkan dengan Negara lain[1]. Rumput laut sudah sejak lama dikenal sebagai bahan makanan tambahan, sayuran dan obat tradisional[2]. Rumput laut memiliki kandungan metabolit primer dan sekunder. Kandungan metabolit primer seperti vitamin, mineral, serat, alginat, karaginan dan agar banyak dimanfaatkan sebagai bahan kosmetik untuk pemeliharaan kulit. Selain kandungan primernya yang bernilai ekonomis, kandungan metabolit sekunder dari rumput laut berpotensi sebagai produser metabolit bioaktif yang beragam dengan aktivitas yang sangat luas sebagai antibakteri, antivirus, antijamur dan sitotastik[3]. Kandungan bioaktif ini juga memiliki aktivitas inhibisi korosi dan biokorosi pada baja karbon. Hasil penelitian Afifah (2012) menunjukkan bahwa ekstrak kasar rumput laut *Sargassum sp* dan *Gracilaria sp* mampu menghambat biokorosi pada baja karbon yang disebabkan oleh aktivitas bakteri pengoksidasi besi. Penelitian terbaru menunjukkan bahwa ekstrak kasar rumput laut komersial mampu menginhibisi korosi dalam media air laut sampai 93%[4].

Pemanfaatan makroalga dewasa ini telah dikembangkan secara luas dalam berbagai bidang industri[2] dan juga dimanfaatkan secara luas dalam bidang bioteknologi maupun mikrobiologi[5]. Untuk pengembangan selanjutnya dimanfaatkan sebagai upaya mengurangi dampak negatif dari lingkungan terhadap bahan-bahan industri. Salah satu contoh dampak negatif dari lingkungan

adalah terjadinya korosi atau perkaratan. Permasalahan korosi ada di setiap industri yang banyak menggunakan logam dan bisa membuat dampak-dampak yang merugikan baik dari segi biaya, sumber daya alam dan juga sumber daya manusia[6].

Tingginya potensi dan kualitas yang dimiliki oleh makroalga laut di Indonesia serta produk turunan yang dihasilkannya menjadi faktor spesifik yang diminati oleh banyak kalangan di berbagai belahan dunia. Budidaya dan industrialisasi makroalga laut perlu juga dikembangkan secara bertahap sehingga bisa dijadikan sebagai devisa negara dalam bidang sumber daya alam hayati yang ramah lingkungan. Namun penelitian dan pengembangan ekstrak makroalga laut Indonesia masih sangat terbatas. Dengan demikian diperlukan penelitian lebih lanjut dalam optimalisasi pengembangan pengolahan makroalga laut sebagai agen penghambat dalam proses biokorosi yang mampu mengurangi dampak merugikan bagi industri.

METODE PENELITIAN

Ekstraksi Makroalga Laut Tropis Gracilaria verrucosa

Pengambilan sampel makroalga *Gracilaria verrucosa* dilakukan di Pantai Sayang Heulang, Kecamatan Pamengpeuk, Kabupaten Garut, Jawa Barat. Selanjutnya proses ekstraksi dilakukan berdasarkan metode Folch[7] dengan modifikasi menggunakan pelarut utama yaitu kloroform p.a, methanol p.a dan buffer fosfat 0,05 M pH 7,6. Sample makroalga dimulai dengan menghaluskan rumput laut dengan blender. Kemudian merendam sampel halus rumput laut kering selama satu jam pada suhu 37 ^{o}C dengan campuran pelarut kloroform p.a, metanol p.a dan buffer fosfat pada perbandingan sampel dan pelarut adalah 1:10. Lalu diekstraksi dengan sentrifugasi dengan kecepatan 2060 x*g* selama 15 menit pada perbandingan campuran pelarut 2:1:0,8 (v/v). Lalu hasil ekstraksi menghasilkan supernatan dan pelet yang disaring dengan kertas saring. Kemudian disentrifugasi kembali pelet yang telah disaring dengan campuran pelarut utama pada perbandingan 1:1:0,8 (v/v). Jadi perbandingan sampel dengan pelarut adalah 1:6. Pola sentrifugasi dibuat sama yaitu dengan kecepatan 2060 x*g* dalam waktu 15 menit. Lalu dilakukan pemisahan kembali supernatan dan pelet. Langkah reekstraksi ini dilakukan sebanyak 3 kali. Supernatant yang telah terkumpul selanjutnya dibilas dengan air mili-Q pada perbandingan 9:2 (v/v). Lalu disentrifugasi kembali dan hasilnya dipisahkan sehingga menghasilkan ekstrak kasar pada fasa kloroform dan metanol. Pemisahan ekstrak kasar dari pelarut kloroform dan metanol dengan *rotatory evaporator*.

Uji Kualitatif Ekstrak Gracilaria verrucosa

Uji kualitatif hasil ekstrak makroalga *Gracilaria verrucosa* dilakukan pada media padat dalam cawan petri. Ekstrak makroalga sebanyak 10 µL dari masing-masing fase dimasukkan ke dalam media padat. Begitu juga dengan pelarut metanol dan kloroform sebanyak 10 µL dimasukkan ke dalam media padat sebagai kontrol. Selanjutnya bakteri *Thiobacillus ferrooxidans* disebarkan ke dalam media padat sebanyak 100 µL dan dilakukan pengamatan terhadap banyaknya korosi yang terdapat pada paku besi. Fraksi yang paling mempengaruhi inhibisi biokorosi pada paku dipilih untuk pengujian lebih lanjut dan disimpan pada suhu -20 ^{o}C.

Pemisahan Ekstrak Kasar

Pemisahan dilakukan pada ektrak kasar yang memberikan hasil positif terhadap uji kualitatif inhibisi biokorosi. Pemisahan ekstrak kasar ini menggunakan metode kromatografi kolom yang memiliki diameter 1,2 cm dan tinggi kolom 11 cm. Kolom diisi menggunakan silika gel G70-7733 dan dilakukan elusi bertahap menggunakan heksana p.a dan aseton p.a dengan perbandingan 8:2, 5:5 dan 2:8 (v/v) serta metanol p.a[8]. Ekstrak kasar positif ini dilarutkan dengan 0,5 mL eluen pertama sebelum dimasukkan kedalam kolom. Pada proses pemisahan, laju alir diatur sebanyak 8 – 10 tetes per detik. Fraksi ditampung setiap 1,5 mL dalam tabung mikro. Fraksi ini selanjutnya diamati spektrumnya dengan spektrometer UV-Vis pada panjang gelombang 190 – 400 nm dan dikelompokkan berdasarkan pola spektrum yang dihasilkan.

Uji Kuantitatif Ekstrak Gracilaria verrucosa

Pengujian secara kuantitatif ekstrak rumput laut *Gracilaria verrucosa* dalam penentuan laju korosi dilakukan dengan metode selisih pengurangan berat sampel (*weight loss*). Fraksi yang telah dikelompokkan kemudian diuji daya inhibisinya terhadap pengurangan berat lempeng baja karbon. Uji kuantitatif dilakukan dalam media cair yang telah berisi kultur cair bakteri 1% (v/v) dan fraksi-fraksi hasil pemisahan 0,5% (v/v) dengan lempeng baja karbon (*coupon)* yang memiliki total luas permukaan kontak 7,2304 cm^2. Metode pengurangan berat sampel (*weight loss)* digunakan untuk menentukan laju korosi dan daya inhibisi fraksi ekstrak makroalga terhadap biokorosi pada lempeng baja karbon.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Ekstraksi Gracilaria verrucosa

Makroalga laut tropis yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Gracilaria verrucosa* yang diambil pada bulan April tahun 2015 dengan kondisi lingkungan pada pH air laut berkisar 6,8 - 7,1, suhu air laut berkisar antara 25 - 28 ^{o}C dan saat

surut. Titik koordinat pengambilan makroalga ini berada pada 7º 40' 2" LS dan 107º 41' 19" BT.

Gambar 1. Morfologi *G. verrucosa.*

Hasil ekstraksi makroalga laut *G. verrucosa* ditunjukkan pada **Tabel 1**. Berdasarkan data pada tabel tersebut dapat diketahui bahwa *G. verrucosa* menghasilkan *yield* ekstrak kasar fasa metanol-air yang lebih banyak daripada ekstrak kasar fasa kloroform.

Tabel 1. Hasil ekstraksi *G. verrucosa.*

Ekstrak kasar fasa	Jumlah massa kering (g)	Jumlah massa (g)	*Yield* % (b/b)
Metanol	27,86	9,58	34,38
Kloroform		0,26	0,92

Kemampuan Inhibisi Biokorosi Ekstrak Kasar G. verrucosa

Hasil uji kuantitatif dapat dilihat pada **Gambar 2**. Hasil visualisasi pada gambar menunjukkan bahwa kelima paku komersial pada media padat bakteri telah berkarat dengan intensitas perkaratan yang berbeda-beda. Paku yang mengalami perkaratan yang lebih banyak terjadi pada paku yang diinkubasi pada media padat dengan penambahan ekstrak kasar fasa kloroform dan pelarut kloroform sedangkan paku yang mengalami perkaratan yang cenderung lebih sedikit terjadi pada paku yang diinkubasi pada media padat dengan penambahan ekstrak kasar fasa metanol-air dan pelarut metanol.

(a) (b) (c) (d) (e)

Gambar 2. Pengamatan visualisasi hasil uji kuantitatif kemampuan daya inhibisi biokorosi dengan inhibitor (a) ekstrak kasar fase metanol-air, (b) ekstrak kasar fase kloroform, (c) metanol p.a, (d) kloroform p.a dan (e) tanpa inhibitor.

Paku yang diinkubasi pada media padat tanpa adanya penambahan inhibitor menunjukkan hasil perkaratan yang mirip dengan perkaratan paku pada media padat dengan penambahan ekstrak kasar fasa kloroform. Hal ini menunjukkan bahwa kemampuan daya inhibisi biokorosi yang dimiliki oleh inhibitor ekstrak kasar fasa metanol-air lebih baik daripada kemampuan daya inhibisi biokorosi oleh inhibitor ekstrak kasar fasa kloroform.

Pemisahan Ekstrak Kasar Fasa Metanol-Air

Ekstrak kasar fasa metanol-air merupakan ekstrak yang menunjukkan hasil yang paling baik dengan daya inhibisi biokorosi yang tinggi pada uji kualitatif secara visualisasi. Selanjutnya ekstrak kasar fasa metanol-air dilakukan pemisahan dengan metode kromatografi kolom.

Fraksi-fraksi yang telah ditampung pada proses pemisahan selanjutnya diamati spektrumnya dengan spektrometer UV-Vis (*Biochrom*) pada rentang panjang gelombang 190-400 nm. Spektrum UV dari tiap fraksi dikelompokkan berdasarkan kemiripan dan pola spektrum sehingga menghasilkan 6 fraksi untuk hasil pemisahan ekstrak kasar fasa metanol-air dari *G. verrucosa.* Keenam fraksi tersebut selanjutkan diuapkan dari pelarutnya dan dipekatkan dengan gas nitrogen. Sebelum pengujian aktivitas dari keenam fraksi ini yang merupakan agen bio-inhibitor dalam proses biokorosi, terlebih dahulu diencerkan dengan metanol p.a sampai konsentrasi 10% (v/v). Keenam fraksi ini diberi label sebagai fraksi A, B, C, D, E, dan F kemudian disimpan dalam lemari pendingin pada suhu -20 ^{o}C untuk dipergunakan pada tahap berikutnya.

Uji Kuantitatif Fraksi Hasil Kromatografi Kolom

Keenam fraksi hasil kromatografi kolom digunakan sebagai kandidat inhibitor baru dalam proses biokorosi melalui uji kuantitatif dengan metode *weight loss*. Metode *weight loss* merupakan suatu metode dimana berat material sebelum dilakukan perendaman pada larutan pengkorosi ditimbang (W_0) dan berat akhir setelah perendaman ditimbang (W_A). Dari selisih berat tersebut dapat diketahui berat yang hilang dan laju korosinya[9]. Untuk menggunakan metode *weight loss* ini diperlukan adanya media uji korosi dan lempeng baja karbon (*coupon*) sebagai komponen penting.

Pengujian metode *weight loss* pada penelitian ini merujuk pada panduan *American Standard and Testing Material* (ASTM) G01. Lempeng baja karbon yang digunakan terlebih dahulu dibersihkan dari pengotor dengan ampelas dan

ditimbang dengan neraca analitis elektronik. Lempeng baja karbon diimersi dalam 20 mL media cair bakteri dengan dan tanpa mengandung inhibitor dari fraksi-fraksi yang telah diperoleh sebanyak 0,5% (v/v) selama 96 jam dan kemudian dikocok dengan *shaker* suhu ruang pada kecepatan 150 rpm. Setelah selesai perlakuan, lempeng baja karbon kemudian dikeluarkan dari media uji dan dibersihkan dengan ampelas, dicuci dengan aquades, dikeringkan dan ditimbang kembali.

Setelah diketahui selisih berat lempeng baja karbon pada proses biokorosi dengan metode *weight loss*, maka laju korosi dapat ditentukan dengan **Persamaan 1.**

$$CR = \frac{\lambda.\Delta W}{D.A.T}(mpy) \qquad \textbf{(1)}$$

dengan

CR : laju korosi (mpy)
λ : konstanta korosi
ΔW : selisih berat lempeng baja karbon (g)
D : berat jenis lempeng baja karbon (g/cm^3)
A : luas permukaan kontak (cm^2)
T : waktu imersi (jam)

Melalui metode *weight loss* juga dapat ditentukan efisiensi inhibisi dari masing-masing fraksi yang telah diperoleh. Efisiensi inhibisi ini menunjukkan daya seberapa kuat dan baiknya fraksi ini dalam menginhibisi proses biokorosi pada permukaan baja karbon dengan melihat persentasi efisiensi inhibisi yang diberikan. Efisiensi inhibisi dapat ditentukan dengan **Persamaan 2.**

$$I_{wt}\% = \left[\frac{C_{R(0)} - C_R}{C_{R(0)}}\right] x\ 100 \qquad \textbf{(2)}$$

dengan

I_{wt} : efisiensi inhibisi
$C_{R(0)}$: laju korosi tanpa inhibitor
C_R : laju korosi dengan inhibitor

Hasil uji kuantitatif kemampuan inhibisi fraksi-fraksi hasil kolom ditunjukkan pada **Tabel 2**. Uji kuantitatif dengan metode *weight loss* dilakukan sebanyak dua kali untuk meminimalisir besarnya kesalahan yang terjadi pada saat pengukuran dan perhitungan berat lempeng baja karbon yang hilang.

Tabel 2. Hasil uji kuantitatif kemampuan inhibisi biokorosi dari fraksi hasil kolom kromatografi.

Sampel	ΔW (g)	CR (mpy)	I_{wt} (%)
MU	0,0682 ± 0,0030	43,13 ± 1,88	-
MUB	0,0728 ± 0,0031	46,04 ± 1,97	-
Fraksi A	0,0779 ± 0,0026	49,23 ± 1,65	-6,94
Fraksi B	0,0389 ± 0,0027	24,60 ± 1,70	46,57
Fraksi C	0,1432 ± 0,0045	90,52 ± 2,82	-96,63
Fraksi D	0,0940 ± 0,0015	59,41 ± 0,94	-29,05
Fraksi E	0,0733 ± 0,0047	46,35 ± 2,95	-0,69
Fraksi F	0,0331 ± 0,0003	20,93 ± 0,18	54,53
Biosida	0,0422 ± 0,0003	26,69 ± 0,18	42,03
EKFM	0,0353 ± 0,0004	22,29 ± 0,22	51,58

Keterangan : MU = media uji tanpa bakteri ; MUB = media uji dengan bakteri ; EKFM = ekstrak kasar fasa metanol-air ; ΔW = selisih berat lempeng baja karbon awal dan akhir ; CR = laju korosi ; I_{wt} = efisiensi inhibisi

Berdasarkan data dari dua kali pengulangan ini dapat dilihat bahwa kemampuan inhibisi biokorosi fraksi B dan fraksi F dari ekstrak kasar fasa metanol-air *Gracilaria verrucosa* paling baik jika dibandingkan dengan fraksi lainnya. Fraksi F memiliki laju korosi paling kecil sebesar 20,93 ± 0,18 mpy dan daya inhibisi biokorosi yang paling besar yaitu 54,53%. Fraksi B juga memiliki kemampuan inhibisi yang baik dengan laju korosi sebesar 24,60 ± 1,70 mpy dan daya inhibisi biokorosi sebesar 46,57%. Laju korosi dan daya inhibisi antara fraksi F dan B tidak terlalu berbeda jauh dan keduanya memberikan hasil yang positif diantara fraksi-fraksi lainnya.

Pada penelitian ini juga digunakan biosida komersial untuk melihat perbandingan laju korosi dan daya inhibisi yang biasanya dipakai untuk menginhibisi korosi pada alat-alat pertambangan dan juga digunakan ekstrak kasar fasa metanol-air untuk membandingkan laju korosi dan daya inhibisi sebelum dan setelah pemisahan dilakukan. Berdasarkan data pada **Tabel 2** diperoleh bahwa laju korosi dan daya inhibisi biosida masing-masing sebesar 26,69 ± 0,18 mpy dan 42,03% dan ekstrak kasar fasa metanol-air memberikan nilai laju korosi dan daya inhibisi sebesar 22,29 ± 0,22 mpy dan 51,58%. Laju korosi dan daya inhibisi yang dimiliki oleh biosida kurang baik dibandingkan dengan yang dimiliki oleh fraksi B dan F sehingga fraksi B dan F dapat dikategorikan sebagai kandidat inhibitor yang cukup baik dalam menginhibisi proses biokorosi yang disebabkan oleh bakteri *T. ferrooxidans.* Nilai laju korosi dan daya inhibisi dari ekstrak kasar fasa metanol-air lebih besar daripada nilai yang dimiliki oleh fraksi B

dan lebih kecil daripada nilai yang dimiliki oleh fraksi F. Hal ini disebabkan karena masih terdapat banyak campuran senyawa yang terkandung dalam ekstrak kasar fasa metanol-air sehingga perlu dilakukan pemisahan lebih lanjut.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian maka dapat disimpulkan bahwa ekstrak kasa fasa metanol-air mampu menginhibisi biokorosi paling baik dibandingkan dengan ekstrak kasar fasa kloroform. Fraksi yang aktif dalam menginhibisi biokorosi selama waktu imersi 96 jam adalah Fraksi B (24,60 ± 1,70 mpy ; 46,57%) dan Fraksi F (20,93 ± 0,18 mpy ; 54,53%).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Riset dan Teknologi, Direktur Jenderal Pendidikan Tinggi atas Beasiswa yang diterima penulis selama menempuh pendidikan dan penelitian di Institut Teknologi Bandung.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Suparmi., dan Sahri, A. 2009. Mengenal potensi rumput laut : kajian pemanfaatan sumber daya rumput laut dari aspek industri dan kesehatan. *Sultan Agung,* **46**, 118.
[2] Kadi, A. 2004. Potensi rumput laut di beberapa perairan pantai Indonesia, *Oseana*, **29(4)**, 25–36.
[3] Siregar, A. F., Sabdono, A., dan Pringgenies, D. 2012. Potensi antibakteri ekstrak rumput laut terhadap bakteri penyakit kulit *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus epidermidis,* dan *Micrococcus luteus*, *Marine Research*, **1**, 152–160.
[4] Deyab, M. A. 2016. Inhibition activity of seaweed extract for mild carbon steel corrosion in saline formation water, *Desalination*, **384**, 60–67.
[5] Papalia, S, dan Arfah, H. 2013. Produktivitas biomassa makroalga di perairan Pulau Ambalau Kabupaten Buru Selatan, *Jurnal Ilmu dan Teknologi Kelautan Tropis*, **5(2)**, 465–477.
[6] Antara, N. L. 2013. Pencegahan akibat terjadinya karat pada pipa boiler, *Jurnal Logic*, **13(3)**, 117–123.
[7] Kumari, P., Reddy C. R. K, dan Jha, B. 2011. Comperative evaluation and selection of a method for lipid and fatty acid extraction from macroalgae, *Analytical Biochemistry,* **414**, 134–144.
[8] Behbahani, M., Shanehsazzadeh, M., Shokoohinia, Y., dan Soltani, M. 2013. Evaluation of anti-herpetic activity of methanol seed extract and fractions of *Securigera securidaca* in vitro, *Journal Antivirals and Antiretrivirals*, **5(4)**, 72–76.

[9] Bhola, S. M., Alabbas, F. M., Bhola, R., Spear, J. R., Mishra, B., Olson, D. L., dan Kakpovbia, A. E. 2014. Neem extract as an inhibitor for biocorrosion influenced by sulfate reducing bacteria: a preliminary inverstigastion, *Engineering Failure Analysis*, **36**, 92 – 103.

SNK04-09
INTERAKSI Cu(II) DAN Pb(II) DENGAN TANAMAN ECENG GONDOK SECARA IN SILIKO

IN SILICO INTERACTION BETWEEN WATER HYACINTH WITH Cu(II) AND Pb(II)

Gani Purwiandono[1]* dan Fajar Nugraha[1]

[1]Universitas Islam Indonesia, Jalan Kaliurang Km 14,5 Yogyakarta, 55584

email: gani_purwiandono@uii.ac.id

ABSTRAK

Theoretical study about the interaction between the potential compound in water hyacinth and Pb(II) as well as Cu (II) has been carried out. The study was conducted using DFT method. The potential compound in water hyacinth was characterized using Fourier Transform Infra Red (FTIR) spectrophotmetry. It shows that water hyacinth contained the celulose-lignin compounds. The bindings between water hyacith with Cu(II) and Pb(II) was studied by investigating the changes of bond length and bond angle of the model before and after the interaction. The interaction energies between celulose-lignin model compound with Cu(II) and Pb(II) with are -545.9579346 cal/mol and -56.2157073 cal/mol respectively. These interaction energies show that the potential compound in water hyacinth was easier to bind Cu(II) than Pb(II).

Telah dilakukan kajian teoritik interaksi senyawa potensial dalam tanaman eceng gondok dengan ion logam Pb(II) dan Cu(II) menggunakan metode DFT (Density Functional Theory). Konfirmasi senyawa potensial yang dilakukan menggunakan spektrofotometri Fourier Transform Infra Red (FTIR) menunjukkan adanya senyawa selulosa-lignin. Evaluasi parameter panjang ikatan dan sudut ikatan pada model sebelum dan setelah interaksi dilakukan untuk melihat pengaruh kemampuan logam Pb(II) dan Cu(II) dengan senyawa potensial. Diperoleh energi interaksi pada model senyawa selulosa-lignin dengan ion logam Cu(II) sebesar -545,9579346 kal/mol dan pada ion logam Pb(II) sebesar -56,2157073 kal/mol. Dari perbandingan besar energi interaksi menunjukkan bahwa ion logam Cu(II) berinteraksi lebih kuat dengan selulosa-lignin, monomer dan dimer dari selulosa dibanding dengan ion logam Pb(II).

Kata Kunci: Eceng gondok, logam Pb(II), logam Cu(II), DFT, energi interaksi

ABSTRACT

The study of interaction between a potential compound in water hyacinth with Pb(II) and Cu(II) ions using DFT (Density Functional Theory) method has been carried out. The confirmation of a potential compound was carried out using Fourier Transform Infra Red (FTIR) Spectrophotometry. The geometry optimization of the structure of the potential compound was carried out using DFT method. The results of experiment show that the interaction energies between the potential compound in water hyacinth in Pb(II) and Cu(II) ions are -545.9579346 cal/mol and for Pb(II) -56.2157073 cal/mol. The confirmation of the interaction energy difference of interaction energy shows that the potential compound in water hyacinth binds Cu(II) ion easier than binds Pb(II).

Keywords: Water hyacinth. Pb(II) ion. Cu(II) ion. DFT method. interaction energy

PENDAHULUAN

Pencemaran lingkungan oleh timbal (Pb) dan timah (Cu) terutama disebabkan oleh pelepasan air limbah yang tidak ditangani dengan baik oleh pabrik pewarna tekstil, pabrik pembuatan keramik dan kaca, industri penyulingan minyak bumi, pabrik pembuatan baterai, dan industri pertambangan[1]. Paparan Pb dan Cu amat merugikan dan dapat mempengaruhi banyak bagian dari sistem organ tubuh termasuk saraf, hematopoietik, gastrointestinal, kardiovaskular, muskuloskeletal, sistem ginjal dan reproduksi[2]. Konsentrasi Pb dan Cu tinggi yang terdapat di tanah pun dapat membahayakan produktivitas tanah dan sedikit konsentrasi Pb dan Cu yang sangat rendah dapat menghambat beberapa proses penting dalam pertumbuhan tanaman, seperti fotosintesis, mitosis, dan penyerapan air dengan gejala toksik mulai dari daun yang berwarna hijau gelap, daun tua yang layu, daun dan akar menjadi pendek/kerdil juga berwarna coklat[3].

Beragam metode telah dikenal dalam pemurnian limbah industri beberapa diantaranya ialah elektrodialisis, osmosis balik, pertukaran ion, dan adsorpsi. Semua metodologi yang dikenal cukup mahal dan terlalu banyak menggunakan energi, selain itu juga tidak cocok untuk menangani air yang terkontaminasi logam pekat dalam jumlah besar. Sehubungan dengan upaya pembersihan polutan yang didasarkan oleh konsep adsorpsi dan proses akumulasi serta proses biologi, teknologi fitoremediasi menunjukkan penggunaan yang luas dalam pemulihan sumber daya air tercemar dan memungkinkan pembersihan air limbah dengan biaya rendah dan efisiensi yang tinggi. Saat ini, teknologi fitoremediasi telah menjadi pilihan yang efektif untuk menghilangkan logam berat yang terdapat dalam ekosistem perairan. Pada prinsipnya, fitoremediasi menggunakan tanaman untuk membersihkan logam berat yang terdapat dalam tanah, batuan, maupun air[4]. Pada perencanaan yang efektif dalam hal desain dan aplikasi program

rhizofiltration, pemodelan dalam bentuk matematika telah muncul sebagai alat yang penting. Pengembangan model matematika tersebut untuk tujuan yang sama akan memerlukan studi tentang perilaku gerakan logam berat dalam rizosfer, proses penyerapan logam oleh spesies tanaman, gerakan air di zona tak jenuh dan tingkat penyerapan oleh akar tanaman.

Pemodelan molekul yang dibarengi penggunaan spektroskopi FTIR, merupakan cara yang lazim dan banyak digunakan secara luas dalam mengidentifikasi struktur molekul materi. Dan dengan FTIR maupun pemodelan molekul itu sendiri telah menunjukkan bukti bahwa tanaman eceng gondok terdiri dari bahan atau material penyusunnya seperti selulosa[5]. Selanjutnya, dengan penggunaan FTIR dan dilanjutkan dengan pemodelan molekul dari berbagai macam teori yang dipelajari dari berbagai sumber, dapat digunakan untuk menjelaskan mekanisme penyerapan logam berat oleh tanaman dalam bentuknya yang sudah dikeringkan tersebut[6]. Dengan demikian, penelitian ini bertujuan untuk menyelidiki kemampuan adsorpsi eceng gondok dalam menghilangkan logam berat seperti Cu(II) dan Pb(II) dari air yang tercemar dalam berbagai kondisi eksperimental dikaji dari model interaksi molekuler di dalamnya. Model tersebut akan disajikan berdasarkan metode DFT (*Density Functional Theory*). Dengan pemodelan molekul selain dapat menjelaskan struktur dari senyawa-senyawa potensial pada tanaman eceng gondok, juga menerangkan bentuk-bentuk interaksi molekuler yang terjadi secara kimia dan biologi.

METODE PENELITIAN

Alat yang digunakan

1. PC (*Personal Computer*)
2. FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrometer*)

Perangkat lunak

Pada penelitian ini, digunakan perangkat lunak Gaussian 09w. Spesifikasi komputer yang dibutuhkan untuk menjalankan program ini adalah prosessor Intel®Core™ i3-3210 CPU @3.2GHz, memori 4.00 GB dan sistem Microsoft Windows XP 32-bit.

Sampel Tanaman

Sampel tanaman eceng gondok diambil dari area sungai-sungai yang terdapat di sepanjang jalan Kaliurang, Sleman, Yogyakarta. Tanaman yang diambil adalah tanaman yang masih muda belum berbunga dan kelengkapan lainnya seperti akar, batang, daun diprioritaskan memiliki umur dan ukuran yang kurang lebih sama.

Prosedur Penelitian

Uji Kandungan Senyawa dalam Tanaman Eceng Gondok

Tanaman eceng gondok dicuci lalu dikeringkan pada suhu optimum 65°C. Setelah dikeringkan tanaman eceng gondok didiamkan selama 2 malam dan dihaluskan hingga ukuran butirannya mencapai kurang dari 0,2 mm lalu disimpan dalam kantung plastik selama semalam. Sampel tanaman dianalisis menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectrometer* (FTIR).

Interaksi dan Energetika

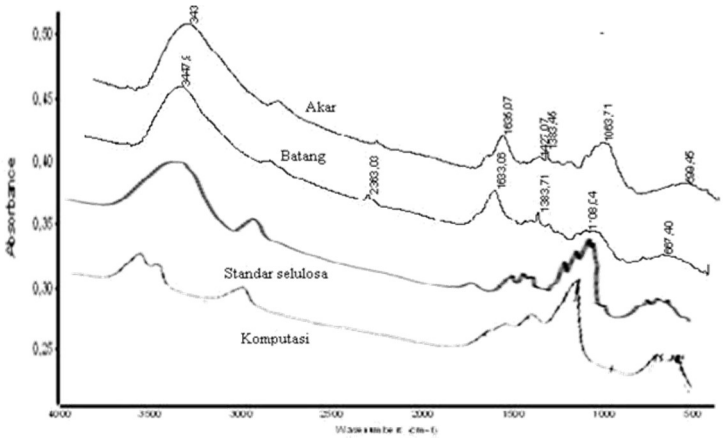
Setiap senyawa yang akan diinteraksikan terlebih dahulu dihitung panjang ikatan (Å) dan sudut ikatannya untuk mengetahui besar panjang ikatan dan sudut ikatan sebelum mengalami interaksi yang dapat diketahui dari hasil optimasi struktur awal senyawa. Senyawa tersebut diinteraksikan dengan logam berat baik Pb(II) maupun Cu(II) lalu dilakukan optimasi kembali struktur dengan pendekatan DFT. Energi interaksi dapat ditentukan berdasarkan jumlah energi total dalam suatu senyawa yang sudah diinteraksikan dikurangi dengan jumlah energi total senyawa sebelum interaksi dengan energi total suatu atom yang digunakan untuk berinteraksi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi Struktur Senyawa Potensial dalam Tanaman Eceng Gondok

Pada penelitian ini optimasi bentuk geometri senyawa potensial dalam eceng gondok serta perhitungan energi interaksi dilakukan dengan menggunakan *software* HyperChem v.8.0.10™ metode DFT. Sebelum melakukan optimasi untuk mengetahui senyawa potensial yang terdapat dalam tanaman eceng gondok, dilakukan uji kandungan tersebut menggunakan instrumen FTIR dan dihasilkan grafik sebagaimana Gambar 1. Informasi nilai serapan spesifik dengan bilangan gelombang 3481cm^{-1} yang menyatakan keberadaan gugus fungsi –OH. Nilai

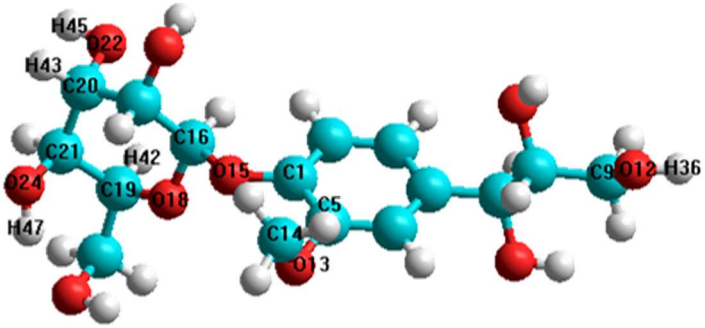
serapan pada bilangan gelombang 1640 cm^{-1} memberikan regangan C-O, sedangkan gugus metil CH_3 pada 1383 cm^{-1} lalu tarikan C-CH pada 1321 cm^{-1}.Ini menyatakan bahwa serapan-serapan tersebut merupakan karakteristik dari senyawa selulosa-lignin.



Gambar 1. Spektra Infra Merah dari kandungan senyawa yang terdapat dalam tanaman eceng gondok

Optimasi struktur senyawa aktif Selulosa-Lignin

Senyawa-senyawa potensial eceng gondok dioptimasi dengan metode DFT. Optimasi mencakup penentuan geometris struktur senyawa potensial eceng gondok yang terdiri dari senyawa aktif selulosa-lignin sebagaimana Gambar 2.



Gambar 2. Optimasi struktur senyawa selulosa-lignin

Hasil optimasi geometri pada Gambar 2 memberikan informasi berupa panjang dan sudut ikatan senyawa selulosa-lignin sehingga dapat diketahui sifat-sifat fisis dan kimianya. Adapun data hasil perhitungan yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Panjang ikatan dan sudut ikatan hasil dari optimasi struktur senyawa selulosa-lignin

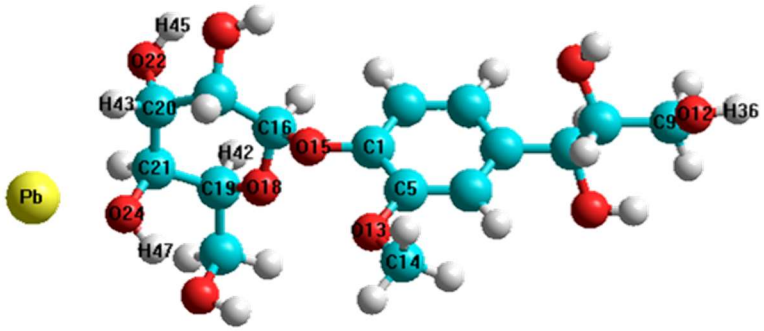
Panjang Ikatan (Å) dan Sudut Ikatan (°)	Perhitungan DFT
C3 – O6	1,41222
C7 – O6	1,43054
C3 – O26	1,40456
C19 – O20	1,41125
C7 – O6 – C3	115,693
C2 – O26 – C3	115,905
C14 – O16 – H44	106,525

Interaksi Senyawa Potensial dalam Eceng Gondok dengan Ion Logam

Beberapa senyawa potensial dalam tanaman eceng gondok yang telah dioptimasi bentuk geometrisnya selanjutnya diinteraksikan dengan ion logam seperti ion logam Pb(II) dan Cu(II) menggunakan metode DFT untuk mengetahui besar perubahan yang terjadi pada panjang ikatan dan sudut ikatan senyawa tersebut sebagai akibat adanya interaksi kimia.

Interaksi Senyawa aktif Selulosa-Lignin dengan Ion Logam Pb(II)

Interaksi ion logam Pb(II) diketahui dengan melakukan optimasi struktur menggunakan metode DFT yang ditunjukkan dalam Gambar 3.



Gambar 3. Interaksi senyawa selulosa-lignin dengan ion logam Pb

Pada Gambar 3. menunjukkan bagaimana interaksi terjadi antara senyawa aktif dengan ion logam Pb (ditunjukkan warna kuning). Ion logam Pb yang bermuatan ion positif +2 mengalami gaya intramolekular dengan atom oksigen yang bermuatan paling elektronegatif sehingga mempengaruhi panjang dan sudut

ikatan yang telah dioptimasi sebelumnya. Hasil perubahan panjang dan sudut ikatan tersebut dapat dilihat dalam Tabel 2.

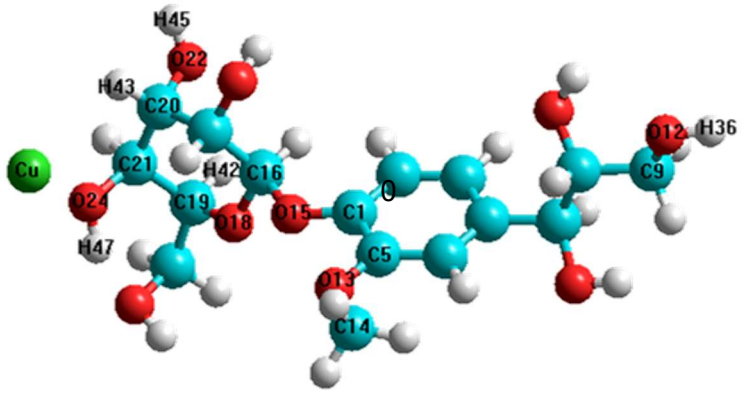
Tabel 2. Perubahan panjang dan sudut ikatan senyawa selulosa-lignin setelah interaksi dengan ion logam Pb^{2+}

Panjang Ikatan (Å) dan Sudut Ikatan (°)	Perhitungan DFT	
	Optimasi struktur awal	Setelah dilakukan interaksi dengan ion logam Pb^{2+}
C3 – O6	1,41222	1,46348
C7 – O6	1,43054	1,47422
C3 – O26	1,40456	1,38213
C19 – O20	1,41125	1,4078
C7 – O6 – C3	115,693	112,434
C2 – O26 – C3	115,905	118,879
C14 – O16 – H44	106,525	108,432

Selain perubahan panjang ikatan, Tabel 9.3 juga memperlihatkan perubahan sudut ikatan dimana hampir semua sudut ikatan yang terbentuk sebelum dan sesudah interaksi mengalami perubahan yang besarnya bervariasi dikarenakan keberadaan ion logam Pb^{2+} di sekitar atom-atom C,O, maupun H mengalami interaksi sehingga berpengaruh juga terhadap besar sudut ikatannya.

Interaksi Senyawa aktif Selulosa-Lignin dengan Ion Logam Cu

Hasil optimasi dengan menggunakan metode DFT ditunjukkan oleh Gambar 4.



Gambar 4. Interaksi senyawa selulosa-lignin dengan ion logam Cu

Gambar 4. menunjukkan interaksi yang terjadi dengan ion logam Cu (ditunjukkan warna hijau). Ion logam Cu yang memiliki muatan positif +2 berinteraksi dengan atom-atom oksigen bermuatan paling elektronegatif yang berada di sebelah kiri dari susunan atom karbon nomor satu. Adanya interaksi ini menyebabkan

perubahan panjang ikatan dan sudut ikatan saat pertama kalinya dilakukan optimasi tanpa ion logam Cu hingga optimasi berikutnya dengan menginteraksikan ion logam Cu.

Tabel 3. Perubahan panjang dan sudut ikatan senyawa selulosa-lignin setelah interaksi dengan ion logam Cu^{2+}

Panjang Ikatan (Å) dan Sudut Ikatan (°)	Perhitungan DFT	
	Optimasi struktur awal	Setelah dilakukan interaksi dengan ion logam Cu^{2+}
C3 – O6	1,41222	1,46787
C7 – O6	1,43054	1,47599
O21 – H51	0,950753	0,965229
O22 – H52	0,95194	0,956215
C25 – O24	1,4024	1,44265
C3 – O26	1,40456	1,37836
C19 – O20	1,41125	1,40762
C7 – O6 – C3	115,693	119,245
C4 – O21 – H51	108,328	109,39
C1 – O23 – H53	107,297	108,584
C2 – O26 – C3	115,905	118,363
C14 – O16 – H44	106,525	108,488

Energi Interaksi Senyawa Selulosa-Lignin dengan ion Logam Pb(II)

Pada penentuan energetika, suatu senyawa selulosa-lignin yang sudah diinteraksikan dengan ion logam Pb(II) dihitung energi ikatnya sebagai syarat untuk menentukan energi interaksi, dimana energi interaksi diperoleh dari perhitungan: $E_{Interaksi} = E_{Kompleks} – (E_{Selulosa\text{-}Lignin} + E_{Pb(II)})$. Nilai energi ikat dari masing-masing senyawa dan ion logam serta energi interaksinya, dapat dilihat pada Tabel 4. Dari Tabel 4. dapat ditentukan besarnya energi interaksi sebesar -56,2157073d kal/mol. Hasil ini akan dibandingkan dengan energi interaksi yang diperoleh dari struktur selulosa-lignin ditambah ion logam Cu(II) untuk melihat efektivitas pengikatan logam berat berdasarkan tinjauan energi interaksinya.

Tabel 4. Energi ikat dari struktur selulosa-lignin dan ion logam Pb^{2+} beserta energi interaksinya

Struktur	Energi ikat (kal/mol)	Energi interaksi (kal/mol)
Kompleks (Selulosa-Lignin + Pb^{2+})	-4964,157403	-56,2157073
Selulosa-Lignin	-5316,637688	
Pb(II)	506,0176503	

Energi Interaksi Senyawa Selulosa-Lignin dengan ion Logam Cu(II)

Penentuan energi interaksi senyawa selulosa-lignin dengan ion logam Pb(II) ditentukan dengan persamaan yang sama: $E_{Interaksi} = E_{Kompleks} – (E_{Selulosa\text{-}Lignin}$

+ $E_{Cu(II)}$). Hasil perhitungan energi ikat struktur serta energi interaksi dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Energi ikat dari struktur selulosa-lignin dan ion logam Cu^{2+} beserta energi interaksinya

Struktur	Energi ikat (kal/mol)	Energi interaksi (kal/mol)
Kompleks (Selulosa-Lignin + Cu^{2+})	-5018,887775	-545,9579346
Selulosa-Lignin	-5312,232934	
Cu(II)	956,5001342	

Berdasarkan Tabel 5 diperoleh hasil energi interaksi sebesar -545,9579346 kal/mol. Ini berarti energi interaksi saat senyawa potensial dalam eceng gondok yakni selulosa-lignin berinteraksi dengan ion logam Cu(II) nilainya lebih besar dibandingkan ketika interaksi dengan ion logam Pb(II). Dengan demikian dapat dikatakan bahwa ion logam Cu(II) lebih mudah untuk diikat oleh senyawa potensial tersebut dibandingkan dengan ion logam Pb(II).

KESIMPULAN

1. Besaran energi interaksi menunjukkan bahwa interaksi antara senyawa potensial tamanan eceng gondok dengan ion logam Pb(II) dan Cu(II) adalah jenis interaksi sekunder interaksi elektrostatik.
2. Pola perubahan nilai panjang ikatan, sudut ikatan dan energi interaksi menunjukkan interaksi kuat terjadi pada pengikatan ion logam Cu(II) dibandingkan dengan ion logam Pb(II).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada DPPM (Direktorat Penelitian dan Pengabdia Masyarakat) Universitas Islam Indonesia atas pendanaan pada penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Espinoza-Quiñones, F.R. Módenes, A.N. Thomé, L.P. Palácio, S.M. Trigueros, D.E.G. Oliveira, A.P. Szymanski, N. 2009. Study of the bioaccumulation kinetic of lead by living aquatic macrophyte Salvinia auriculata. *Chem. Eng. J.* 150, 316-322

[2] Stollery, B.T. 1996. Reaction time changes in workers exposed to lead. *Neurotox. Teratol.* 18, 477-483

[3] Kabata-Pendias, A. Pendias, H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*, second ed.CRC Press, Boca Raton, FL

[4] Khellaf, N. Zerdaoui, M. 2009. Phytoaccumulation of zinc by the aquatic plant, Lemna gibba L. *Bioresour. Technol.* 100, 6137-6140
[5] Ibrahim, M. Osman, O. 2009. Spectroscopic analyses of cellulose: Fourier transforminfrared and molecular modelling study. *J. Comput. Theor. Nanosci*. 6 1054–1058
[6] Shaltout, A.A. Ibrahim, M. Soylak, M. Jalbout, A.F. Kamal, D. 2009. Removal of COOH, Cd and Pb using water hyacinth: FTIR and Flame atomic absorption study. *J. Iran. Chem. Soc*. 6, p.364–372

ASPEK KEAMANAN DAN FUNGSIONAL DARI PANGAN KHAS LOMBOK UNTUK PERKULIAHAN KIMIA BAHAN MAKANAN

SAFETY AND FUNCTIONAL ASPECTS OF TRADITIONAL FOOD OF LOMBOK FOR FOOD CHEMISTRY COURSE

Nova Kurnia[1]*, Liliasari[2], Dede Robiatul Adawiyah[3] dan FM Titin Supriyanti[2]

[1]Pendidikan Kimia IKIP Mataram, Jalan Pemuda No 59 A Mataram, 83511
[2]Pendidikan IPA, Sekolah Pascasarjana Universitas Pendidikan Indonesia, Jalan Dr. Setiabudhi No.229 Bandung, 40154
[3]Ilmu Pangan, Sekolah Pascasarjana Institut Pertanian Bogor, Jalan Raya Darmaga Bogor, 16680

email: novakimia88@yahoo.com

ABSTRAK

Lombok memiliki beragam kebudayaan, di antaranya di bidang pangan. Penelitian ini bertujuan untuk mengungkap pangan khas Lombok, aspek keamanannya dan fungsionalnya sehingga dapat dijadikan sebagai kasus dalam perkuliahan kimia bahan makanan. Penelitian ini termasuk penelitian deskriptif. Pengambilan data dilakukan secara wawancara terhadap dua orang budayawan Lombok dan empat orang masyarakat setempat. Instrumen penelitian yang digunakan yaitu pedoman wawancara, catatan lapangan dan kamera. Hasil penelitian yang didapatkan yaitu (1) pangan khas Lombok diantaranya Ares, Bebalung, Sate Pusut, Cengeh, Pelecing Kangkung dan Ayam Taliwang; (2) aspek keamanan secara umum terlihat dari pemilihan bahan baku dan penggunaan garam dapur; dan (3) potensi pangan fungsionalnya sangat beragam mulai dari adanya serat yang dapat menurunkan resiko penyakit kardiovaskuler dan menghindarkan dari obesitas; bawang putih sebagai antioksidan dan antibakteri; bawang merah sebagai anti kanker dan antifungal; jahe sebagai antioksidan; lengkuas sebagai antibakteri dan neuroprotective; dan daun asam jawa sebagai antioksidan. Dengan demikian, pangan khas Lombok memiliki aspek keamanan pangan dan pangan fungsional yang dapat dijadikan sebagai kasus dalam perkuliahan kimia bahan makanan.

Kata Kunci: Keamanan, fungsional, kimia bahan makanan

ABSTRACT

Lombok has a variety of cultures as well as the food sector. This study aims to describe traditional food of Lombok, its safety and functional aspects of food that can be used as a case in food chemistry course. This was a descriptive research. Data collected by interviews with two Lombok culturist and four local communities. The research instruments include interview questionnaire, field notes and camera. Results of the research were: (1) the traditional food of Lombok includes Ares, Bebalung, Sate Pusut, Cengeh, Pelecing Kangkung and Ayam Taliwang; (2) the safety aspect is generally visible from the selection of raw materials and the use of salt; and (3) the potency of functional food varies greatly such as dietary fiber that minimize the risk of cardiovascular disease and avoid the risk of obesity; garlic as an antioxidant and antibacterial; onion as an anti cancer and anti fungal; ginger as an antioxidant; galangal as an antibacterial and neuroprotective; and leaves of Java tamarind as an antioxidant. Thus, traditional food of Lombok has safety and functional aspects that can be used as a case in the Food Chemistry course.

Keywods: safety, functional, food chemistry

PENDAHULUAN

Saat ini masyarakat makin menyadari pentingnya meningkatkan kesehatan melalui konsumsi produk pangan yang mempunyai khasiat lebih dibandingkan makanan pada umumnya. Produk pangan tersebut umumnya dikenal saat ini sebagai pangan fungsional. Pangan fungsional adalah pangan olahan yang mengandung satu atau lebih komponen fungsional yang berdasarkan kajian ilmiah mempunyai fungsi fisologis tertentu, terbukti tidak membahayakan dan bermanfaat bagi kesehatan [1]. Sementara menurut *Functional Food Center* (FFC) Dallas USA dalam *17th International Conference 2014* menyatakan bahwa pangan fungsional merupakan pangan alami ataupun olahan yang mengandung senyawa bioaktif yang tidak bersifat toksik dalam jumlah yang efektif saat dikonsumsi, yang dibuktikan secara klinis dan memiliki dampak kesehatan untuk pencegahan, pemeliharaan atau perlakuan terhadap penyakit kronis [2].

Istilah pangan fungsional mulanya diperkenalkan di Jepang pada awal 1980-an, yang mengacu pada pangan olahan dengan *ingredient* yang berdampak menguntungkan bagi fungsi fisiologis tubuh manusia, mempertahankan dan meningkatkan kesehatan. Kementerian Kesehatan dan Kesejahteraan Jepang telah mengatur *"Food for Specified Health Use"* (FOSHU) sebagai sistem peraturan yang mengizinkan klaim atau pernyataan dalam label makanan yang berdampak baik bagi kesehatan tubuh [2,3]. Meskipun demikian, suatu pangan fungsional tidak akan berdampak baik jika pangan tersebut tidak memenuhi aspek keamanannya.

Isu keamanan pangan (*food safety*) telah menjadi perhatian utama dunia melalui WHO dalam peringatan Hari Kesehatan Sedunia 2015 yang bertema "*From farm to plate, make food safe*." Tema tersebut menyimpan pesan bahwa bahan pangan haruslah terjaga keamanannya mulai dari proses ketika pangan tersebut panen hingga siap untuk dikonsumsi. UU Nomor 18 Tahun 2012 tentang Pangan menyebutkan bahwa keamanan pangan adalah kondisi dan upaya yang diperlukan untuk mencegah pangan dari kemungkinan cemaran biologis, kimia, dan benda lain yang dapat mengganggu, merugikan, dan membahayakan kesehatan manusia [4].

Cemaran atau bahaya biologi dapat bersumber dari bakteri patogen, jamur (*fungi*), virus dan parasit yang dapat menimbulkan masalah kesehatan seperti diare dan gangguan pencernaan. Beberapa jenis bakteri yang menyebabkan

keracunan diantaranya *Salmonella* spp. *Staphylococcus aureus, E. coli, Listeria, Clostridium perfringens, Bacillus aureus,* dan *Clostridium botulinum*. Untuk cemaran atau bahaya kimia dapat berasal dari dalam pangan itu sendiri, maupun berasal dari luar. Bahaya kimia yang berasal dari bahan pangan itu bisa berasal dari proses metabolisme bahan ataupun hasil metabolisme yang berada pada bahan pangan tersebut. Selanjutnya bahaya kimia yang berasal dari luar pangan itu antara lain cemaran dari polusi pestisida dan logam berat seperti merkuri (Hg), timbal (Pb), kadmium (Cd), arsenik (As), dan uranium (U) [5].

Keamanan pangan sangat dipengaruhi oleh berbagai faktor teknis seperti faktor air, oksigen, pH, suhu, penanganan dan waktu. Dengan demikian, upaya peningkatan keamanan pangan dapat diartikan sebagai usaha-usaha komprehensif untuk mengurangi atau bahkan menghilangkan pengaruh dan interaksi negatif faktor-faktor tersebut. Masyarakat memiliki pengetahuan dan budaya tersendiri, bagaimana menyajikan makanan yang aman untuk dikonsumsi. Budaya tersebut sudah lahir sejak lama dan terus diturunkan dari generasi ke generasi.

Kebudayaan merupakan sebuah simbol dari masyarakat dan dapat untuk dipelajari [6]. Begitu pula dengan masyarakat di Pulau Lombok, tentu memiliki berbagai pangan khas sebagai kekayaan budayanya dengan aspek keamanannya dan potensinya sebagai pangan fungsional yang perlu diungkap. Sampai saat ini, belum pernah ada laporan penelitian yang mengangkat keamanan pangan dan potensi pangan fungsional dari budaya Lombok. Oleh karena itu, penelitian ini mencoba untuk menggali aspek pangan fungsional (*functional food*) dan aspek keamanan pangan (*food safety*) budaya Lombok sehingga diharapkan dapat dijadikan sebagai kasus dalam perkuliahan kimia bahan makanan.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan metode deskriptif dengan teknik wawancara terhadap tokoh-tokoh budayawan Lombok dan masyarakat setempat yang menjadi pembuat makanan tradisional tersebut.

Sebagai informan dari penelitian ini yaitu budayawan Lombok, antara lain Ketua Pengemban Budaya Sasak Kota Mataram dan Ketua Pengemban Budaya

Sasak Kabupaten Lombok Tengah. Selain itu, informan penting lainnya yaitu 4 orang pembuat makanan khas Lombok.

Adapun instrumen penelitian yang digunakan yaitu pedoman wawancara, catatan lapangan dan kamera untuk alat dokumentasi. Prosedur penelitian dimulai dengan melakukan wawancara terhadap 2 orang budayawan Lombok untuk menggali informasi terkait pangan khas Lombok. Setelah mendapatkan informasi tersebut, dilakukan pengambilan data berikutnya ke tempat dimana berlangsung pembuatan pangan khas Lombok tersebut disamping melakukan wawancara kepada 4 orang pembuat makanan khas Lombok. Wawancara dilakukan pada bulan April 2016 selama 2 minggu.

Lokasi pengambilan data yaitu di (1) Desa Plambik, Kecamatan Praya Barat Daya, (2) Desa Sengkol, Kecamatan Pujut, (3) Desa Penujak, Kecamatan Praya Barat yang semuanya berada di Kabupaten Lombok Tengah, dan (4) Kampung Karang Taliwang, Kota Mataram.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil wawancara kepada narasumber baik budayawan maupun pembuat makanan khas Lombok dirangkum dan dirincikan segala bahannya dengan potensi sifat fungsionalnya seperti yang terlihat pada tabel 1.

Berdasarkan tabel 1, terlihat bahwa potensi pangan fungsional dari pangan khas Lombok dapat berasal dari serat. Sumber serat begitu beragam, mulai dari sayur ares, pelecing kangkung dan sayur cengeh. Dinding sel tanaman merupakan sumber utama dari serat. Konsumsi serat telah dihubungkan dengan pencegahan banyak penyakit. Serat dapat diartikan sebagai bagian dari tanaman yang resistan dicerna di usus halus serta mengalami fermentasi sebagian atau seluruhnya di usus besar [19]. Contoh serat yaitu polisakarida, lignin, selulosa, arabinoxylan, inulin, β-glucan, dan pektin. Beberapa hasil penelitian melaporkan keuntungan kesehatan dari serat diantaranya dapat menurunkan resiko penyakit kardiovaskuler [8] dan menghindarkan dari obesitas [9].

Tabel 1. Pangan khas Lombok dan potensinya sebagai pangan fungsional.

No	Jenis Pangan Khas Lombok	Bahan	Potensi Komponen Fungsional	Manfaat untuk kesehatan

1	Ares	batang pisang, bawang putih, bawang merah, jahe, garam dapur, gula merah, cabe, santan kelapa.	Serat	Menurunkan resiko penyakit kardiovaskuler [7,8]; menghindarkan dari obesitas [9].
			Bawang putih	Anti antimikroba [10]; antioksidan [24]
			Bawang merah	Terapi anti kanker [11]; Antifungal [12]
			Jahe	Antibakteri [13], Antioksidan [14]
2	Bebalung	Daging sapi, lengkuas, garam dapur dan daun asam jawa muda.	Lengkuas	Antibakteri [15]; *neuroprotective* [16]
			Daun asam jawa	Anti mikroba [17], antioksidan [18]
3	Cengeh	Aneka sayuran seperti terung, botor (pelisak), biji kacang-kacangan, dan komak. Selain itu ditambahkan juga cumi, cabe merah, bawang putih, bawang merah, terasi, garam dapur dan santan kelapa	Serat	Menurunkan resiko penyakit kardiovaskuler [7,8]; menghindarkan dari obesitas [9].
			Bawang putih	Anti antimikroba [10]; antioksidan [24]
			Bawang merah	Terapi anti kanker [11]; Antifungal [12]
4	Sate Pusut	Parutan kelapa dan daging sapi, cabe, bawang putih, garam dapur, terasi, gula.	Bawang putih	Anti antimikroba [10]; antioksidan [24]
			Serat	Menurunkan resiko penyakit kardiovaskuler [7,8]; menghindarkan dari obesitas [9].
5	Pelecing kangkung	Kangkung, taoge, parutan kelapa, cabe, tomat, terasi, dan gula pasir.	Serat	Menurunkan resiko penyakit kardiovaskuler [7,8]; menghindarkan dari obesitas [9].

6	Ayam Taliwang	Ayam pejantan, cabe merah, cabe rawit, bawang putih, terasi, gula, garam, limau dan minyak kelapa.	Bawang putih	Anti antimikroba [10]; antioksidan [24]

Selain serat, potensi pangan fungsional lainnya berasal dari penambahan bumbu tradisional berupa bawang putih (*Allium sativum),* bawang merah (*Allium cepa*), jahe (*Zingiber officinale* Rosc) dan lengkuas (*Alpinia galanga*). Efek menguntungkan bawang putih bagi kesehatan yang seringkali ditonjolkan antara lain sebagai antibakteri gram positif maupun gram negatif. Begitu pula dengan bawang merah yang juga memiliki potensi sebagai anti kanker dengan kandungan polifenolnya dan sebagai antifungal [12]. Kemampuan sayuran dari genus Allium dalam melawan potensi kanker juga dengan adanya senyawa organosulfur [20]. Adapun jahe dikenal dapat berperan sebagai antioksidan [14] dan antibakteri [13].

Sementara itu, menurut informan 1 dan 2 sebagai pembuat makanan khas Lombok terkait proses pembuatan bebalung, penambahan lengkuas ditujukan untuk menghilangkan bau amis dari daging. Lengkuas diketahui memiliki sifat antibakteri baik dari daun maupun rizomanya terhadap *Bacillus cereus, Staphylococcus aureus,* dan *Salmonella typhi* [15] serta memiliki sifat *neuroprotective* yang mencegah amnesia [16]. Sedangkan penambahan daun asam jawa muda agar rasa masakan menjadi lebih segar. Daun asam jawa (*Tamarindus indica*) memiliki khasiat sebagai antioksidan dengan terkandungnya senyawa metabolit sekunder berupa senyawa fenolik [18] juga dapat berperan sebagai antimikroba [17].

Aspek keamanan pangan dari masyarakat Lombok umumnya berhubungan dengan garam dapur. Hal ini dapat terlihat pada pembuatan ares dan pelecing kangkung. Ketika pembuatan ares, sebelumnya harus dipilih batang pohon pisang yang layak untuk dijadikan sayur ares. Batang pisang yang dipilih tentunya yang tidak terkena hama atau penyakit, yang oleh masyarakat Lombok disebut sebagai *ireng*. Menurut Ketua Pengemban Budaya Sasak Lombok Tengah, bahwa pohon pisang yang terkena penyakit *ireng* memiliki ciri-ciri tumbuh tidak normal dan daunnya banyak sobekan. Setelah didapatkan batang pisang yang sesuai, selanjutnya masuk ke tahapan proses pembuatannya. Batang pisang yang telah

diiris diberikan taburan garam dapur dan didiamkan sekitar 30 menit. Hal ini menurut informan 1 memiliki beberapa tujuan sebagaimana yang terangkum pada hasil wawancara berikut ini:

Peneliti : *Kembeqn teromboq isiq sie ken irisan lolon puntik?* (**Artinya** : Mengapa ditambahkan garam pada irisan batang pisang?)

Informan 1 *: Aden saq lemes, telang getaqn, pekurang aiqn, pekurang rase pait, dait aden lebih bersih ruen dait putiq.* (**Artinya** : supaya batang pisang lunak, menghilangkan getah, mengurangi kadar air, mengurangi rasa pahit, dan agar terlihat makin bersih dan putih).

Sepanjang pengamatan, terlihat bahwa lama-kelamaan irisan batang pisang tersebut berair. Secara kimia, hal ini dapat disebut sebagai peristiwa osmosis. Osmosis dikenal sebagai proses yang fundamental dalam sel tanaman, hewan, maupun manusia [21]. Secara tradisonal, garam dapur telah dikenal sebagai bahan pengawet makanan untuk meningkatkan kesehatan manusia dengan cara membunuh atau membatasi pertumbuhan dari patogen penyakit makanan dan organisme penyebar penyakit lainnya setelah menurunkan aktivitas air pada makanan. Ketersediaan air biasanya menjadi faktor utama pertumbuhan mikroba pada makanan [22]. Umumnya dalam lingkungan dengan kondisi garam (*saline*), kebanyakan bakteri, jamur dan organisme patogen lainnya mengalami dehidrasi dan mati atau menjadi tidak aktif karena osmosis [23].

Penambahan garam dapur juga pada pembuatan pelecing kangkung. Garam dapur atau dalam bahasa Lomboknya disebut *sie* digunakan untuk membersihkan kangkung dari kontaminasi bakteri dan lintah setelah dipetik.

Peneliti : *Berembe entan aden kangkung aman tedaran?* (**Artinya** : Bagaimana caranya supaya kangkungnya aman untuk dimakan?)

Informan 2 *: Perlun tebeng sie pasn tebesoq aden mati kuman dait lentaq.* (**Artinya** : perlu diberikan garam dapur ketika dicuci supaya kuman/bakterinya dan lintah mati).

Untuk makanan khas lainnya, aspek keamanannya terlihat seperti biasa dengan pencucian dengan air bersih.

KESIMPULAN

Pangan khas Lombok meliputi ares, bebalung, cengeh, sate pusut, pelecing kangkung dan ayam taliwang. Aspek keamanan dan fungsional dari pangan khas Lombok dapat dijadikan sebagai kasus dalam perkuliahan kimia bahan makanan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih untuk Ketua Pengemban Budaya Sasak Kota Mataram dan Lombok Tengah serta kepada empat orang informan pembuat makanan khas Lombok.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Peraturan Kepala BPOM RI Nomor HK 00.05.52. 0685 Tahun 2005 tentang Ketentuan Pokok Pengawasan Pangan Funsional.
[2] Martirosyan, D. M and J. Singh. 2015. A new definition of functional food by FFC: what makes a new definition unique?. *Functional food in Helath and Disease*. 5(6): 209-223.
[3] Shimizu, T. 2012. Functional food in Japan: current status and future of gut-modulating food. *Journal of Food and Drug Analysis*. 20(1): 213-216.
[4] UU RI Nomor 18 tahun 2012 Tentang Pangan.
[5] Wallace, C.A., W. H. Sperber, and S. E. Mortimore. 2011. *Food safety for the 21st century*. Wiley-Blackwell, USA.
[6] Kottak, C.P. 2011. *Cultural anthropology*. McGraw-Hill, New York.
[7] Kaczmarczyk, M. M., M. J. Miller, and G. G. Freund. 2012. The health benefits of dietary fiber: beyond the usual suspects of type 2 diabetes, cardiovascular disease and colon cancer. *Metabolism*. 61(8): 1058-1066.
[8] Slavin, J. 2013. Fiber and prebiotics: mechanisms and health benefits. *Nutrients*. 5: 1417-1435.
[9] Lattimer, J. M and M. D. Haub. 2010. Effects of dietary fiber and its components on metabolic health. *Nutrients.* 2: 1266-1289.
[10] Tacouri, D. D., D. Ramful-Baboolall, and D. Puchooa. 2013. In vitro bioactivity and phytochemical screening of selected spices used in Mauritian spices. *Asian Pasific Journal of Tropical Disease*. 3(4): 253-261.
[11] Han, M. H., W. S. Lee., J. H. Jung., J. H. Jeong., C. Park., H. J. Kim., K. GonSup., J. M. Jung., T. K. Kwon., G. Y. Kim., C. H. Ryu., S. C. Shin., S. C. Hong, and Y. H. Choi. 2013. Polyphenols isolated from Allium cepa L. induces apoptosis by suppressing IAP-1 through inhibiting PI3K/Akt signalling pathways in human leukemic cells. *Food and Chemical Toxicology.* 62: 382-389.
[12] Teshima, Y., T. Ikeda., K. Imada., K. Sasaki., M. El-Sayed., M. Shigyo., S. Tanaka, and S. Ito. 2013. Identification and biological activity of fungal saponins from shallot (*Allium cepa* L. Aggregatum group). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 61: 7440-7445.
[13] Nikolic, M., S. Vasic., J. Durdevic., O. Stefanovic, and L. Comic. 2014. Antibacterial and anti-biofilm activity of ginger (*Zingiber officinale* (Roscoe)) ethanolic extract. *Kragujevac Journal of Science*. 36: 129-136.
[14] Han, J. S., S. Lee., H. Y. Kim, and C. W. Lee. 2015. MS-based metabolite profiling of aboveground and root components of *Zingiber mioga* and *officinale*. *Molecules.* 20: 16170-16185.

[15] Bhunia, D and A. K. Mondal. 2012. Antibacterial activity of *Alpinia* L. (Zingiberaceae) from santal and lodha tribal areas of paschim medinipur district in eastern india. *Advances in Bioresearch*. 3(1): 54-63.
[16] Singh, J. C. H., V. Alagarsamy., P. V. Diwan., S. S. Kumar., J.C. Nisha, and Y. N. Reddy. 2011. Neuroprotective effect of *Alpinia galangal* (L.) fractions on $A\beta_{(25-35)}$ induced amnesia in mice. *Journal of Ethnopharmacology*. 138: 85-91.
[17] Kuru, P. 2014. *Tamarindus indica* and its health related effects. *Asian Pasific Journal of Tropical Biomedicine.* 4(9): 676-681.
[18] Caluwe, E. D., K. Halamiva, and P. Van Damme. 2010. *Tamarindus indica* L.–A review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology. *Afrika Focus.* 23(1): 53-83.
[19] Otles, S and S. Ozgoz. 2014. Health effects of dietary fibers. *Acta Scientiarium Polonorium Technology Alimentarium*. 13(2): 191-202.
[20] Park, H. S., E. J. Choi., J. H. Lee, and G. H. Kim. 2013. Evaluation of Allium vegetables for anti-adipogenic, anti-cancer, and anti-inflammatory activities in vitro. *Journal of Life Science*. 5(2): 127-132.
[21] Cannon, J., D. Kim., S. Maruyama, and J. Shiomi. 2012. Influence of ion size and charge on osmosis. *The Journal of Physical Chemistry*. 116: 4206-4211.
[22] Liem, D. G., F. Miremadi, and R. S. J. Keast. 2011. Reducing sodium in foods: the effect of flavour. *Nutrients*. 3: 694-711.
[23] Doyle, M. E and K. A. Glass. 2010. Sodium reduction and its effect on food safety, food quality and human health. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 9: 44-56.
[24] Meriga, B., R. Mopuri, and T. MuraliKhrisna. 2012. Insecticidal, antimicrobial and antioxidant activities of bulb extracts of Allium sativum. *Asian Pasific Journal of Tropical Medicine*. 391-395.

SNK04-10
KARAKTERISTIK MUTU FISIK- KIMIA BAWANG MERAH PADA PENYIMPANAN DENGAN *INSTORE DRYING (Studi kasus di Kab.Brebes)*

PHYSICAL-CHEMICAL QUALITY CHARACTERISTICS OF ONION STORAGE WITH *INSTORE DRYING (A Case Study in Kab.Brebes)*

Abubakar[1*] dan Sigit Nugraha[2]

[1,2]Balai Besar Litbang Pascapanen Pertanian, Bogor

Jl.Tentara Pelajar 12, Bogor 16114

Email : abu.028@gmail.com

ABSTRAK

Bawang merah termasuk tanaman mudah rusak (perishabel), sehingga perlu penanganan dan perawatan lebih cepat untuk menghindari terjadinya kerusakan. Untuk mengurangi terjadinya susut bobot yang besar maupun penurunan kualitas, diperlukan perbaikan penanganan pascapanen, terutama proses sortasi umbi yang rusak, kemudian diikuti dengan proses pelayuan dan pengeringan dengan segera. Telah dilakukan penyimpanan bawang merah dalam istore drying kapasitas 15 ton dengan suhu ruang 40-48°C selama pengeringan dan suhu 30-35°C selama penyimpanan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sistem pelayuan dan pengeringan bawang merah yang dilakukan dalam gudang pengeringan dan penyimpanan (instore drying) menunjukkan hasil yang sangat baik, proses pelayuan berlangsung cepat selama 3 hari pada suhu 38^0 C dengan RH antara 55 – 70 %, tingkat kekeringan merata dan kualitas bawang yang dihasilkan cukup baik. Susut bobot selama proses instore drying selama 4, 8 dan 12 jam masing-masing adalah 2,41%, 3,15% dan 5,26% sedangkan cara petani dengan susut bobot masing-masing 2,17%, 4,20% dan 6,34%, Setelah proses pengeringan dengan instore drying mutu bawang merah yang dihasilkan rata-rata mutu kadar air 83,70%, kadar abu 0,70%, kerusakan 0,37 %, susut bobot 11,28% dan tingkat kekerasan 4,20 kg/m^2. Sedangkan cara petani rata-rata mutu kadar air 83,44%, kadar abu 0,72%, kerusakan 1,12%, susut bobot 16,21% dengan tingkat kekerasan 4,10 kg/m^2. Bawang merah yang disimpan di dalam instore drying setelah 8 minggu penyimpanan terjadi penurunan kadar air sebesar 2,93%, kadar abu 0,66% dan kekerasan turun sebesar 0,6 kg/m^2. Kerusakan yang terjadi sebesar 10,58% dengan susut bobot 16,11%. Sedangkan penyimpanan cara petani setelah 8 minggu penyimpanan terjadi penurunan kadar air 3,05 %, kadar abu 0,31% dan kekerasan turun 0,36 kg/m^2. Kerusakan yang terjadi sebesar 19,81% dengan susut bobot sebesar 25,29%.

***Kata kunci**: bawang merah, karakteristik, penyimpanan instore drying*

ABSTRACT

Onion includes plant species that are easily damaged (perishabel), so faster treatment and care is necessary to avoid a damage. To reduce the occurrence of large weight loss or the decrease of quality, some improvements in post-harvest handling to do especially in the process of sorting the broken,bulbs followed by the process of withering and drying quickly. The process of withering and drying of onion which have done in warehouse and instore

drying show very good result. Storage onions have been done in istore drying capacity of 15 tons during the drying room temperature 40-48°C and 30-35°C temperature during storage.The withering process takes place quickly for 3 days at temperature of 38^0 C with a relative humidity between 55-70%, the dry level is evenly and the isquality of the onion produced is quite good. The weight loss during the instore drying process for 4, 8 and 12 hours respectively 2.41%, 3.15% and 5.26%, while the weight loss of the farmer manner respectively 2.17%, 4.20 % and 6.34%, after the drying process by instore drying the quality of onion produced shows the water content quality average 83.70%, of 0.70% ash content , 0.37% damage level of weight loss 11,28% of 4.20 kg / m^2 hardness. Whereas the farmer manner shows the quality of the water content average 83.44%, of 0.72% ash content, 1.12% damage, 16.21% weight loss with a hardness 4.10 kg / m^2. Onion which stored in instore drying after 8 weeks decreased water content 2.93%, 0.66% ash content and hardness decreased by 0.6 kg / m^2. The damage occured for 10.58% with a weight loss 16.11%. While the storage of farmers manner after 8 weeks of storage decreased by 3.05% moisture content, ash content 0.31% and a hardness decreased by 0.36 kg / m^2. The damage occurred at 19.81% with a weight loss 25.29%.

***Keywords**: onion, characteristics, storage instore drying*

PENDAHULUAN

Bawang merah merupakan tanaman semusim, berbentuk rumput yang tumbuh tegak dengan tinggi dapat mencapai 15-50 cm dan membentuk rumpun. Akarnya berbentuk akar serabut yang tidak panjang. Karena sifat perakaran inilah, bawang merah tidak tahan kekeringan. Tanaman ini mempunyai ciri berumbi lapis, berakar serabut dan berbentuk daun silindris. Tanaman ini tumbuh pada dataran tinggi dan rendah, tanah lempung berpasir, gembur dan mudah meneruskan air, tetapi lebih senang tumbuh pada iklim yang kering dan udara yang panas [1].

Beberapa varietas bawang merah yang banyak di tanam di Pulau Jawa terdiri dari varietas Bima, Medan, Ampenan, Kuningan, Sumenep, Lampung, Gurgur, Lembang, Keling dan Maja Kuning. Perbedaan diantara varietas-varietas tersebut didasarkan atas perbedaan bentuk umbi, ukuran umbi, warna umbi, kekerasan umbi, rasa, aroma, umur tanam dan panjang waktu penyinaran yang dibutuhkan tanaman untuk proses pembentukan umbi.

Penerapan intensifikasi pada budidaya tanaman bawang merah, dapat meningkatkan produktivitasnya. Di Pulau Jawa rata-rata produksi bawang merah dapat mencapai antara 7,42 – 9,94 ton/hektar [2]. Peningkatan produksi tersebut belum sepenuhnya memberikan keuntungan bagi petani. Pada panen raya dengan produksi bawang yang sangat melimpah harga jual yang diterima petani sangat rendah, bahkan kadang-kadang tidak seimbang dengan biaya yang harus

dikeluarkan untuk tenaga pemanen. Oleh karena itu perlu penanganan pascapanen bawang merah yang lebih tepat.

Bawang merah termasuk jenis tanaman yang mudah rusak (*perishabel*), oleh karena itu perlu penanganan dan perawatan yang lebih cepat untuk menghindari terjadinya kerusakan bahan. Keterlambatan dalam penanganan pascapanen (*pelayuan dan pengeringan*) dapat mempercepat terjadinya proses kerusakan umbi bawang merah. Daun bawang merah akan cepat mengalami kerusakan (busuk), kemudian akan diikuti dengan kerusakan umbi dengan terjadinya proses pembusukan. Untuk mengurangi terjadinya susut bobot yang besar maupun penurunan kualitas, maka diperlukan perbaikan dalam penanganan pascapanen, terutama pada proses sortasi umbi yang rusak, kemudian diikuti dengan proses pelayuan dan pengeringan dengan segera.

Penentuan persyaratan mutu yang harus dipenuhi untuk masing-masing komoditas dipengaruhi oleh tuntutan konsumen yang menginginkan produk yang bermutu dan aman untuk dikonsumsi. Sementara itu, produk yang diterima segmen pasar dari petani/kelompok tani masih beragam baik dalam bentuk fisik, ukuran maupun kebersihan [3].

Instore drying (ID) merupakan teknologi baru yang dapat diterapkan pada petani bawang. Sebagai teknologi baru yang diterapkan pada petani, penggunaan *instore drying* perlu mendapatkan respon yang positif dalam rangka memperpanjang umur simpan.

Tujuan penelitian adalah untuk mengetahui karakteristik mutu fisiko-kimia bawang merah pada penyimpanan dengan model teknologi sistem pengeringan-penyimpanan *(instore drying*) bawang merah di tingkat kelompok tani/gapoktan

METODOLOGI PENELITIAN

Dimensi dan Spesifikasi Teknis Instore Drying

Dalam penelitian ini gudang pengering-penyimpanan (*Instore Drying*) kapasitas simpan 15.600 kg bawang merah kering simpan dengan spesifikasi bangunan sebagai berikut: ukuran bangunan 7.5 m panjang x 5.5 m lebar x 4.45 m tinggi, atap bangunan terbuat dari *fiber glass* trasparant dengan ketebalan 0.6 (mm) yang dilengkapi dengan 4 (empat) buah aerasi udara (*ballwindo*) diameter 24 (inci),

dinding bangunan terbuat dari bilik bambu dan *fiber glass*. Bagian dalam terdiri dari rak-rak yang terbuat dari kayu dan bambu untuk tempat meletakan gedengan bawang merah pada proses pengeringan dan penyimpanan. Pada dinding bagian depan dibuat 2 (dua) ventilasi (jendela), bagian belakang 3 (tiga) dan bagian samping kanan-kiri dibuat 2 (dua) buah jendela. Ventilasi-ventilasi ini berfungsi untuk membantu pengaturan suhu dan kelembaban udara di dalam ruang *instore drying*.

Disamping dinding bangunan dibuat tungku pemanas dengan sumber panas berasal dari kayu bakar yang juga dilengkapi dengan 2 (dua) unit *blower* penghisap dengan putaran/mnt 1160-1300 (rpm) dan hembusan udara 33.5 (m^3/mnt) untuk mengatur sirkulasi udara dalam gudang. Hasil pengukuran kecepatan angin yang ditimbulkan dari kipas pada rpm motor penggerak 1200 ditampilkan pada tabel 1 dan tabel 2.

Tabel 1. Pengukuran kecepatan angin di dalam instore draying, dengan manipulasi jumlah udara yang masuk ke dalam tungku pemanas

NO	Perlakuan	Kecepatan rata-rata aliran udara (m/s)	
		Tanpa cerobong	dengan cerobong
1	Tungku terbuka sebagian di depan	4.93	2.87
2	Tungku terbuka sebagian di belakang	4.05	2.75
3	Tungku tertutup seluruhnya	3.52	2.51

Dari tabel 2 menunjukkan bahwa kipas yang sudah terpasang memang masih menghasil kan kecepatan yang rendah, baik dengan kondisi aliran udara dari luar yang besar maupun dalam kondisi aliran udara dari luar yang kecil.

Tabel 2. Pengukuran kecepatan angin di dalam instore draying, dengan manipulasi jumlah udara yang masuk ke dalam tungku pemanas pada kipas aksial

NO	Perlakuan	Kecepatan rata-rata aliran udara (m/s)	
		Tanpa cerobong	dengan cerobong
1	Jendela tungku terbuka semua	10.90	8.42
2	Jendela tungku terbuka sebagian	8.56	6.35
3	Jedela tungku tertutup seluruhnya	5.70	3.63

Untuk mengetahui karakteristik ruang pengeringan-penyimpanan (*instore drying*) dan dapat mengatur kondisi ruang sesuai dengan yang dibutuhkan maka dilakukan simulasi pengukuran terhadap beberapa perlakuan kondisi *instore drying* dalam keadaan kosong tanpa isi bawang merah. Masing-masing kondisi diamati pada waktu pagi, siang dan sore hari. Beberapa perlakuan kondisi *instore drying* tersebut antara lain adalah:

1. *Instore drying* dengan kondisi jendela ditutup dan blower mati
2. *Instore drying* dengan kondisi jendela ditutup dan blower hidup
3. *Instore drying* dengan kondisi jendela dibuka dan blower mati
4. *Instore drying* dengan kondisi jendela dibuka dan blower hidup
5. *Instore drying* dengan kondisi kompor hidup, blower hidup dan jendela ditutup

Hasil pengamatan terhadap suhu dan kelembaban udara dengan beberapa perlakuan kondisi *instore drying* dalam keadaan kosong (tanpa isi bawang) disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Kisaran suhu dan kelembaban udara pada beberapa perlakuan kondisi *instore drying* dalam keadaan kosong tanpa isi bawang merah

No.	Perlakuan	Kisaran suhu (°C)	RH ruangan (%)

1.	*Instore drying* dengan kondisi jendela ditutup dan *blower* mati	30 – 45	41 – 65
2.	*Instore drying* dengan kondisi jendela ditutup dan *blower* hidup	40 – 50	41 – 60
3.	*Instore drying* dengan kondisi jendela dibuka dan *blower* mati	28 – 45	53 – 70
4.	*Instore drying* dengan kondisi jendela dibuka dan *blower* hidup	30 – 45	59 – 70
5.	*Instore drying* dengan kondisi tungku hidup, *blower* hidup dan jendela ditutup	35 – 55	39 – 60

Uji karakteristik instore drying

Sebelum dilakukan pengering-penyimpanan kondisi ruang harus bisa diatur suhu udara di dalam ruangan yang dapat dicapai, kombinasi dalam mengatur suhu ruangan seperti buka tutup jendela dan ventilasi. Pengaturan dan penempatan termometer suhu, seperti suhu bola basah, bola kering dan pengamatan suhu udara harus selalu dilakukan baik di dalam maupun diluar gudang penyimpanan. Suhu ruang penyimpanan harus selalu dijaga yaitu 40-48ºC salama proses pengeringan dan 30 - 35ºC selama proses penyimpanan

Persiapan bahan penelitian (bawang merah)

Untuk mendapatkan data yang valid perlu ditelusuri asal bahan baku yang akan digunakan, dan selanjutnya dilakukan analisis mutu awal bawang merah yang baru

dipanen terutama mutu fisiknya seperti varietas, umur panen, tingkat kadar air, tingkat kerusakan, bobot per gedengan.

Metode Sampling

Gudang penyimpanan dibagi menjadi 3 zone ulangan yaitu samping kiri (ulangan I), tengah (ulangan II) dan samping kanan (ulangan III). Daerah sampling dibagi menjadi 3 juga, yaitu bagian depan, bagian tengah dan bagian belakang (A1, A2, A3), dari masing-masing bagian ini dibagi tiga lagi, yaitu bagian bawah, bagian tengah dan bagian atas.

Sampling akan dilakukan secara acak pada setiap titik dalam ruangan penyimpanan yang sudah ditentukan.Untuk setiap komponen pengamatan disiapkan gedengan bawang merah tersendiri yang sudah diberi *kode* untuk memudahkan penelusuran dalam pengamatan. Jumlah sampel yang dianalisa sebanyak 18 sampel pada proses pengeringan dan 66 sampel pada proses penyimpanan. Kegiatan dilaksanakan di Gapokar desa Tengguli, Kecamatan Tanjung, Kabupaten Brebes, Jawa Tengah. Pengamatan dan analisis mutu fisik dilakukan di Instalasi Penelitian Pascapanen Karawang. Sedangkan analisis mutu kimia dilakukan di Laboratorium Balai Besar Litbang Pascapanen Bogor.

Analisis mutu hasil proses

Pada akhir proses diambil sampel dan dianalisis mutu fisiknya : kadar air, kerusakan, susut bobot, kekerasan umbi. Pengamatan pada penelitian ini dilakukan dalam tiga tahap yaitu sebelum proses pengeringan-penyimpanan (pengamatan awal), pengamatan pada proses pengeringan dan pengamatan pada masa penyimpanan. 1) *Pengamatan sebelum pengeringan dan penyimpanan,* meliputi : analisa mutu fisik awal bawang merah, dan warna, 2) *Pengamatan pada saat pengeringan*, perubahan mutu fisik dan susut bobot, dan perubahan warna bawang merah, 3) *Pengamatan pada saat penyimpanan*, terhadap perubahan mutu fisik dan susut bobot dan kerusakan dan perubahan warna bawang merah, 4. Parameter dan komponen mutu yang diamati yaitu : Kadar air % (metode oven), Susut bobot (%), Kerusakan (busuk, jamur, tunas dan berakar), perubahan warna bawang (cromameter/visual)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Bangunan model pengeringan- penyimpanan bawang merah ditampilkan pada Gambar 1. Persyaratan mutu yang ditetapkan dalam segmen pasar dalam pembelian bawang merah dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Persyaratan mutu bawang merah sesuai dengan permintaan segmen pasar

Kriteria	Kelas Mutu	
	Mutu I	**Mutu II**
Ukuran umbi diameter	Besar, diameter >2,5 cm	Kecil, diameter 1,5-2,5 cm
Warna umbi	Merah ungu sampai keputihan	Merah ungu sampai keputihan
Kesegaran	Segar	Segar
Kadar air (%)	80 – 85 %	75 – 80 %
Kotoran	Bebas, tidak berakar	Maks. 0,1 %, tidak berakar
Kekeringan/layu	3 %	3-5 %
Hama/ penyakit	Bebas serangga	Bebas serangga

Sumber : www.deptan.go.id.

Umbi bawang merah berkadar air tinggi yaitu sekitar 88 %. Selain itu, bawang merah juga merupakan sumber mineral terutama kalsium dan fosfor. Seperti sayuran-sayuran yang lain bawang merah mengandung sedikit protein dan lemak. Kandungan gizi bawang merah dapat dilihat pada Tabel 5. Tanaman bawang merah merupakan tanaman semusim yang diklasifikasikan dalam divisio *Spermatophyta*, sub divisio *Angiospermae*, klas *Monocotyledoneae*, ordo *Liliales*, familia *Liliaceae*, genus *Allium* dan spesies *Allium ascalonicum L*. [5]. Bawang merah berasal dari Siria dan telah dikenal manusia beberapa ribu tahun yang lalu sebagai bumbu masakan. Bawang merah ini masih satu kelompok dengan bawang bombay dan bawang putih yang biasa ditanam di daerah tropis maupun sub tropis [1].

Tabel 5. Kandungan gizi bawang merah dalam 100 gram bahan

Kandungan Gizi	Jumlah
Kadar air (gr)	88.00
Kalori (k)	39.00
Protein (gr)	1.50
Lemak (gr)	0.30
Karbohidrat (gr)	9.20
Kalsium/Ca (mmgr)	36.00
Fosfor/P (mmgr)	40.00
Besi/Fe (mmgr)	0.80
Vitamin B (mmgr)	0.03
Vitamin A (mmgr)	20.00

Sumber : Deptan [2]

Aroma dan citarasa bawang merah disebabkan oleh senyawa yang mudah menguap *(volatil)*. Diantara senyawa-senyawa tersebut adalah sulfur seperti propi-sulfur, gas yang mudah menimbulkan air mata dan beberapa aldehid seperti asetaldehida dan propionaldelhida [2]. Kandungan senyawa-senyawa yang mudah menguap dalam bawang merah dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Kandungan senyawa-senyawa yang mudah menguap dalam bawang merah

Senyawa	Jumlah (bagian/100 total)
Methyl propyl disulfide	2.0

Methylpropenyl disulfide	0.5
Dipropyl disulfide	93.0
Propylpropenyl disulfide	4.0
Dialyl disulfide	0.5

Sumber : Deptan [2]

Selama penjemuran harus sering dibalik agar keringnya merata, dan dilakukan pembersihan umbi dari tanah atau kotoran yang menempel. Bila sudah cukup kering kadar air 80 – 85 %, umbi bawang merah siap dipasarkan atau disimpan di gudang penyimpanan. Bila bawang merah disimpan sebaiknya suhu ruang penyimpanan 25 – 30°C dengan kelembaban udara 60 – 70%. Selama penyimpanan suhu dan kelembaban udara harus selalu dijaga karena ruang penyimpanan yang dingin dan lembab dapat menurunkan kualitas bawang merah (*www.deptan.go.id*)

Titik kritis kegagalan dalam penanganan pascapanen bawah merah yaitu pada tahapan pelayuan dan pengeringan. Pelayuan adalah proses pengeringan daun tanaman sampai dengan leher umbi bawang. Kegagalan proses pelayuan dapat menyebabkan infestasi bakteri pembusuk, sedangkan kegagalan pengeringan umbi bawang dapat menyebabkan rendahnya daya simpan, umbi cepat busuk, bertunas dan keluar akar. Penyemprotan dengan larutan *Maleic Hydrazide* 1500 ppm juga dapat menghambat pertunasan dengan baik [6]. Umur panen bawang merah berpengaruh nyata terhadap susut bobot, susut umbi kering dan persentase umbi protol [7].

Penggunaan gudang pengering sistem vortek statis memberikan penampakan yang baik pada bawang merah dengan susut bobot dan kebusukan sedikit, namun masih terjadi pertunasan pada penyimpanan setelah 7 minggu [8]. Penyimpanan bawang merah pada suhu 30°C dengan kelembaban (RH) 70% memberikan kualitas yang baik, karena setelah delapan minggu penyimpanan diperoleh kekerasan yang masih tinggi (2,5 mm/50g/10'), kerusakan rendah (5%) dan VRS (*volatile reducing subtance*) tinggi (69,01 mikrogrek/g). Bawang merah yang disimpan pada suhu 20°C lebih baik dibandingkan dengan suhu 0°C dan 10°C.

Untuk dapat diterapkan di tingkat petani dan pedagang kecil diperlukan adanya perekayasaan gedung yang dapat mencapai suhu ruang 30°C dan kelembaban 70%. [9]. kombinasi perlakukan pelayuan daun secara konvensional, pengering mekanis dan tanpa pemangkasan daun adalah merupakan kombinasi perlakuan terbaik dengan persentase pertunasan (0.33%), persentase susut bobot (22%), persentase kebusukan (3,00%) yang cukup rendah serta kadar total padatan terlarut cukup tinggi (14.33%) sampai 3 bulan penyimpanan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa system pelayuan dan pengeringan bawang merah yang dilakukan di dalam gudang pengeringan dan penyimapanan (instore drying) menunjukkan hasil yang sangat baik proses pelayuan dapat berlangsung cepat selama 3 hari pada suhu 38^0 C dengan relative humidity antara 55 – 70 %, tingkat kekeringan merata dan kualitas bawang yang dihasilkan cukup baik.

Hasil penelitian verifikasi dengan kapasitas gudang 15 ton bawang merah yang dilakukan di Gapokar Tunas Harapan, Tanjung Brebes menunjukkan bahwa dengan *instore drying* proses pengeringan bawang merah memerlukan waktu 2 hari lebih cepat dibandingkan pengeringan secara konvensional yang dilakukan petani.dengan total kerusakan sebesar 0,41% [4].

Karakteristik mutu bawang merah varietas Bima Brebes

Bawang merah yang digunakan dalam penelitian ini adalah varietas Bima dengan umur panen 65 hari hasil panen berasal dari petani kooperator di sentra produksi bawang merah di Kabupaten Brebes, Desa Tangguli, Kecamatan Tanjung, Jawa Tengah digunakan untuk pengamatan dan sampling. Adapun karakteristik mutu fisik awal bawang merah adalah sebagai berikut :

Tabel 7. Karakteristik mutu bawang merah varietas Bima Brebes

No	Komponen mutu	Hasil (%)	
1	Kadar Air	86.70	
2	Kadar Abu	0.86	
3	Kekerasan	4.65	
4	Warna	L : 1775 a : 1322 b : 635	x : 286 y : 247 z : 186

Proses Pelayuan Bawang Merah

Proses pelayuan dilakukan dengan tujuan untuk mempertahankan warna dari umbi yang merah mengkilat, membatasi penguapan air yang berlebihan dari umbi selama proses pengeringan dan mengurangi akibat dari kelukaan mekanis selama panen dan pengangkutan di lapangan. Proses pelayuan dapat dilakukan secara alami maupun mekanis. Pelayuan secara alami biasanya dilakukan dengan cara penjemuran di bawah sinar matahari [7]. Sedangkan pelayuan secara mekanis dilakukan dengan memanfaatkan alat atau sumber pemanas/pengering buatan (*artificial drying*). Proses pelayuan dalam *Instore Drying* dilakukan pada suhu ruang sekitar 40 – 48 °C, dan kelembaban sekitar 41 – 62 %. Pengaturan suhu ruang *Instore Drying* dilakukan dengan memanfaatkan alat pengatur aerasi udara (*ballwindo*), ventilasi (jendela), *blower* dan tungku pemanas. Sedangkan pelayuan cara petani dilakukan di ruangan terbuka dengan sumber pemanas berasal dari sinar matahari. Berdasarkan pengamatan di lapangan, suhu lingkungan pada saat proses pelayuan petani berkisar antara 30 – 40 °C dan kelembaban 50 – 70 %.

Pada proses pelayuan, parameter yang diamati adalah perubahan nilai susut bobot. Berdasarkan pengamatan, selama proses pelayuan 12 jam nilai susut bobot yang dicapai dalam *Instore Drying* adalah 4,26 % sedangkan dengan cara petani nilai susut bobotnya adalah 6,034 %.

Tabel 8. Susut bobot bawang merah selama proses pelayuan dalam *Instore Drying* dan cara petani

No.	Perlakuan	Nilai Susut bobot (%)		
		Waktu Pengamatan (jam)		
		4 jam	8 Jam	12 Jam
1.		2,41	3,15	5,26
2.	Petani	2,17	4,20	6,34

Susut bobot yang dicapai pada proses pelayuan dalam *Instore Drying* lebih tinggi dibandingkan dengan cara petani baik pada pengamatan setelah 4 jam, 6 jam maupun setelah 12 jam pelayuan. Di dalam *Instore Drying* suhu dan

kelembaban dapat dikendalikan dan disesuaikan dengan kondisi untuk proses pelayuan sehingga proses transpirasi dari umbi dan daun bawang merah berlangsung secara kontinyu sedangkan pelayuan dengan cara petani, suhu dan kelembaban selama proses pelayuan sangat dipengaruhi oleh fluktuasi suhu dan kelembaban lingkungan pada waktu proses pelayuan.

Proses pelayuan dengan cara konvensional (menggunakan sinar matahari selama 18 jam) dan mekanis (menggunakan oven *dryer* pada suhu 46 °C selama 16 jam) yaitu menghasilkan susut bobot antara 18,89 – 20,00 %[9].

Proses Pengeringan Bawang Merah

Pengeringan dilakukan dengan tujuan untuk mengurangi jumlah kandungan air dalam umbi dengan cara penguapan agar umbi dapat lebih lama disimpan dengan susut bobot yang relatif kecil dan dapat menekan seminimal mungkin infeksi penyakit selama penyimpanan. Proses pengeringan dihentikan apabila umbi telah mengkilap, lebih merah, leher umbi tampak keras dan bila terkena sentuhan terdengar gemerisik. Hasil penelitian pengeringan bawang merah menggunakan gudang pengeringan dan penyimpanan *instore drying* disajikan pada tabel 9.

Tabel 9. Rata-rata mutu bawang merah hasil percobaan pengeringan menggunakan gudang pengeringan dan penyimpanan (*instore drying)* dan cara petani

Parameter	Mutu Awal		Cara pengeringan	
	Instore drying	**Cara petani**	***Instore drying***	**Cara petani**
Kadar air (%)	86.70	86.70	83.27	83.44
Kadar abu (%)	0.86	0.86	0.70	0.72
Kerusakan (%)	0.00	0.00	0.37	1.12
Susut bobot (%)	0.00	0.00	11.28	16.21
Kekerasan (kg/m^2)	4.65	4.65	4.20	4.10

1. Kadar Air

Dalam penelitian ini pengukuran kadar air dilakukan dengan metode oven [10].

Berdasarkan hasil pengamatan diketahui bahwa kadar air bawang merah selama proses pengeringan baik dalam *Instore Drying* maupun dengan cara petani cenderung mengalami penurunan yaitu dari kadar air awal (setelah panen) 82,70 % menjadi sekitar 82,32 % dalam *Instore Drying*, dan menjadi sekitar 81,60 % pada pengeringan cara petani. Bawang merah yang dikeringkan dalam *Instore drying* mengalami penurunan kadar air yang cukup stabil dengan waktu yang lebih cepat dibanding pengeringan dengan cara petani.

2. Kadar Abu

Data kadar abu selama proses pengeringan disajikan pada Tabel 10. Pada Tabel 10 terlhat bahwa nilai kadar abu bawang merah mengalami penurunan selama proses pengeringan baik dalam *Instore Drying* maupun dengan cara petani. Nilai kadar abu bawang merah pada akhir pengeringan dalam *Instore Drying* sebesar 0,70% dan pengeringan petani menghasilkan kadar kadar abu 0,72%. Hal ini sesuai dengan Pendapat [8] mineral yang terdapat dalam abu dapat berasal dari senyawa organik, misalnya fosfor dan protein, juga mineral yang menguap selama dibakar misalnya natrium, khlor, kalium, fosfor dan belerang.

4. Kerusakan

Kerusakan bawang merah pada proses pengeringan diamati secara visual terhadap kerusakan fisik/mekanis pada umbi bawang merah seperti umbi yang lecet atau sobek serta kulit umbi yang mengelupas.

(b) Bawang hampa

(a) Bawang busuk

a. kerusakan karena busuk

b. Kerusakan karen kering

Gambar 1. Kerusakan bawang merah selama proses pelayuan-pengeringan (a dan b)

Selain itu pengamatan juga dilakukan terhadap kerusakan karena busuk/jamur, hampa/kering, berakar dan besarnya persentase bawang merah hampa/kering, kemungkinan terjadi karena adanya kontak langsung antara umbi bawang merah dengan

sinar matahari sehingga terjadi penguapan yang berlebih pada umbi bawang merah [11]. Gambar 1, menunjukkan kerusakan bawang merah karena busuk dan kering

5. Susut Bobot

Susut bobot merupakan penurunan bobot bawang merah dari bobot awal sebelum bawang merah dikeringkan. Pada Tabel 9 diatas dapat dilihat bahwa dengan waktu pengeringan yang lebih cepat yaitu 4 hari, bawang merah yang dikeringkan dalam I*nstore Drying* menghasilkan susut bobot (11,28%) lebih rendah dengan pengeringan petani (16,21%). Bila dibandingkan dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh [9], nilai susut bobot yang dihasilkan dalam penelitian ini masih jauh lebih rendah. Hasil penelitian Histifarina dan Musaddad [1] menunjukkan bahwa nilai susut bobot berkisar antara 23,81 – 36,11 % (dengan pengeringan konvensional) dan 26,58 – 33,47 % (dengan pengeringan mekanis).

6. Kekerasan

Pada beberapa komoditas pertanian kekerasan menjadi salah satu penentu tingkat kesegaran bahan. Tekstur (kekerasan) sayuran seperti halnya tekstur buah-buahan atau tanaman lainnya dipengaruhi oleh turgor dari sel-selnya yang masih hidup karena turgor berpengaruh terhadap keteguhan sel-sel parenkhima [12].

Dalam penelitian ini tingkat kekerasan bawang merah dilakukan untuk mengetahui perubahan fisik bawang merah selama pengeringan. Data hasil pengamatan terhadap kekerasan bawang merah diketahui bahwa nilai kekerasan berkisar antara 4,10 – 4,30 kg/m^2 (dalam *Instore Drying*), dan 4,00 – 4,30 kg/m^2 (dengan cara petani). Penurunan kekerasan kemungkinan terjadi karena perubahan komposisi penyusun dinding sel maupun komponen makro lainnya.

7. Warna

Perbedaan warna pada bawang merah juga dipengaruhi oleh faktor verietas, tingkat ketuaan panen (umur panen), kadar air dan lama simpan. Dalam penelitian ini pengukuran warna dilakukan dengan Crhomameter dengan nilai L *(Lightness)* adalah suatu nilai yang menyatakan tingkat kecerahan bahan. Parameter L mempunyai nilai dari 0 (hitam) sampai 100 (putih). Nilai L ini sama dengan value dalam sistem Munsell [13]. Nilai a menunjukan warna kromatik antara merah dan hijau. Nilai a antara 0 sampai dengan 100 menunjukan intensitas warna merah dan nilai a antara 0 sampai negatif 80 menyatakan intensitas kehijauan. Nilai a ini sebanding dengan nilai *hue* dalam sistem Munsell [13]. Nilai b menunjukan campuran warna biru dan kuning. Nilai b posotif dari 0 sampai 70 menyatakan intensitas warna kekuningan. Analisis dengan menggunakan chromameter didapatkan nilai-nilai L, a, b yang merupakan parameter warna dalam pengukuran sistem Hunter. Dari hasil pengamatan diketahui bahwa bawang merah yang dikeringkan dalam *Instore Drying* memiliki nilai kecerahan (L) berkisar antara 23,62 - 26.,31. Kisaran ini menunjukkan bahwa bawang merah cenderung cerah. Nilai a berkisar antara 10,15 – 12,39. Kisaran nilai ini menunjukkan bahwa bawang merah cenderung kemerahan. Sedangkan nilai b berkisar antara 18,43 – 19,75. Nilai ini menunjukkan bahwa bawang merah cenderung berwarna kekuningan. Untuk bawang merah yang dikeringkan dengan cara petani memiliki nilai kecerahan (L) berkisar antara 20,37 – 23,48 . Kisaran ini menunjukkan bahwa bawang merah cenderung cerah. Nilai a berkisar antara 9,31 – 12,69. Kisaran nilai ini menunjukkan bahwa bawang merah cenderung kemerahan. Sedangkan nilai b berkisar antara 10,92 – 17,39. Nilai ini menunjukkan bahwa bawang merah cenderung berwarna kekuningan

Proses Penyimpanan Bawang Merah

Saat penyimpanan, parameter yang diamati yaitu kadar air, kadar abu, kerusakan, susut bobot, kekerasan, dan warna. Hasil Penelitian penyimpanan bawang merah menggunakan gudang pengeringan dan penyimpanan (*instore drying)* disajikan pada Tabel 10.

Cara penyimpanan Bawang merah dalam *instore drying*

Gambar 2. Penyimpanan bawang merah dalam ruang *instore drying* dan cara petani

Tabel 10. Rata-rata mutu bawang merah setelah 8 minggu penyimpanan dengan *instore drying* dan cara petani

Parameter	mutu awal		Cara penyimpanan	
	Instore drying	**Cara petani**	***Instore drying***	**Cara petani**
Kadar air (%)	83.44	83.44	80.51	80.39
Kadar abu (%)	0,59	0,72	0.42	0.41
Kerusakan (%)	0.00	0.00	10.58	19.81
Susut bobot (%)	0.00	0.00	16.11	25.29
Kekerasan (kg/m^2.)	3.63	3.63	3.57	3.27

1. Kadar Air

Selama penyimpanan kadar air bawang merah cenderung mengalami penurunan. Hal ini terjadi baik pada bawang merah yang disimpan dalam *instore drying* maupun dengan cara petani. Namun nilai kadar air yang dicapai pada akhir penyimpanan tidak berbeda jauh antara bawang merah yang disimpan dalam *Instore Drying* dengan cara petani yaitu berturut-turut 80,51% dan 80,39%.

2. Kadar Abu

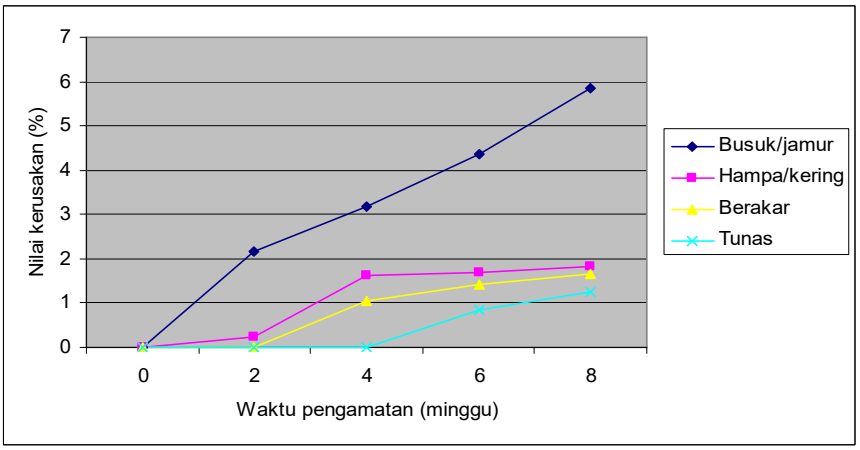
Kadar abu adalah jumlah residu anorganik yang dihasilkan dari pengabuan/pemijaran suatu produk (SNI 01-2354.1-2006). Penentuan kadar abu berhubungan erat dengan kandungan mineral yang terdapat dalam suatu bahan, kemurnian serta kebersihan suatu bahan yang dihasilkan. Kadar abu selama

penyimpanan 6 minggu sebesar 0,48 % (dalam *instore drying*) dan 0.45 % (cara petani).

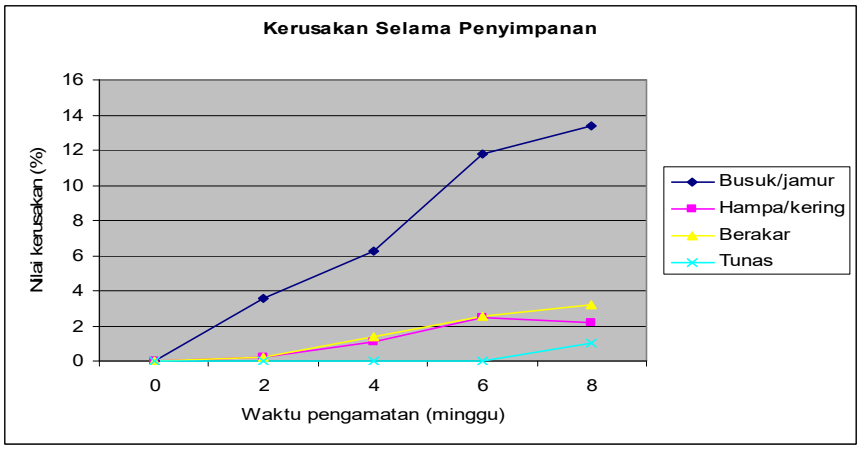
3. Kerusakan

Menurut SNI 01-3159-1992, bawang merah dinyatakan rusak apabila mengalami kerusakan atau cacat oleh sebab fisiologis, mekanis dan lain-lain yang terlihat pada permukaan. Menurut Asgar dan Sinaga [7], tingkat kerusakan, susut bobot, kadar air, kadar VRS dan kadar total padatan terlarut umbi bawang merah selama penyimpanan dipengaruhi oleh 2 faktor yaitu varietas dan cara penyimpanan. Busuk dan jamur merupakan penyebab utama kerusakan bawang merah selama penyimpanan. Beberapa mikroba yang telah teridentifikasi menyebabkan kerusakan pada bawang merah selama penyimpanan adalah *Penicillium spp*., *Aspergillus spp*., *Botrytis spp*., *Fusarium spp*., *Pseudomonas spp*., dan *Erwinia spp*. Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi perkembangan mikroba-mikroba ini adalah kondisi pelayuan yang kurang baik, penanganan selama pemanenan dan grading, dan telalu tingginya temperatur dan kelembaban selama penyimpanan (http://www.dpi.vic.gov.au).

Grafik tingkat kerusakan bawang merah selama proses penyimpanan baik dalam *instore drying* maupun penyimpanan cara petani ditampilkan pada Gambar 3.



(a) Dalam *Instore Drying*



(b) Cara Petani

Gambar 3. Tingkat kerusakan bawang merah selama proses penyimpanan dalam instore drying (a) dan penyimpanan cara petani (b)

Berdasarkan pengamatan diketahui bahwa selama penyimpanan dalam Instore *Drying* maupun dengan cara petani, pertunasan bawang merah baru terjadi pada minggu ke-8 dengan persentase berturut-turut 1,52% dan 2,25%. Menurut Histifarius dan Musaddad [1] pertunasan yang terjadi pada bawang merah dipengaruhi oleh suhu penyimpanan dan kandungan air dari umbi bawang merah. Pertumbuhan tunas pada bawang merah yang terjadi setelah 8 minggu penyimpanan ditampilkan pada Gambar 4.

Gambar 4. Pertumbuhan tunas pada bawang merah yang terjadi setelah 8 minggu penyimpanan

5. Susut Bobot

Dari hasil pengamatan selama penyimpanan 8 minggu, susut bobot bawang merah selama penyimpanan dalam *Instore Drying* mencapai 13,28%, sedangkan penyimpanan dengan cara petani mencapai 14,67%. Hal ini berarti bahwa susut bobot bawang merah selama penyimpanan baik dalam *Instore Drying* maupun cara petani mengalami peningkatan yang disebabkan oleh adanya proses transpirasi dari umbi dan daun bawang merah sebagai akibat adanya peningkatan laju respirasi. Tabel 10 menunjukkan bahwa nilai susut bobot yang dicapai pada penelitian ini lebih rendah dibandingkan dengan hasil penelitian [1], dimana persentase susut bobot dari perlakuan cara pengeringan mekanis maupun konvensional sampai 2 bulan penyimpanan menghasilkan susut bobot sekitar 13,01 – 23,43%. Asgar dan Sinaga [7] juga melaporkan bahwa bawang merah yang digantung di gudang vortex hanya dapat di simpan sampai 6 minggu. Lama penyimpanan di atas 7 minggu akan mengalami kemunduran mutu akibat tumbuhnya tunas sebesar 0,8% dan susut bobot yang tinggi (39,8%).

6. Kekerasan

Data hasil pengamatan terhadap kekerasan ditunjukkan pada Tabel 10 Dari hasil pengamatan selama penyimpanan 8 minggu diketahui bahwa nilai kekerasan bawang merah selama penyimpanan baik dalam *Instore Drying* maupun dengan cara petani memiliki kisaran antara 3,80 – 4,00 kg/m^2. Nilai kekerasan bawang merah selama penyimpanan 8 minggu cenderung menurun. Hal ini terjadi baik pada bawang merah yang disimpan dalam *Instore Drying* maupun dengan cara petani. Menurut Sinaga dan Hartuti [6], pada umunya kekerasan akan menurun selama penyimpanan. Hal ini disebabkan karena terjadinya perubahan komposisi penyusun dinding sel maupun komponen makro lainnya. Pelunakan dinding sel juga disebabkan oleh perubahan turgor sel yang menyebabkan hilangnya sifat getas dan kesegaran sayuran selama penyimpanan.

KESIMPULAN

1. Spesifikasi *instore drying* terdiri dari bangunan gudang dengan ukuran 7.5 m panjang x 5.5 m lebar x 4.45 m tinggi yang dilengkapi dengan aerasi udara *(ballwind)* 4 buah, atap terbuat dari seng dengan ketelaban 1,0 mm, tungku pemanas berbahan bakar kayu yang dilengkapi dengan kipas double aksial 16 inchi 2 blower penghisap dengan kecepatan 1400 rpm dan motor pengerak

2 HP serta ventilasi udara (jendela) yang seluruhnya dapat membantu pengaturan suhu dan kelembaban udara di dalam ruang pengeringan-penyimpanan (*instore drying*) bawang merah.

2. Umur panen bawang merah varietas Bima 65 hari dengan karakteristik mutu awal adalah kadar air 86.70%, kandungan VRS 7,02 %, kadar abu 0,86%, dan kekerasan 4,65 kg/m^2. Setelah proses pengeringan dengan *instore drying* mutu bawang merah yang dihasilkan mempunyai kadar air 83,27%, kadar abu 0,70%, kekerasan 4,20kg/m^2, kerusakan 0,37% dan susut bobot 11,28%.
3. Bawang merah yang disimpan di dalam *instore drying* setelah 8 minggu penyimpanan terjadi penurunan kadar air sebesar 2, 93%, kadar abu 0,66% dan kekerasan turun sebesar 0,6. Kerusakan yang terjadi sebesar 10,58% dengan susut bobot sebesar 16,11%. Sedangkan penyimpanan cara petani setelah 8 minggu penyimpanan terjadi penurunan kadar air 3,05 %, kadar abu 0,31% dan kekerasan turun 0,36. Kerusakan yang terjadi 19,81% dengan susut bobot 25,29%. Model teknologi sistem pengeringan-penyimpanan (*instore drying*) bawang merah di sentra produksi bawang merah dapat mempertahankan mutu dan mencegah tingginya kehilangan hasil dan kerusakan umbi. Dengan penanganan pascapanen yang baik diharapkan petani dapat melakukan penundaan penjualan bawang merah sampai diperoleh harga yang sesuai sehingga meningkatkan nilai tambah bawang merah serta menstabilkan ketersediaan benih bawang merah di tingkat petani.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Histifarina D dan Mussaddad, 1998. Pengaruh cara pelayuan daun, pengeringan, dan

pemangkasan daun terhadap mutu dan daya simpan bawang merah. Journal Hortikultura. Vol 8 (1):1036-1047.1998.

[2] Departemen Pertanian, 2004. Informasi Hortikultura Tahun 1999 – 2003 (Tanaman

Sayuran). Departemen Pertanian. Direktorat Jendral Bina Produksi Hortikultura. 2004.

[3] Nugraha, S., Yulianingsih, R. Thahir, B.A.S Santosa, Suyanti, S. Lubis. Sunarmani, D. D. Tarigan, R.S. Adiandri dan I. Pamungkas, 2007. Laporan Akhir Teknologi Sistem Pengeringan Penyimpanan Bawang Merah. Balai Besar Litbang Pascapanen Pertanian.

[4] Nugraha, S., Yulianingsih, R. Thahir, D. D. Tarigan, R.S. Adiandri dan I. Pamungkas, 2008. Laporan Akhir Teknologi Sistem Pengeringan Penyimpanan Bawang Merah. Balai Besar Litbang Pascapanen Pertanian.

[5] Bailey.1958. The Standard Cyclopedi of Horticulture. Vol. 2. The mac. Mlla. New York

[6] Sinaga, R.M dan N. Hartuti. 1991. Pengaruh cara penyimpanan terhadap mutu bawang merah *(Allium ascolanicum* L) Bul.Penel.Hort.XX(1):143-150.

[7] Asgar A., dan Sinaga R.M, 1992. Pengeringan Bawang Merah *(Allium ascalonicum L)* Dengan Mengunakan Ruang Berpembangkit Vortex. Bull. Penel. Hortikultura. Vol. XXII No. 1, 1992.

[8] Hilman Y., dan Asgar A. Pengaruh Umur Panen pada Dua Macam Paket Pemupukan terhadap Kualitas Hasil Bawang Merah (*Allim ascolonicum* L.) Kulitivar Kuning di dataran Rendah. Buletin Penelitian Hortikultura. Vol. XXVII No. 4, 1995.

[9] Mussadad D, dan Sinaga R.M, 1994 Pengaruh Suhu Penyimpanan Terhadap Mutu Bawang Merah. *(Allium Ascalonicum L.)*. Buletin Penelitian Hortikultura. Vol. XXVI. No. 2., 1994).

[10] AOAC. 1984. Official Methods of Analysis . AOAC, Virginia.

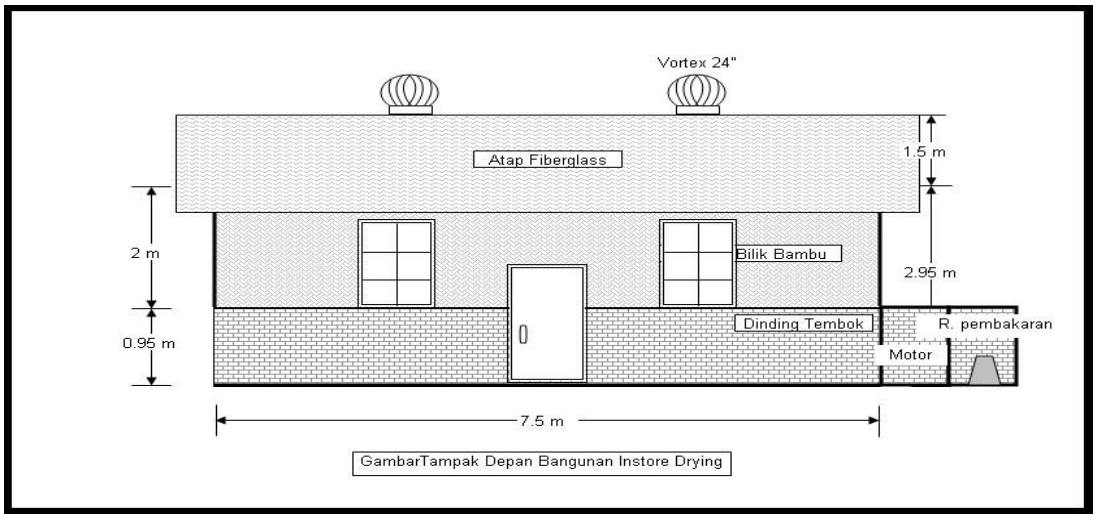
[11] Anonim. 2002. Pembakuan standar mutu produk beberapa segmen pasar di Propinsi

Yogyakarta dalam http :// www. Deptan. Go. Id/psa/doc.baku standar

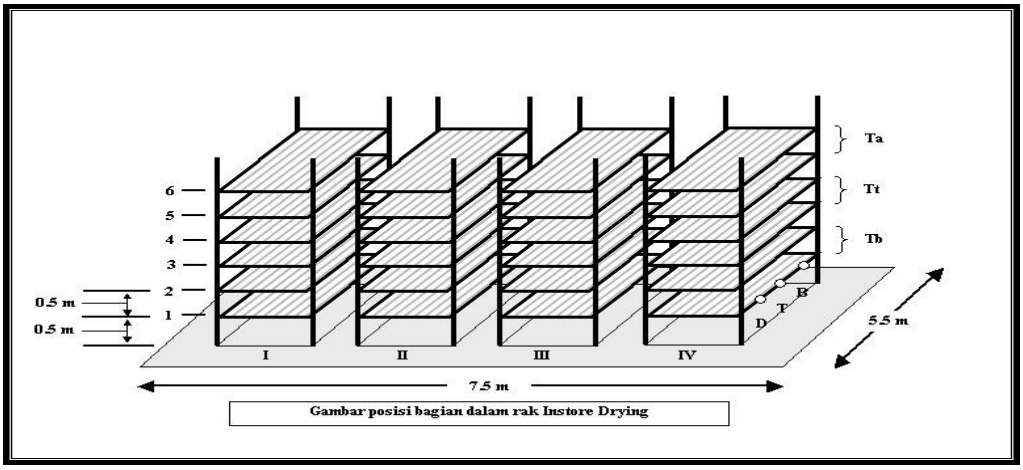
b.m.Yogya.htm.

[12] Dapertemen Perdagangan. 1990. Standar Industri Indonesia. Pengolahan Sayuran. Dep. Perdagangan Jakarta.[13] Pomeranz, Y dan E.M. Cliffon, 1980. Food Analysis Theory and Pratise. The AVI Publ. Co. Inc. Westport, Connecticut.

[14] Winarno, F.G. 1997. Kimia Pangan dan Gizi. Penerbit PT. Gramedia Pustakan Utama, Jakarta.



a. tampak depan



b.Tampak atas /dalam

KELOMPOK KEAHLIAN PENDIDIKAN KIMIA (SNK05)

SNK05-01

PRAKTIKUM BERBASIS PROYEK DALAM PERKULIAHAN KIMIA BAHAN ALAM

PROJECT BASED LABORATORY IN NATURAL PRODUCT CHEMISTRY COURSE

Aliefman Hakim*

Program Studi Pendidikan Kimia, FKIP, Universitas Mataram, 83125

email: Aliefmanhakim27@gmail.com

ABSTRAK

Metabolit sekunder dipelajari dalam perkuliahan kimia bahan alam di berbagai perguruan tinggi di Indonesia tanpa kegiatan praktikum. Di lain pihak, perkembangan penelitian pendidikan saat ini menunjukkan bahwa hakekat sains, termasuk kimia bahan alam, terdiri atas proses dan produk yang menuntut standar tinggi pada kegiatan praktikum. Salah satu jenis praktikum yang dapat diterapkan dalam perkuliahan kimia bahan alam yaitu praktikum berbasis proyek tentang isolasi senyawa metabolit sekunder dari berbagai spesies tumbuhan. Pemilihan spesies tumbuhan untuk kegiatan praktikum ini hendaknya memperhatikan tingkat kesulitan isolasi metabolit sekundernya. Dalam kegiatan praktikum berbasis proyek isolasi metabolit sekunder, peserta didik diberi kesempatan untuk merencanakan sendiri kegiatan praktikumnya dalam rangka mendapatkan senyawa murni dari berbagai spesies tumbuhan. Dalam kegiatan praktikum tersebut, peserta didik akan terlatih keterampilan mengekstraksi, fraksinasi, pemurniaan, penentuan struktur dan uji bioaktivitas senyawa metabolit sekunder. Praktikum ini dapat bermanfaat bagi mahasiswa tingkat tiga dari berbagai disiplin ilmu seperti pendidikan kimia, kimia, farmasi, dan kedokteran.

Kata Kunci: Kimia bahan alam, praktikum, metabolit sekunder.

ABSTRACT

Secondary metabolites have studied in natural product chemistry course at many universities in Indonesia without a laboratory activities. On the other hand, the development of educational research today shows that the essence of science, including natural product chemistry, consisting of processes and products that require a high standard on laboratory activities. One type of laboratory that can be applied in the natural product chemistry course is a project-based laboratory of the isolation of secondary metabolites from a variety of plant species. Selection of plant species for laboratory activity should be considered the level of difficulty of secondary metabolite isolation.In this laboratory, students are given the opportunity to design their own activities in order to obtain pure compounds from different species of plants. In the laboratory activities, students will be trained skill as extraction, fractionation, purification structure determination and bioactivity test of secondary metabolites. This laboratory can be useful for students from many different disciplines such as chemistry education, chemistry, pharmacy and medicine.

Keywords: Natural product chemistry, laboratory activities, secondary metabolites.

PENDAHULUAN

Metabolit sekunder dipelajari dalam perkuliahan kimia bahan alam di berbagai perguruan tinggi di Indonesia. Umumnya perkuliahan kimia bahan alam di Indonesia dilaksanakan 2 (dua) sks tanpa kegiatan praktikum. Di lain pihak, perkembangan penelitian pendidikan saat ini menunjukkan bahwa hakekat sains, termasuk kimia bahan alam, terdiri

atas proses dan produk yang menuntut standar tinggi pada kegiatan praktikum. Senyawa metabolit sekunder yang menjadi kajian kimia bahan alam tersebut dapat dijumpai dalam tumbuhan tingkat tinggi [1]. Senyawa metabolit sekunder bukan berasal dari jalur metabolisme utama, namun senyawa tersebut memiliki peran penting bagi tumbuhan. Misalnya, senyawa metabolit sekunder yang memiliki sifat toksik berguna bagi tumbuhan sebagai senjata pertahanan terhadap predator. Terdapat banyak bioaktivitas menarik lainnya dari senyawa metabolit sekunder yang berguna dibidang kesehatan dan obat seperti aktivitas anti miktoba [2], anti plasmodial [3], anti viral [4], antifungal [5] dan sitotoksik [6]. Saat ini, tercatat cukup banyak obat yang digunakan dibidang kesehatan yang berasal dari senyawa metabolit sekunder [7]. Berdasarkan kenyataan tersebut, terdapat banyak penelitian yang dilakukan baik oleh perguruan tinggi ataupun industri farmasi yang mengkaji senyawa metabolit sekunder dan sifat bioaktifnya. Hasil penelitian tentang senyawa metabolit sekunder tersebut sangat potensial diintegrasikan dalam pembelajaran kimia bahan alam dalam bentuk kegiatan praktikum. Tercatat beberapa publikasi yang terkait dengan praktikum kimia bahan alam yang dilakukan di Inggris [7], Amerika Seikat [8], dan irlandia [9-14]

Pemanfaatan hasil penelitian senyawa metabolit sekunder ke dalam pembelajaran kimia bahan alam dapat dilakukan melalui kegiatan praktikum berbasis proyek. Paling tidak terdapat tiga point pembelajaran yang dapat di dalami melalui kegiatan praktikum berbasis proyek senyawa metabolit sekunder meliputi: (1) prosedur isolasi metabolit sekunder yang meliputi ekstraksi, fraksinasi, pemurnian senyawa metabolit sekunder; (2) penentuan struktur senyawa metabolit sekunder berdasarkan data spektroskopi; dan (3) penentuan bioaktivitas dari senyawa metabolit sekunder yang telah berhasil diisolasi dan diidentifikasi. Praktikum ini dapat bermanfaat bagi mahasiswa tingkat tiga dari berbagai disiplin ilmu seperti pendidikan kimia, kimia, farmasi, dan kedokteran. Dalam artikel ini akan diuraikan beberapa kegiatan praktikum berbasis proyek senyawa metabolit sekunder yang meliputi: pemilihan sampel tumbuhan, ekstraksi, fraksinasi dan pemurnian, elusidasi struktur, dan penentuan bioaktivitas senyawa metabolit sekunder.

Pemilihan Sampel Tumbuhan

Penggunaan tumbuhan sebagai obat telah dilakukan secara turun temurun oleh masyarakat secara tradisional [1]. Selanjutnya pengunaan tersebut berkembang menjadi obat herbal yang dipasarkan secara komersial [8]. Dari sudut pandang kimia bahan alam, khasiat tumbuhat tersebut sebagai obat berhubungan dengan kandungan senyawa metabolit sekundernya [1]. Dalam kegiatan praktikum kimia bahan alam berbasis proyek senyawa metabolit sekunder, pemilihan sampel tumbuhan tersebut layak mempertimbangkan aspek penggunaan secara tradisional dan penggunaannya secara komersial sebagai obat herbal. Disamping hal tersebut, penelusuran literatur tentang isolasi metabolit sekunder dan

identifikasinya sangat perlu dilakukan. Adanya kandungan senyawa metabolit sekunder mayor dalam tumbuhan yang dapat terpisah dengan baik dalam kromaogram kromatografi lapis tipis (KLT) menunjukkan bahwa senyawa metabolit sekunder tersebut mudah diisolasi. Pemilihan sampel tumbuhan dengan tingkat kesulitan isolasi metabolit sekunder yang relatif mudah perlu mendapat perhatian, agar peserta didik yang belum memiliki pengalaman isolasi metabolit sekunder sama sekali dapat berhasil mendapatkan senyawa murni. Kegagalan dalam kegiatan isolasi metabolit sekunder pada kegiatan praktikum dapat menyebabkan frustasi bagi peserta didik.

Jumlah sampel tumbuhan yang dibutuhkan untuk kegiatan praktikum kimia bahan alam berbasis proyek diusahakan sesedikit mungkin. Sampel basah tumbuhan sebanyak 500 g – 1000 g dapat dipreparasi dengan cara dikeringkan dan dibuat menjadi serbuk. Dari jumlah basah tersebut dapat dihasilkan sampel kering dalam bentuk sebuk sebanyak 100 g - 300 g. Jumlah tersebut cukup untuk dapat mengisolasi senyawa metabolit sekunder mayor sebanyak 20-100 mg. Jumlah tersebut telah cukup untuk tahap elusidasi struktur metabolit sekunder dan uji bioaktivitasnya. Beberapa contoh sampel tumbuhan yang mengandung senyawa metabolit sekunder mayor dengan tingkat kesulitan isolasi metabolit sekundernya relatif mudah yaitu Centranthus ruber mengandung Valtrate [9], Leucojum aestivum mengandung galantamine [11], Tanacetum Parthenium mengandung parthenolide [12], Monascus purpureus mengandung lovastatin from [13], Cinchona calisaya mengandung cinchonine dan Quinine [14].

Ekstraksi

Pada tahap ekstraksi peserta didik dapat diarahkan untuk menghasilkan ekstrak dengan polaritas yang berbeda. Misalnya peserta didik diminta melakukan eksraksi maserasi skala kecil untuk menghasilkan ekstrak non polar, semi polar, dan polar. Peserta didik merendam masing-masing 1 g serbuk sampel tumbuhan dengan pelarut n-hesan (menghasilkan ekstrak non polar), aseton (menghasilkan ekstrak semi polar), dan metanol (menghasilkan ekstrak polar). Masing-masing ekstrak yang dihasilkan, selanjutnya di KLT menggunakan eluen yang sesuai. Dari hasil kromatogram KLT, peserta didik dapat memilih pelarut yang terbaik berdasarkan pertimbangan besarnya spot yang dihasilkan dan Rfnya. Adanya spot yang besar dan dominan menunjukkan adanya senyawa mayor dalam sampel dan Rf yang jaraknya cukup jauh antar spot menunjukkan pemisahan yang baik antar spot. Peserta didik selanjutnya dapat memilih pelarut terbaik dan melakukan ekstraksi dalam skala besar untuk menghasilkan ekstrak total. Selain maserasi, metode refluk atau soxlet dapat digunakan untuk mengekstrak metabolit sekundar dari sampel tumbuhan.

Fraksinasi Dan Pemurnian

Ekstrak yang diperoleh dari tahap ekstraksi, selanjutnya dipekatkan menggunakan rotary evaporator untuk menghilangkan pelarut. Ekstrak kental yang diperoleh

kemudian dipisahkan berdasarkan kepolarannya (fraksinasi). Tahap fraksinasi ini dapat menggunakan teknik kromatografi vakum cair (KVC) dengan menggunakan degradasi kepolaran eluen. Selanjutnya fraksi-fraksi yang dihasilkan dari kegiatan KVC diidentifikasi komponennya menggunakan KLT. Fraksi-fraksi yang memiliki spot yang sama disatukan untuk menghasilkan fraksi utama. Peserta didik kemudian dapat memilih fraksi yang potensial untuk dimurnikan dengan mempertimbangkan adanya senyawa mayor dan jumlah serta Rf spot pengotornya.

Setelah peserta didik menentukan fraksi utama yang potensial dimurnikan, selanjutnya tahap pemurnian dapat dilakukan. Pemurnian dapat menggunakan teknik rekristalisasi, kromatografi radial, atau kromatografi kolom grafitasi (KKG) tergantung pada sifat dari senyawa metabolit sekunder yang ingin diperoleh.

Elusidasi Struktur Metabolit Sekunder

Setelah peserta didik berhasil mendapatkan senyawa metabolit sekunder murni, langkah selanjutnya yaitu menentukan struktur dari metabolit sekunder tersebut. Berbagai instrumen dibutuhkan untuk dapat menentukan struktur dari suatu senyawa metabolit sekunder. Instrumen tersebut meliputi spektometer NMR (Nuclear Magnetic Reconance), spektrofotometer UV (Ultraviolet), IR (Infra Red), dan MS (Mass Specrometer).

Peserta didik dapat memulai mengidentifikasi struktur metabolit sekunder dari data 1H-NMR dilanjutkan dengan data 13C-NMR. Saat ini juga telah populer mengunakan data NMR dua dimensi seperti HMBC, HMQC ataupun COSY. Setelah itu dapat dilanjutkan dengan melakukan interpretasi data spektrum UV, IR, dan MS.

Uji Bioaktivitas Metabolit Sekunder

Peserta didik dapat diarahkan untuk menguji bioaktivitas metabolit sekunder yang telah berhasil diisolasi dan diidentifikasi struktrunya berdasarkan penggunaan sampel tumbuhan asal metabolit sekunder di masyarakat. Misalnya penggunaan daun sukun (Artocarpus altilis) dimasyarakat umumnya digunakan untuk pengobatan penyakit malaria, maka senyawa metabolit sekunder yang berhasil diisolasi dapat diuji bioaktivitasnya untuk antiplasmodial secara in vitro.

Telah banyak tumbuhan asli Indonesia yang terbukti memiliki bioaktivitas menarik secara ilmiah seperti sitotoksik, antimalaria, antiviral, antifungal, and antimikroba. Pemilihan sampel tumbuhan untuk kegiatan praktikum kimia bahan alam dapat diarahkan berdasarkan data bioaktivitas tersebut.

KESIMPULAN

Kimia bahan alam sebagai bagian dari sains hakekatnya terdiri atas proses dan produk, sehingga pembelajaran kimia bahan alam semestinya mengandung kegiatan

praktikum. Salah satu jenis praktikum yang dapat diterapkan dalam pembelajaran kimia bahan alam yaitu praktikum berbasis proyek. Peserta didik dapat diberikan proyek tentang isolasi senyawa metabolit sekunder dari berbagai spesies tumbuhan. Pemilihan sampel spesies tumbuhan untuk kegiatan praktikum kimia bahan alam ini hendaknya memperhatikan tingkat kesulitan isolasi metabolit sekundernya untuk menghindari adanya dampak frustasi pada peserta didik akibat kegagalan dalam kegiatan praktikum tersebut. Dalam kegiatan praktikum ini, peserta didik akan terlatih melakukan ekstraksi, fraksinasi, pemurniaan, penentuan struktur dan uji bioaktivitas senyawa metabolit sekunder.

DAFTAR PUSTAKA

[1]. Hakim, A., Liliasari, Kadarohman, A., Syah, Y.M. 2016. Making a Natural Product Chemistry Course Meaningful with a Mini Project Laboratory. J. Chem. Educ., 93 (1): 193–196.

[2]. Nakazawa, T., Xu, J., Nishikawa, T., Oda, T., Fujita, A., Ukai, K., Mangindaan, R. E. P., Rotinsulu, H., Kobayashi, H., Namikoshi, M. 2007. Lissoclibadins 4−7, Polysulfur Aromatic Alkaloids from the Indonesian Ascidian *Lissoclinum* cf. *badium*. *J. Nat. Prod.* 70(3): 439–442.

[3]. Linn, T. Z., Awale, S., Tezuka, Y., Banskota, A. H., Kalauni, S. K., Attamimi, F., Ueda, J., Asih, P. B. S., Syafruddin, D., Tanaka, K., Kadota, S. 2005. Cassane- and Norcassane-Type Diterpenes from *Caesalpinia crista* of Indonesia and Their Antimalarial Activity against the Growth of *Plasmodium falciparum*. *J. Nat. Prod.* 68(5): 706–710

[4]. Elfahmi, Batterman, S., Koulman, A., Hackl, T., Bos, R., Kayser, O., Woerdenbag, H. J., Quax, W. J. 2006. Lignans from Cell Suspension Cultures of *Phyllanthus niruri*, an Indonesian Medicinal Plant. *J. Nat. Prod.* 69(1): 55–58.

[5]. Gu, J. Q., Graf, T. N., Lee, D., Chai, H. B., Mi, Q.,. Kardono, L. B. S., Setyowati, F. M., Ismail, R., Riswan, S., Farnsworth, N. R., Cordell, G. A., Pezzuto, J.M., Swanson, S. M., Kroll, D. J., Falkinham, J. O., Wall, M. E., Wani, M. C., Kinghorn, A. D., Oberlies N. H. 2004. Cytotoxic and Antimicrobial Constituents of the Bark of *Diospyros maritima* Collected in Two Geographical Locations in Indonesia. *J. Nat. Prod.* 67(7): 1156–1161.

[6]. Pham, C., Hartmann, R., Müller, W. E. G., Voogd, .N., Lai, D., Proksch, P. 2013. Aaptamine Derivatives from the Indonesian Sponge *Aaptos suberitoides*. *J. Nat. Prod.* 76(1): 103–106.

[7]. Cannon, J.; Li, D.; Wood, S. G.; Owen, N. L.; Gromova, A.; Lutsky, V. 2001. Investigation of secondary metabolites in plants - A general protocol for undergraduate research in natural products. J. Chem. Educ. 78(9): 1234−1237.

[8]. Griffin, R. W. Natural products. An independent study project. 1976. *J.Chem. Educ.* 51(9): 601−602.

[9]. Doyle, A. M.; Reilly, J.; Murphy, N.; Kavanagh, P. V.; O'Brien, J. E.; Walsh, M. S.; Walsh, J. J. 2004. Nature's Sedative: Isolation and Structural Elucidation of Valtrate from *Centranthus ruber*. *J. Chem. Educ.* 81(10): 1486−1487.

[10] Kavanagh, P. V.; Douglas, R. H.; Muldowney, C. A.; Mohamed,R.; Keohane, F.; Shanahan, C.; Walsh, J. J. 2007. Detection and Quantification of Valerenic Acid in Commercially Available Valerian Products. J. Chem. Educ. 84 (5): 829−831.

[11] Halpin, C. M.; Reilly, C.; Walsh, J. J. 2010. Nature's Anti-Alzheimer's Drug: Isolation and Structure Elucidation of Galantamine from *Leucojum aestivum. J. Chem. Educ*. 87(11): 1242−1243.
[12] Walsh, E. L.; Ashe, S.; Walsh, J. J. 2012. Nature's Migraine Treatment: Isolation and Structure Elucidation of Parthenolide from *Tanacetum parthenium. J. Chem. Educ*. 89(1): 134−137.
[13] Nazri, M. M.; Samat, F. D.; Kavanagh, P. V.; Walsh, J. J. 2012. Nature's Cholesterol-Lowering Drug: Isolation and Structure Elucidation of Lovastatin from Red Yeast Rice-Containing Dietary Supplements. *J. Chem. Educ.* 89 (1): 138−140.
[14] Carroll, A. M.; Kavanagh, D. J.; McGovern, F. P.; Reilly, J. W.; Walsh, J. J. 2012 Nature's Chiral Catalyst and Anti-Malarial Agent: Isolation and Structure Elucidation of Cinchonine and Quinine from *Cinchona calisaya. J. Chem. Educ.* 89(12): 1578−1581.

SNK05-02

PENGARUH MODEL *PROBLEM BASED LEARNING* (PBL)MENGGUNAKAN METODE PRAKTIKUM TERHADAP PRESTASI BELAJAR KIMIA MATERI TITRASI ASAM BASA PADA SISWA KELAS XI IPA SMAN 2 MATARAM

THE EFFECT OF PROBLEM BASED LEARNING MODEL USING PRACTICE METHOD ON CHEMISTRY LEARNING ACHIEVEMENT IN ACID BASE TITRATION TOPICS FOR 11th GRADER SCIENCE OF SMAN 2 MATARAM

Fatimatuzzahra[1]*, Yayuk Andayani[2], dan Lalu Rudyat Telly Savalas[3]

Program Studi Pendidikan Kimia Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan Universitas Mataram
Jalan Majapahit No. 62 Universitas Mataram 83125

Email : fatimatuzzahra.algadri@ymail.com

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penerapan model Problem Based Learning dengan menggunakan metode praktikum terhadap prestasi belajar kimia materi titrasi asam basa pada siswa kelas XI IPA SMAN 2 Mataram. Penelitian ini merupakan penelitian quasi experimental atau eksperimen semu dengan desain penelitian post-test only nonequivalent control group. Populasi dalam penelitian ini adalah seluruh siswa kelas XI IPA SMAN 2 Mataram tahun pelajaran 2015/2016. Teknik penentuan sampel menggunakan purposive sampling sehingga didapatkan kelas sampel yaitu kelas XI IPA 1 sebagai kelas eksperimen dan kelas XI IPA 2 sebagai kelas kontrol. Pada kelas eksperimen dilakukan pembelajaran menggunakan model Problem Based Learning dengan metode praktikum sedangkan kelas kontrol dilakukan pembelajaran dengan menggunakan metode praktikum sederhana. Data yang dikumpulkan dalam penelitian ini berupa prestasi belajar yang diperoleh dengan teknik tes dan diolah dengan uji-t. Analisis terhadap data menunjukkan nilai t_{hitung} sebesar 2,080 dengan t_{tabel} sebesar 1,674 pada taraf signifikan 5%. Berdasarkan nilai rata-rata posttest dan ketuntasan klasikal yang diperoleh, kelas eksperimen memiliki nilai yang lebih tinggi daripada kelas kontrol. Berdasarkan kedua hasil tersebut maka dapat disimpulkan bahwa prestasi belajar kimia siswa yang diajar menggunakan model Problem Based Learning (PBL) dengan metode praktikum lebih baik dibandingkan siswa yang diajar dengan metode praktikum sederhana pada materi titrasi asam basa siswa kelas XI IPA SMAN 2 Mataram.

Kata Kunci: problem based learning, prestasi belajar

ABSTRACT

This research aimed to know the effect application of Problem Based Learning model using practice method on chemistry learning achievement in acid base titration topics for 11th grader science of SMAN 2 Mataram. This research used a quasi experimental method with a post-test only

nonequivalent control group design. The population of the research is all 11th grader science of SMAN 2 Mataram 2015-2016.The sampling was done purposively and XI IPA 1 was chosen as the experiment class and XI IPA 2 was chosen as the control class. The experiment class used Problem Based Learning model by using practice method while the control class used simple practice method. The collected data in the research were learning achievement that were obtained from test and processed by using t-test. Analysis of the data shows $t_{observed}$ is 2.080 and t_{table} is 1.684 in 5% level of signification. Based on posttest's average and classical completeness, experiment class got a higher average score than the control class. It is conclude from both result that chemistry learning achievement of students who are taught by Problem Based Learning (PBL) by using practice method better than students who are taught by the simple practice method in acid base titration topics for 11th grader science of SMAN 2 Mataram.

Keywods: Keywods: problem based learning, learning achievement

PENDAHULUAN

Dampak kemajuan teknologo dapat menimbulkan persaingan yang ketat dan permasalahan kehidupan yang semakin rumit. Melihat kenyataan ini dibutuhkannya manusia yang berdaya saing tinggi dan dapat mengatasi serta memecahkan masalah tersebut. Pendidikan merupakan sarana yang tepat untuk menanamkan pemecahan masalah terhadap siswa melalui kegiatan pembelajaran di kelas.

Kegiatan pembelajaran di kelas dipengaruhi oleh faktor internal dan eksternal. Faktor internal adalah faktor yang bersumber dari dalam diri siswa sedangkan faktor eksternal adalah faktor yang bersumber dari lingkungan luar. Faktor-faktor tersebut dapat memberikan beberapa kesulitan kepada siswa yang mempengaruhi prestasi belajarnya. Kesulitan yang dialami siswa dapat dilihat dari rata-rata nilai MID semester ganjil SMAN 2 Mataram tahun ajaran 2015/2016 pada tabel 1.1

Tabel 1.1 Rata-rata MID kelas XI di SMAN 2 Mataram Tahun Ajaran 2015/2016

No	Kelas	Jumlah Siswa	Jumlah Siswa yang Tuntas	Nilai Rata-rata	% Ketuntasan
1	XI IPA 1	28	6	70,65	21,43%
2	XI IPA 2	31	8	71,52	25,81%
3	XI IPA 3	40	0	54,17	0%
4	XI IPA 4	41	6	41,90	14,63%
5	XI IPA 5	40	4	50,80	10%
6	XI IPA 6	40	2	32,53	5%
7	XI IPA 7	39	0	27,28	0%
8	XI IPA 8	42	4	63,74	9,52%

Sumber: Arsip sekolah tahun 2015

Nilai rata-rata siswa kelas XI IPA SMAN 2 Mataram tidak mencapai nilai KKM (78), bahkan persen ketuntasannya tidak mencapai 50%. Berdasarkan hasil belajar tersebut dapat dikatakan bahwa siswa SMAN 2 Mataram memiliki prestasi belajar yang rendah, oleh karena itu dibutuhkan model dan metode pembelajaran yang sesuai sehingga membuat siswa lebih aktif, berpikir, dan berprestasi. Pembelajaran di kelas yang dapat membuat siswa aktif dan mampu menyelesaikan kesulitannya yaitu pembelajaran yang menghadirkan sebuah masalah. Hal ini sesuai dengan pernyataan Seng-Tan (2009), pendidikan harus berubah dan menggunakan sebuah "masalah" dalam pembelajaran serta meningkatkan kreativitas dengan

melakukan berbagai pengamatan untuk membangun, memperoleh, dan membentuk pengetahuan.

Pembelajaran dikelas yang memberikan masalah dan menuntut keaktifan siswa dengan disertai pengamatan langsung dapat dilakukan dengan penerapan model *Problem Based Learning* (PBL). Menurut Tampubolon dan Hambali (2014) *Problem Based Learning* (PBL) merupakan suatu model pembelajaran yang digunakan untuk membantu siswa mengembangkan kemampuan berpikir, pemecahan masalah dan keterlibatan mereka dalam pengalaman nyata dan menjadi pebelajar yang otonom dan mandiri. PBL akan lebih efektif jika dikolaborasikan dengan metode praktikum. Tahapan-tahapan dalam PBL sangat relevan dengan metode eksperimen (praktikum). Menurut Wulandari dkk (2013) praktikum adalah kegiatan yang menekankan keterlibatan secara aktif dan berusaha menekankan konsep sendiri dalam proses pembelajaran.

Namun pada kenyataanya, pembelajaran di sekolah sangat jarang menggunakan model PBL dengan metode praktikum. Berdasarkan hasil observasi, guru di SMAN 2 Mataram khususnya guru kimia lebih banyak menggunakan metode ceramah dalam pembelajarannya serta dalam melakukan praktikum mereka tidak menggunakan model PBL. Hasil observasi diperkuat dengan wawancara peneliti dengan salah satu guru mata pelajaran kimia di SMAN 2 Mataram, guru mengaku sendiri bahwa dia tidak pernah menggunakan model PBL pada saat praktikum. Penelitian tentang prestasi belajar siswa menggunakan model PBL sudah pernah dilakukan, salah satunya penelitian oleh Putri dkk (2015), menunjukkan terdapat peningkatan interaksi sosial dan prestasi belajar siswa dengan menerapkan model *Problem Based Learning* (PBL) disertai eksperimen.

Sementara untuk penelitian ini, penulis telah meneliti prestasi belajar siswa menggunakan model *Problem Based Learning* (PBL) yang dikolaborasikan dengan metode praktikum. Sehingga penelitian ini diberikan judul Pengaruh Model *Problem Based Learning* (PBL) Menggunakan Metode Praktikum terhadap Prestasi Belajar Kimia Materi Titrasi Asam Basa pada Siswa Kelas XI IPA SMAN 2 Mataram.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan metode eksperimen semu (*Quasi Experimental*) dengan desain *post-test only nonequivalent control group.* Lebih jelasnya rancangan atau desain dalam penelitian disajikan pada Tabel 1.2

Tabel 1.2 *Post-test only nonequivalent control group design*

Kelas	Perlakuan	*Posttest*
Eksperimen	X1	O
Kontrol	X2	O

Sumber: *International Journal of Training and Development*

Keterangan:

O = *Posttest* untuk mengukur prestasi belajar siswa

X1 = Perlakuan 1 (Pembelajaran pada kelas eksperimen dengan menerapkan model PBL menggunakan metode praktikum)

X2 = Perlakuan 2 (Pembelajaran pada kelas kontrol dengan menggunakan metode praktikum sederhana)

Populasi dalam penelitian ini adalah seluruh kelas XI IPA yang berjumlah 8 kelas. Teknik pengambilan sampel dengan teknik *purposive sampling* yaitu pemilihan sampel secara sengaja dan dengan pertimbangan tertentu, sehingga didapatkan dua kelas sampel. Kelas XI IPA 1 sebagai kelas eksperimen dan kelas XI IPA 2 sebagai kelas kontrol.

Prosedur

Prosedur yang akan dilaksanakan pada penelitian ini antara lain perencanaan dan pelaksanaan.

Perencanaan

Penelitian yang berhasil membutuhkan perancanaan yang matang dan terstruktur, maka dalam subbab Perencanaan akan dijelaskan kegiatan yang dilakukan pada tahap perencanaan yaitu:

1. Membuat lembar wawancara guru dan siswa serta pedoman observasi untuk mengetahui aktivitas belajar siswa dan mengajar guru selama proses pembelajaran berlangsung
2. Membuat RPP (rencana pelaksanaan pembelajaran). Rencana pelaksanaan pembelajaran (RPP) yaitu skenario yang disediakan oleh guru untuk melakukan pembelajaran yang dibuat sebelum proses belajar mengajar dimulai agar proses belajar mengajar dapat terarah.
3. Menyiapkan *handout* dan lembar kerja siswa (LKS) percobaan pada materi titrasi asam basa.
4. Membuat kisi-kisi dan tes prestasi belajar (instrument *posttest*) dalam bentuk pilihan ganda bertingkat untuk mengetahui prestasi belajar siswa pada kelas eksperimen dan kelas kontrol.

Pelaksanaan

Langkah-langkah yang dilakukan oleh peneliti pada tahap pelaksanaan adalah:

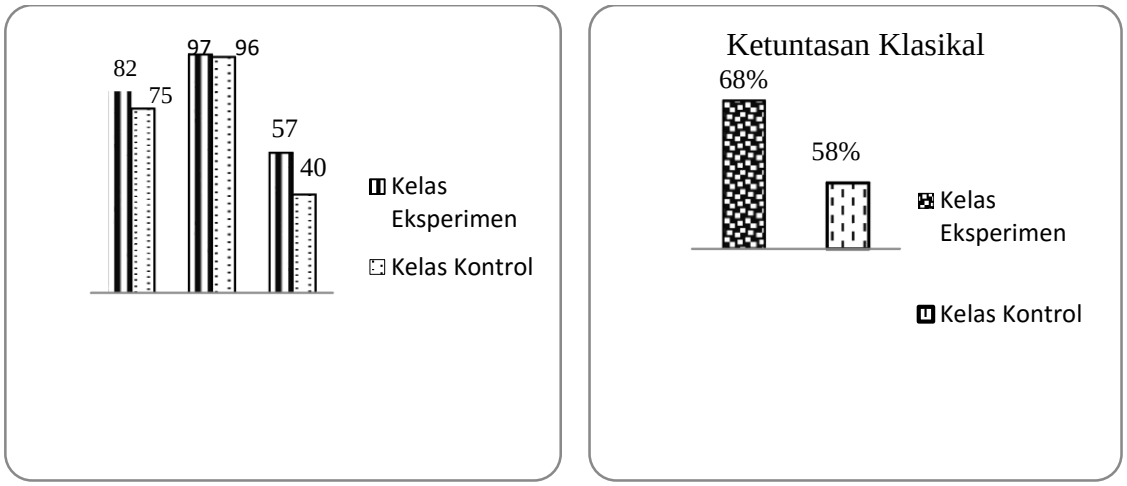
1. Melakukan wawancara dengan salah satu guru mata pelajaran kimia dan dengan 3 orang siswa kelas XI SMAN 2 Mataram
2. Melakukan observasi di kelas untuk mengetahui aktivitas belajar siswa dan mengajar guru selama proses pembelajaran berlangsung
3. Melakukan uji validitas eksternal soal *posttest* pada kelas uji coba yaitu kelas XII IPA 1
4. Melaksanakan kegiatan pembelajaran dengan model *problem based learning* menggunakan praktikum pada kelas eksperimen dan metode praktikum sederhana pada kelas kontrol.
5. Memberikan *posttest* pada kelas eksperimen dan kelas kontrol untuk mengetahui pengaruh perlakuan yang telah diberikan;
6. Menganalisis hasil *posttest* dan menyusun hasil penelitian

HASIL DAN PEMBAHASAN

Setelah kedua kelas sampel diberikan perlakuan yang berbeda, maka keduanya akan diberikan *posttest*. Dari kegiatan *posttest* diperoleh nilai rata-rata kelas eksperimen lebih tinggi

dari kelas kontrol. Namun, nilai tersebut belum dapat dijadikan sebagai acuan bahwa penerapan model PBL dengan metode praktikum memberikan pengaruh yang signifikan terhadap prestasi belajar siswa kelas XI SMAN 2 Mataram, oleh karena itu dilakukan analisis uji-t terhadap data yang telah diperoleh dari kedua kelas tersebut. Analisis uji-t menunjukkan bahwa t_{hitung} = 2,080 > t_{tabel} = 1,676 dengan taraf signifikan 5%, hal ini mengindikasikan bahwa hipotesis nol (Ho) ditolak sehingga dapat disimpulkan bahwa prestasi belajar kimia siswa yang diajar menggunakan model *Problem Based Learning* (PBL) dengan metode praktikum lebih baik dibandingkan siswa yang diajar dengan metode praktikum sederhana pada materi titrasi asam basa siswa kelas XI IPA SMAN 2 Mataram.

Dasar analisis uji-t menggunakan nilai rata-rata *posttest* dari kedua kelas sampel. Secara keseluruhan nilai dan ketuntasan klasikal kedua kelas sampel disajikan pada Gambar 1.1



Gambar 1.1 Perbandingan Nilai untuk Kelas Eksperimen dan Kontrol

Berdasarkan Gambar 1.1 dapat disimpulkan bahwa kelas eksperimen memiliki nilai rata-rata dan ketuntasan klasikal yang lebih tinggi. Perbedaan ini terjadi karena siswa pada kelas eksperimen diberikan perlakuan pembelajaran menggunakan *Problem Based Learning* dengan metode praktikum yang memberikan permasalahan kontekstual yaitu pada tahap pertama, orientasi siswa kepada masalah, siswa dilatih memecahkan masalah. Kegiatan tersebut memberikan kemampuan memahami konsep dengan cepat dan lebih mudah karena materi pembelajaran tersebut dikaitkan dengan kehidupan sehari-hari. Hal ini sesuai dengan penelitian Bilgin dkk (2009) dan Murray-Harvey dkk (2013) menyatakan bahwa pemberian masalah dalam model PBL harus diambil dari kehidupan nyata. Tasoglu dan Bakac (2014) menambahkan dalam penelitiannya bahwa PBL dapat meningkatkan pemahaman konsep siswa tentang materi pembelajaran di kelas.

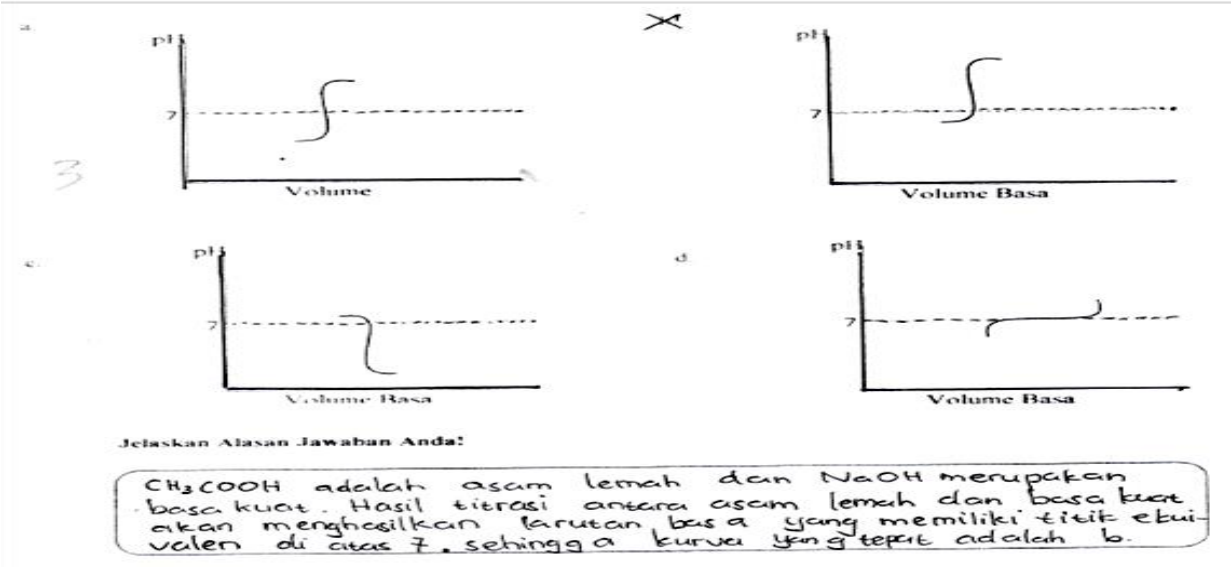
Konsep yang telah dimengerti dapat diimplementasikan secara langsung melalui metode praktikum. Kegiatan praktikum yang dilakukan oleh kelas eksperimen terintegrasi pada tahap PBL yang ketiga yaitu membantu penyelidikan mandiri dan kelompok. Melalui tahap ini siswa diberikan kesempatan untuk melakukan percobaan sendiri dan menganalisis.

Pengalaman yang didapatkan secara langsung lebih mudah diingat dan mudah untuk dihubungkan dengan konsep yang diterima. Konsep tersebut dapat membantu siswa memecahkan masalah baik dalam kehidupan sehari-hari ataupun tes yang diberikan oleh guru sehingga hal tersebut mempengaruhi prestasi belajar siswa yang lebih baik. Gambar 1.2 menunjukkan pemahaman konsep siswa setelah diajarkan menggunakan model PBL dengan metode praktikum.

A

20. Proses titrasi antara CH_3COOH dan NaOH akan menghasilkan pH yang berbeda-beda dengan volume NaOH yang bervariasi. Hubungan antara pH dan volume NaOH dapat dibuat menjadi sebuah kurva yang disebut kurva titrasi. Berdasarkan pernyataan tersebut kurva titrasi yang menunjukkan antara CH_3COOH dan NaOH adalah…

B



Gambar 1.2 Contoh jawaban siswa yang menunjukkan pemahaman konsep
A. Soal *posttest* materi titrasi asam basa B. Jawaban dan analisis siswa

Gambar 1.2 menunjukkan bahwa siswa memilih jawaban tingkat satu dengan benar disertai alasan yang sesuai dengan konsep kimia. Siswa telah mampu membuat keputusan dan memberikan penjelasan yang tepat. Keadaan tersebut didukung oleh penelitian Nowrouzian dkk (2013) yang menyimpulkan bahwa PBL dapat meningkatkan kemampuan siswa dalam membuat keputusan. Gambar 5.2 menunjukkan adanya pemahaman konsep siswa terhadap materi titrasi asam basa. Keadaan ini sesuai dengan hasil penelitian Sastradewi dkk (2015), bahwa model PBL yang dikembangkan dalam penelitiannya efektif untuk meningkatkan pemahaman konsep siswa.

Puspita dkk (2014) menyatakan dalam penelitiannya bahwa selain prestasi belajar, model PBL dengan metode praktikum akan memberikan kesempatan kepada siswa dalam membentuk sikap sains siswa. Kemampuan kognitif berupa prestasi belajar siswa harus

diikuti dengan sikap yang baik, oleh karena itu dalam penelitian ini didukung dengan data penilaian afektif dan psikomotorik. Penilaian psikomotorik dan afektif kelas eksperimen lebih tinggi daripada kelas kontrol. Berdasarkan uji hipotesis diperoleh nilai $t_{htung} > t_{tabel}$. Kesimpulannya terdapat penilaian afektif dan psikomotorik siswa yang diajar menggunakan model PBL dengan metode praktikum lebih baik dibandingkan siswa yang diajar dengan metode praktikum sederhana. siswa berani mengemukakan pendapatnya secara sopan, terstruktur baik pendapat yang berupa lisan atau tulisan serta mereka bertanggung jawab yaitu membantu dalam manambahkan jawaban atas presentasi kelompoknya. Keadaan ini didukung oleh Priadi dkk (2012) yang menyatakan bahwa PBL menumbuhkan rasa tanggung jawab yang tinggi. Tabel 1.3 menunjukkan kemampuan siswa dalam berpendapat secara tulisan:

Tabel 1.3 Perbandingan cara berpendapat siswa di Kelas Eksperimen dan Kontrol

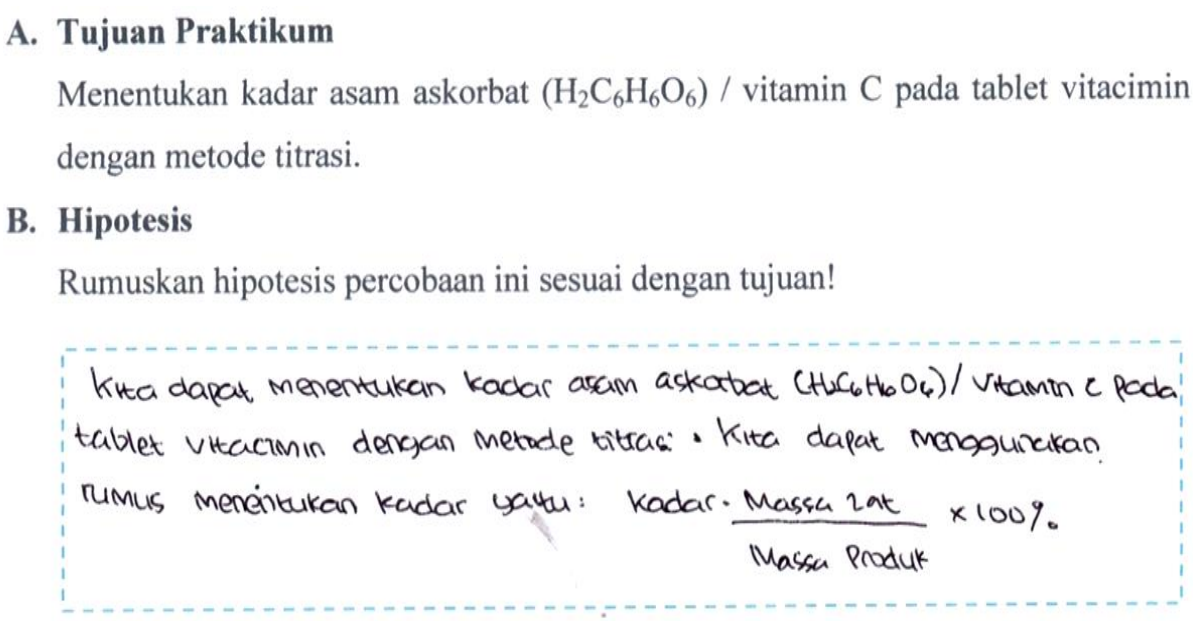
A	M_{NaOH} x V_{NaOH} x $Valensi_{NaOH}$ = M_{HCl} x V_{HCl} x $Valensi_{HCl}$ Pembahasan Pada percobaan titrasi asam basa dengan menggunakan larutan asam (HCl) dan basa (NaOH) memiliki titik ekuivalen netral 7, maka dari itu menggunakan indikator fenolftalein (pp) dengan trayek pH 8,3-10,00 yang semula berwarna bening. Setelah NaOH diteteskan dalam HCl 10 mL maka HCl terlihat berubah warna menjadi merah muda karena sebelumnya telah dicampurkan fenolftalein. Kita dapat mengetahui berapa NaOH yang digunakan dari buret setelah HCl mulai berubah warna menjadi merah muda. Melalui rumus persamaan di atas dapat dikatakan titrasi asam basa merupakan cara yang tepat menentukan konsentrasi basa/asam maupun mol ataupun volumenya.	B	Pembahasan Dalam praktikum NaOH 0,1 M 9 mL terjadi perubahan warna. Perubahan warna yang terjadi dititrasi asam basa yaitu adanya pelarutan NaOH, HCl dan indikator pp sehingga mencapai titik akhir yang dapat terjadi sesudah titik ekuivalennya tercapai (titik akhir titrasi).

A. Kelas Eksperimen B. Kelas Kontrol

Sumber: Laporan praktikum siswa

Tabel 1.3 menunjukkan cara siswa berpendapat dalam bentuk tulisan. Pendapat yang ditulis oleh kelas eksperimen lebih terstruktur dan teratur jika dibandingkan dengan pendapat dari kelas kontrol. Pendapat yang terstruktur tersebut dapat dilihat dari cara mereka menjelaskan secara urut dimulai dari menggambarkan keadaan awal praktikum secara jelas, menyebutkan solusi untuk memecahkan masalah dalam percobaan dan memberikan kesimpulan. Sementara itu, kelas kontrol menuliskan pendapat mereka dengan kurang terstruktur, mereka menuliskan keadaan praktikum disertai penyebabnya, namun penyebabnya belum tepat. Mereka juga tidak menjelaskan hasil yang mereka dapatkan sehingga tidak ada solusi dan penjelasan yang kuat.

Tingginya nilai psikomotorik dan afektif siswa pada kelas eksperimen dikarenakan pada awal kegiatan merumuskan hipotesis. Perumusan hipotesis dapat membantu mereka dalam memecahkan masalah sehingga siswa terbiasa untuk berpikir sebelum mengambil sikap dan tindakan. Gambar 1.3 merupakan contoh pembuatan hipotesis dalam praktikum.



A. Tujuan Praktikum

Menentukan kadar asam askorbat ($H_2C_6H_6O_6$) / vitamin C pada tablet vitacimin dengan metode titrasi.

B. Hipotesis

Rumuskan hipotesis percobaan ini sesuai dengan tujuan!

Kita dapat menentukan kadar asam askorbat ($H_2C_6H_6O_6$)/ vitamin c pada tablet vitacimin dengan metode titrasi. Kita dapat menggunakan rumus menentukan kadar yaitu: kadar = $\frac{\text{Massa zat}}{\text{Massa Produk}} \times 100\%$

Gambar 1.3 Contoh pembuatan hipotesis oleh siswa dalam praktikum
Sumber: Laporan praktikum siswa

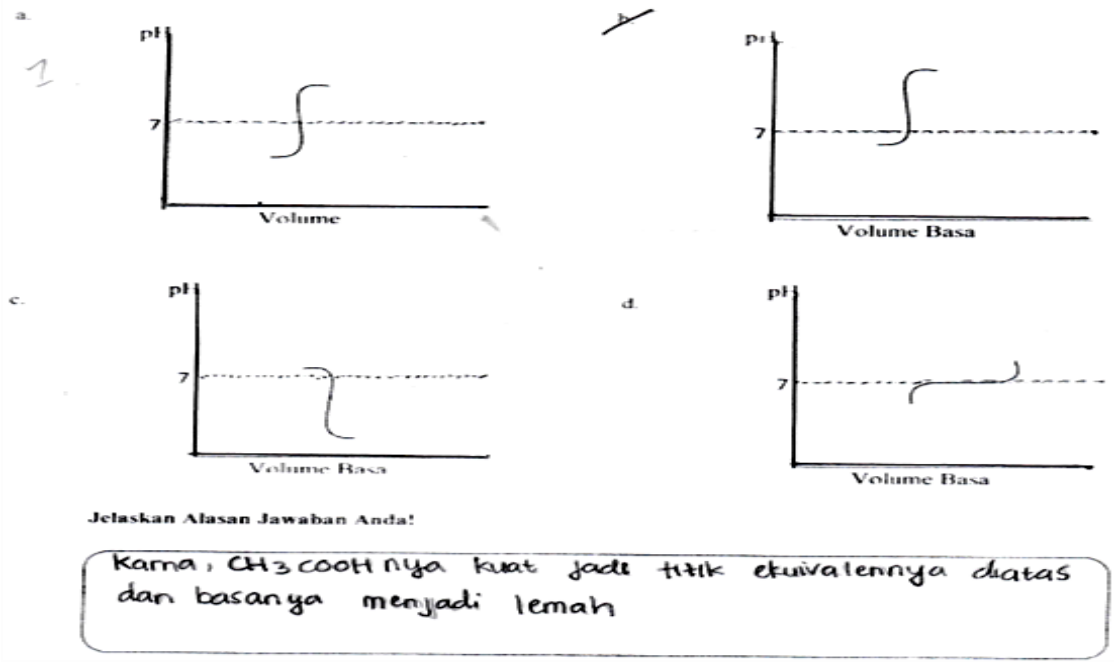
Gambar 1.3 menunjukkan siswa di kelas eksperimen telah mampu merumuskan hipotesis yang berdasarkan pada tujuan. Siswa juga mampu menambahkan jawaban hipotesisnya dengan solusi berupa rumus untuk menyelesaikan masalah yang diberikan dalam praktikum tersebut. Perumusan hipotesis memberikan kemampuan kepada siswa dalam merangkum materi pembelajaran, hal ini dapat memudahkan siswa memahami konsep titrasi asam basa dan membantu meningkatkan prestasi belajar siswa.

Gambar 1.4 menunjukkan bahwa kelas kontrol mendapatkan nilai rata-rata sebesar 75 dan ketuntasan klasikal sebesar 58,06%. Perbedaan nilai dengan kelas eksperimen disebabkan karena kelas kontrol hanya diberikan perlakuan dengan metode praktikum sederhana. Siswa tidak diberikan respon awal berupa perumusan hipotesis dan pemberian masalah bersifat kontekstual yang membantu mereka dalam memahami materi titrasi asam basa sehingga menyebabkan pemahaman konsep siswa yang rendah. Rendahnya pemahaman konsep siswa dapat dilihat pada Gambar 1.4

A

Soal:

20. Proses titrasi antara CH_3COOH dan NaOH akan menghasilkan pH yang berbeda-beda dengan volume NaOH yang bervariasi. Hubungan antara pH dan volume NaOH dapat dibuat menjadi sebuah kurva yang disebut kurva titrasi. Berdasarkan pernyataan tersebut kurva titrasi yang menunjukkan antara CH_3COOH dan NaOH adalah…



Gambar 1.4 Contoh jawaban siswa yang menunjukkan rendahnya pemahaman konsep
A. Soal *posttest* materi titrasi asam basa B. Jawaban dan analisis siswa

Gambar 1.4 menunjukkan bahwa siswa memilih jawaban tingkat satu dengan benar tetapi alasan yang ditulis tidak sesuai dengan konsep kimia. Artinya siswa belum mampu memberikan penjelasan yang tepat karena kurangnya pemahaman siswa terhadap materi titrasi asam basa.

Berdasarkan pembahasan di atas, dapat disimpulkan bahwa penerapan model *Problem Based Learning* dengan metode praktikum dapat meningkatkan pemahaman konsep siswa. Pemahaman konsep yang baik, membantu mereka dalam memecahkan masalah sehingga dapat mempengaruhi prestasi belajar siswa.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, maka dapat disimpulkan, prestasi belajar kimia siswa yang diajar menggunakan model *Problem Based Learning* (PBL) dengan metode praktikum lebih baik dibandingkan siswa yang diajar dengan metode praktikum sederhana pada materi titrasi asam basa siswa kelas XI IPA SMAN 2 Mataram.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Seng-Tan, O. 2009. *Problem-Based Larning and Creativity*. Canada : Nelson Education.
[2] Tampubolon, T. dan Hambali, T. 2014. *Pengaruh Model Pembelajaran Problem Based Learning Terhadap Hasil Belajar Siswa pada Materi Pokok Listrik Dinamis kelas X MAS 'Ibadurrahman Stabat T.P 2013/2014*. Jurnal Inpafi. Vol. 2. No. 3

[3] Wulandari, A. D., Kurnia, dan Sunarya, Y. 2013. *Pembelajran Berbasis Inkuiri Terbimbing untuk Meningkatkan Keterampilan Berpikir Kritis Siswa SMA Pada Materi Laju Reaksi*. ISSN: 2301-721X. Jurnal Riset dan Praktik Pendidikan Kimia UPI. Vol 1, No. 3.
[4] Bastiaens, T. J. 1999. *Assessing an Electronic Performance Support System for the Analysis of Jobs and Tasks*. ISSN: 1360-3736. *International Journal of Training and Development*. Vol. 3. No. 1.
[5] Putri, A. F. A., Utami, B., dan Nugroho, A. 2015. *Penerapan Model Pembelajaran Problem Based Learning (PBL) Disertai Eksperimen untuk meningkatkan Interaksi Sosial dan Prestasi Belajar Siswa pada Materi Pokok Kelarutan dan Hasil Kali Kelarutan di SMA Muhammadiyah 1 Karanganyar Tahun Pelajran 2014/2015*. ISSN 2337-9995. Jurnal Pendidikan Kimia (JPK). Vol. 4. No. 4.
[6] Bilgin, I., Senocak, E., dan Sozbilir, M. 2009. *The Effect of Problem-Based Learning Instruction on University Student's Performance of Conceptual and Quantitative Problems in Gas Concepts*. E-ISSN: 1305-8223. Jurnal EJMSTE (*Eurasia Journal of Mathematics, science & Technology Education*).
[7] Murray-Harvey, R., Pourshafie, T., dan Reges, W. S. 2013. *What Teacher Education Students Learn About Collaboration from Problem-Based Learning*. *Journal of Problem Based Learning.in Higher Education*. Vol. 1. No. 1.
[8] Tasoglu, A. K. dan Bakac, M. 2014. *The Effect of Problem Based Learning Approach on Conceptual Understanding in teaching of Magnetism Topics*. ISSN: 1306-3049. Jurnal EJPJ (*Eurasian Journal of Physics and Chemistry Education*).
[9] Nowrouzian, F. L. dan Farewell, A. 2013. *The Potential Improvement of Team-Working Skills in Biomedical and Natural Science Students Using a Problem Based Learning Approach*. *Journal of Problem Based Learning.in Higher Education*. Vol. 1. No. 1.
[10] Sastradewi, Putu F., Sadia, I. W., dan Karyasa, I W. 2015. *Pengembangan Perangkat Pembelajaran Kimia yang Menerapkan Model Problem Based Learning untuk meningkatkan Pemahaman Konsep Siswa*. E-Jurnal Program Pascasarjana Universitas Pendidikan Ganesha, Program Studi Pendidikan IPA. Vol. 5.
[11] Puspita, L., Suciati, dan Maridi. 2014. *Pengaruh Model Problem Based Learning dengan Metode Eksperimen disertai Teknik Concept Map dan Mind Maping terhadap Prestasi Belajar Biologi ditinjau dari Motivasi Belajar dan Aktivitas Belajar Siswa*. ISSN: 2252-7893. Jurnal Inkuiri. Vol. 3. No. 1.
[12] Priadi M. A, Sudarisman, S., Suparmi. 2012. *Pembelajaran Biologi Menggunakan Model Problem Based Learning Melalui Metode Eksperimen Laboratorium dan Lapangan Ditinjau dari Keberagaman Kemampuan Berpikir Analitis dan Sikap Peduli Lingkungan*. ISSN : 2252 – 7893. Jurnal Inkuiri UNS. Vol 1, No 3.

SNK05-03

KAJIAN MOTIVASI BELAJAR DAN KINERJA ILMIAH SISWA DALAM PEMBELAJARAN KIMIA DENGAN PENGGUNAAN VIRTUAL LAB DI KELAS XI SMK KESEHATAN JAMIATUL MUTTAQIN SAMARINDA

A STUDY OF STUDENTS' LEARNING MOTIVATION AND THEIR SCIENTIFIC PERFORMANCE IN LEARNING CHEMISTRY IN USING VIRTUAL LAB IN HEALTH VOCATIONAL HIGH SCHOOL JM SAMARINDA

Muhammad Ikhsan[1]*, Laode Rijai[2], dan Rahmad Gunawan[3]

Universitas Mulawarman Samarinda 75119
Email: ichsanchemist@gmail.com

ABSTRAK

Praktikum Virtual lab digunakan untuk menggantikan praktikum riil disekolah. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui bagaimana motivasi belajar dan kinerja ilmiah dengan penggunaan virtual lab, untuk mengetahui hubungan kinerja ilmiah dengan hasil belajar kimia dan untuk mengetahui hubungan motivasi belajar siswa dengan kinerja ilmiah siswa.

Data dikumpulkan dari 23 siswa kelas XI Keperawatan SMK Kesehatan Jamiatul Muttaqin. Variabel yang diukur adalah motivasi belajar siswa, kinerja ilmiah siswa dan hasil belajar kimia siswa.metode penelitian ini menggunakan metode kualtitatif dan metode kuantitatif.

Hasil penelitian yang diperoleh adalah a) motivasi belajar kimia siswa dengan penggunaan virtual lab tergolong tinggi dengan skor rata-rata angket 73.28 b) Kinerja ilmiah siswa dengan penggunaan virtual lab tergolong tinggi dengan skor rata-rata angket 76.86 c) terdapat hubungan yang signifikan antara kinerja ilmiah siswa dengan hasil belajar kimia dengan nilai r sebesar 0,715 d) terdapat hubungan yang signifikan antara motivasi belajar siswa dengan kinerja ilmiah siswa dengan penggunaan virtual lab dengan nilai r sebesar 0,867

Kata Kunci : Motivasi belajar , Kinerja Ilmiah Siswa, Virtual lab

ABSTRACT

Virtual lab practice is used to replace the real practice at school. This study aimed to find how the students' learning motivation and their scientific performance in using virtual lab, to find the relationship between the students' scientific performance and their chemistry achievement and also to find the relationship between students' learning motivation and their scientific performance.

The data were derived from 23 eleventh grade students from Nursery Class in Health Vocational High School Jami'atul Muttaqin. The research variables were students' learning motivation, their scientific performance and their chemistry achievement. This research used both qualitative and quantitative method.

The result of the research revealed that a) the students' learning motivation in using virtual lab was high with the average score 73.28, b) the students' scientific performance in using virtual lab was in high category with the average score 76.86, c) there was a significant relationship between the students' scientific performance and their chemistry achievement with score of r 0,715, d)there was a significant relationship between the students' learning motivation and their scientific performance in using virtual lab with score of r 0,867

Keywords: Learning motivation, Students' scientific performance, Virtual lab

PENDAHULUAN

Guru professional pada pendidikan abad 21 harus memiliki keahlian dalam memilih metode mengajar dan media pembelajaran untuk menghasilkan proses belajar mengajar yang lebih baik. Menurut Arsyad (2002:3) bahwa " dalam suatu proses belajar mengajar media pembelajaran sangat dibutuhkan , dimana dengan menggunakan media pembelajaran akan dapat membangkitkan motivasi, rangsangan belajar serta membawa pengaruh psikologis terhadap siswa, sehingga siswa menjadi lebih mengetahui dan mengetahui tentang materi yang dipelajariny [1].

Kurikulum menuntut bahwa kompetensi siswa bukan hanya pada penguasaan konsep materi, namun juga sikap dan kinerja ilmiah siswa yang dapat diamati pada kegiatan praktikum (Depdiknas 2006) [2]. Untuk itu, peran penting guru untuk meningkatkan motivasi belajar kimia dan kemampuan kerja ilmiah siswa. Melalui virtual lab guru dapat melaksanakan praktikum secara virtual sehingga dapat mengembangkan kemampuan merumuskan masalah, mengajukan dan menguji hipotesis, mengetahui alat dan bahan dan prosedur kerja, mengumpulkan data, menganalisis data, membuat suatu kesimpulan dan

mengkomunikasikan hasil praktikum baik secara tulisan maupun lisan.

SMK Kesehatan Jamiatul Muttaqin merupakan salah satu sekolah yang terdapat pembelajaran kimia, tentunya kegiatan praktikum harus dilaksanakan pada pembelajaran kimia, akan tetapi selama ini pembelajaran kimia dilaksanakan hanya secara konvensional, untuk praktikum kimia tidak dapat dilaksanakan karena tidak adanya fasilitas laboratorium kimia namun memiliki prasarana penunjang komputasi. Pokok bahasan titrasi asam dan basa merupakan salah satu materi kimia yang terdapat kegiatan praktikum, namun kegiatan ini tidak dapat dilaksanakan karena keterbatasan laboratorium kimia sehingga materi tersebut diberikan secara konvensional dan untuk hasil belajar kimia siswa sudah mencapai kkm namun masih bisa ditingkatkan lagi dengan memberikan proses pembelajaran yang kreatif dan inovatif menggunakan *virtual lab* dengan melihat motivasi belajar kimia dan kinerja ilmiah siswa.

Menurut Fakhrur razi [3], motivasi belajar merupakan factor yang sangat penting sehingga semakin tinggi motivasi belajar maka semakin tinggi hasil belajar siswa, sehingga peneliti dalam penelitian ini bertujuan ;

1. Untuk Mengetahui seberapa besar motivasi belajar siswa dalam pembelajaran kimia dengan penggunaan *virtual lab*
2. Untuk Mengetahui kemampuan kinerja ilmiah siswa dalam pembelajaran kimia dengan penggunaan *Virtual lab*
3. Untuk Mengetahui hubungan antara Kinerja Ilmiah siswa menggunakan media *virtual lab* dengan hasil belajar kimia siswa kelas XI Keperawatan SMK Kesehatan Jamiatul Muttaqin Samarinda
4. Untuk Mengetahui hubungan antara motivasi belajar siswa dengan kinerja ilmiah siswa kelas XI Keperawatan SMK Keseatan Jamiatul Muttaqin Samarinda ?

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilaksanakan di SMK kesehatan Jamiatul Muttaqin Samarinda di kelas XI keperawatan yang berjumlah 23 siswa pada tahun pembelajaran 2015/2016. Penelitian ini dilaksanakan dengan menggunakan pendekatan kualitatatif dan pendekatan kuantitatif. Data pada penelitian dikumpulkan melalui data hasil angket, wawancara siswa, wawancara guru serta observasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan terhadap Siswa Kelas XI Keperawatan SMK Kesehatan Jamiatul Muttaqin yang berjumlah 23 siswa , dan 1 guru mata pelajaran Kimia , maka diperoleh hasil motivasi belajar dan kinerja ilmiah siswa pada materi pembelajaran titrasi asam basa menggunakan *Virtual lab*, dapat dilihat pada uraian dibawah ini :

Motivasi Belajar

Berdasarkan hasil pengumpulan data penelitian, motivasi belajar siswa yang berjumlah 23 siswa memiliki nilai rata-rata sebesar 73,28 dengan standar deviasi sebesar 6,27 nilai maksimum dan nilai minimum yang diperoleh berturut-turut adalah 83,0 dan 58,5. Gambaran Motivasi belajar siswa secara distribusi persentase disajikan dalam tabel berikut :

Tabel 1. Tabel Distribusi Responden Menurut Kategori Motivasi Belajar

Motivasi belajar	Frekuensi	Persentase	Persentase Kumulatif
Sangat Tinggi	2	8.70	100,00
Tinggi	19	82.60	91.30
Sedang	2	8.70	8.70
Rendah	0	0	00
Sangat Rendah	0	0	00
Total	23	100.00	

Terlihat bahwa responden paling banyak pada motivasi belajar kategori tinggi yaitu sebesar 82.60 persen dari keseluruhan, terdapat juga responden pada motivasi belajar dalam kategori sangat tinggi dan sedang yaitu sebesar 8.70 persen dari jumlah responden dan tidak ada responden pada motivasi belajar kategori rendah dan sangat rendah. Berdasarkan harga harga pada statistik deskriptif dan besaran pada tabel distribusi maka dapat dikatakan bahwa motivasi belajar siswa tergolong tinggi.

Implikasi dari hasil penelitian ini, bahwa hasil belajar kimia dapat ditingkatkan dengan cara meningkatkan motivasi belajar dan meningkatkan kinerja ilmiah siswa. berdasarkan penelusuran angket motivasi belajar ditemukan masih ada beberapa siswa yang masih mengalami kesulitan untuk memahami materi pembelajaran dengan praktikum virtual lab, tidak percaya diri, masih sulit dalam menyelesaikan tugas-tugas, menganggap virtual lab kurang menarik, tidak puas terhadap hasil yang dicapai, tidak fokus dalam kegiatan pembelajaran, tidak menyenangi pembelajaran dengan praktikum virtual lab sehingga tidak ingin mengetahui lebih lanjut, merasa tidak dihargai pendapatnya pada kegiatan umpan balik stelah praktikum, merasa tidak berperan dalam pembelajaran, tidak tepat waktu mengkuti

pembelajaran dengan *virtual lab*, tidak termotivasi mempelajari kimia dengan virtual lab, kesulitan menjalan *software virtual lab* dan merasa animasi dalam virtual lab tidak membantu dalam memahami pelajaran kimia khusunya materi titrasi asam basa. Temuan tersebut didukung sesuai dengan hasil wawancara bahwa terdapat beberapa siswa yang masih kesulitan untuk melaksanakan praktikum virtual lab dan masih ada yang tidak aktif dalam proses kegiatan belajar mengajar.

Menurut Oemar Hamali (2009: 166-168) cara untuk membangkitan motivasi belajar siswa dalam kegiatan belajar di sekolah yaitu dengan cara ; a) memberi angka b) pujian c) Hadiah d) kerja kelompok e) persaingan f) Sarasme g) Penilaian h) karyawisata i) film pendidikan [4]

Adapun menurut peneliti untuk meningkatkan motivasi belajar pada penelitian yang dilaksanakan terdapat beberapa hal yang dilakukan yaitu untuk meyakinkan dan meningkatkan kepercayaan diri siswa hendaknya guru memberikan citra positif kepada siswa seperti tidak meremehkan siswa tersebut ketika mengajukan sebuah pertanyaan , jika siswa mengemukakan suatu jawaban jangan serta merta menyatakan jawaban mereka salah tapi berikan mereka kebebasan berpendapat, selain itu menjadi guru yang santun akan memberikan suasana siswa nyaman berdiskusi sehingga siswa tidak merasa takut untuk mengemukakan pendapat, menjadi guru juga hendaknya bersabar membuat siswa berani untuk berbicara, biasakan mereka mengangkat tangan dan berbicara. Guru dapat memberikan pemahaman lebih dalam tentang tugas-tugas yang diberikan kepada siswa dengan memberikan ruang dan waktu yang lebih banyak untuk berdiskusi guna mendukung pencapain tujuan pembelajaran.

Pembelajaran *virtual lab* dapat divariasikan dengan video animasi titrasi asam basa yang menarik sehingga pembelajaran tidak membosankan, hal ini membuat siswa dapat memvariasikan apa yang mereka lakukan dan yang mereka tonton di video animasi. Guru Menciptakan suatu tantangan yang meningkatkan rasa ingin tahu siswa, menciptakan iklim agar siswa ikut terlibat aktif dalam kegiatan pembelajaran, menciptakan iklim kegiatan belajar yang menyenangkan sehingga terciptanya pembelajaran aktif dan menarik.

Pembelajaran dengan praktikum virtual lab ini hendaknya guru memperhatikan waktu dan mengingatkan siswa agar tepat waktu dalam pembelajaran ini, karena ketika ada yang terlambat mereka akan ketinggalan mengikuti praktikum yang dilaksanakan.begitu juga ketika siswa terlihat tidak aktif maka guru wajib melakukan pendekatan dan memberikan semangat bahwa siswa wajib dan bisa melakukan tugas tersebut.

Kinerja Ilmiah Siswa

Berdasarkan hasil pengumpulan data penelitian, kinerja ilmiah siswa yang berjumlah 23 siswa memiliki nilai rata-rata sebesar 76.86 dengan standar deviasi sebesar 7.01, nilai

maksimum dan nilai minimum yang diperoleh berturut-turut adalah 88.0 dan 64.0. Gambaran kinerja ilmiah siswa secara distribusi persentase disajikan dalam tabel berikut :

Tabel 2 Tabel Distribusi Responden Menurut Kategori Kinerja Ilmiah

Kinerja ilmiah	Frekuensi	Persentase	Persentase Kumulatif
Sangat Tinggi	7	30.40	100,00
Tinggi	16	69.60	69.60
Sedang	0	0	00
Rendah	0	0	00
Sangat Rendah	0	0	00
Total	23	100.00	

Terlihat bahwa responden paling banyak pada kinerja ilmiah kategori tinggi yaitu sebesar 69.60 persen dari keseluruhan, terdapat juga responden pada motivasi belajar dalam kategori sangat tinggi yaitu sebesar 30.40 persen dan tidak ada responden yang tergolong sedang, rendah ataupun sangat rendah.

Berdasarkan penelusuran angket kinerja ilmiah siswa ditemukan masih ada beberapa siswa yang mengalami kesulitan dalam melaksanakan praktikum dengan *virtual lab*, belum memiliki pemahaman yang memadai tentang kinerja ilmiah, belum bisa menyusun suatu hasil pengamatan, belum mengenal alat dan bahan praktikum kimia, kesulitan menuliskan data hasil kegiatan, kesulitan berkreasi dengan software *virtual lab,* lemahnya kemampuan berdiskusi dengan teman kelompok, kesulitan dalam presentasi didepan kelas, lemahnya kemampuan dalam mengajukan suatu pendapat dan malu bertanya kepada guru.

Sedangkan untuk meningkatkan kinerja ilmiah siswa hal-hal yang perlu diperhatikan adalah membiasakan siswa untuk melakukan suatu kegiatan praktikum baik real ataupun virtual, praktikum riil memang lebih baik jika dapat dilaksanakan pada siswa, namun tentunya praktikum riil membutuhkan fasilitas yang memadai, baik dari segi alat dan bahan khususnya alat dan bahan kimia yang tergolong langka terdapat di jenjang SMK. Namun kegiatan ini tentunya tetap harus dilaksanakan agar kemampuan sains metode ilmiah dan sikap ilmiah siswa dapat dikembangkan, *virtual lab* inilah menjadi suatu solusi bagi guru.

Sebagai seorang siswa yang belajar sains khususnya mata pelajaran kimia kemampuan Metode ilmiah dan sikap hendaknya diberikan pemahaman yang memadai dari guru kimia. Hadirnya *virtual lab* untuk menggantikan praktikum riil dengan praktikum virtual menurut peneliti siswa tetap dapat memunculkan metode ilmiah dan sikap ilmiah siswa, misalnya dalam melaksanakan praktikum virtual guru tetap menghadirkan unsur metode ilmiah misalnya merumuskan suatu masalah, mengidentifikasi masalah, merumuskan suatu

tujuan praktikum, menyiapkan alat dan bahan, menuliskan suatu prosedur, menganalisis data, membuat suatu kesimpulan, menyusun suatu laporan serta mempresentasikan laporan kegiatan praktikumnya.

Untuk meningkatkan kinerja ilmiah siswa perlu merangsang psikomotorik siswa, sehingga pada praktikum *virtual lab* siswa tidak hanya menonton seperti video simulasi umumnya, namun mereka dapat melaksanakan langsung kegiatan tersebut seperti mereka menyusun suatu rangkaian titrasi, merekan memasukkan bahan kimia pada buret, mereka dapat melihat langsung dan membedakan mana titrat dan titran.

Peningkatan kinerja ilmiah siswa juga dapat diketahui pada saat mereka berdiskusi ketika ada kelompok lain yang mempresentasikan dan salah satu kelompok lain mengemukakan pertanyaan atau berpendapat mengenai praktikum tersebut, untuk itu guru harus menumbuhkan nilai nilai jujur, saling menghormati pendapat orang lain, mampu mengemukakan pendapatnya dan berbicara di depan teman sejawatnya.

Hubungan kinerja Ilmiah dengan Hasil Belajar kimia

Hasil analisis menggunakan spss untuk melihat hubungan variabel kinerja ilmiah dengan hasil belajar kimia maka diperoleh Nilai R = 0.715 yang memiliki nilai signifikansi sebesar 0.000, Karena nilai signifikansi < 0.05 maka H_0 ditolak dan H_a diterima sehingga disimpulkan terdapat hubungan yang signifikan antara kinerja ilmiah siswa menggunakan *virtual lab* dengan hasil belajar siswa SMK Kesehatan Jamiatul Muttaqin. Karena Nilai koefisien korelasi sebesar 0.715 maka dapat disimpulkan hubungan antara variabel kinerja ilmiah dengan hasil belajar kimia memiliki hubungan yang kuaT

Tabel 3. Correlations

		Hasil Belajar	Kinerja Ilmiah
Hasil Belajar	Pearson Correlation	1	.715**
	Sig.(2-Tailed)		.000
	N	23	23
Kinerja Ilmiah	Pearson Correlation	.715**	1
	Sig. (2 Tailed)	.000	
	N	23	23

Hubungan Motivasi Belajar dengan Kinerja Ilmiah

Hasil analisis menggunakan spss untuk melihat hubungan variabel Motivasi Belajar dengan Kinerja ilmiah siswa maka diperoleh Nilai R = 0.867 yang memiliki nilai signifikansi sebesar 0.000, Karena nilai signifikansi < 0.05 maka H_0 ditolak dan H_a diterima sehingga disimpulkan terdapat hubungan yang signifikan antara motivasi belajar siswa menggunakan *virtual lab* dengan kinerja ilmiah siswa SMK Kesehatan Jamiatul Muttaqin. Karena Nilai koefisien korelasi sebesar 0.867 maka dapat dikategorikan variabel memiliki hubungan yang tergolong sangat kuat.

Tabel 4. Correlations

		Kinerja Ilmiah	Motivasi Belajar
Kinerja Ilmiah	Pearson Correlation	1	.867**
	Sig.(2-Tailed)		.000
	N	23	23
Motivasi Belajar	Pearson Correlation	.867**	1
	Sig. (2 Tailed)	.000	
	N	23	23

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis data, deskripsi, pengujian hasil penelitian, dan pembahasan, dapat diambil kesimpulan, bahwa:

- Motivasi belajar siswa SMK Kesehatan Jamiatul Muttaqin tergolong tinggi ditunjukkan dengan rata-rata skor sebesar 73,28 dengan 82.60 % atau 19 siswa memiliki kategori motivasi tergolong tinggi, 8,70 % atau 2 siswa memiliki kategori sangat tinggi serta tidak ada siswa yang tergolong rendah atau sangat rendah.
- Kinerja ilmiah siswa SMK Kesehatan Jamiatul Muttaqin tergolong Tinggi ditunjukkan dengan rata-rata skor sebesar 76,86 dengan 69,60 % atau 16 siswa memiliki kategori kinerja ilmiah siswa tergolong tinggi, 30,40 % atau 7 siswa memiliki kategori sangat tinggi serta tidak ada siswa yang tergolong rendah atau sangat rendah.
- Terdapat hubungan yang signifikan Kinerja ilmiah dengan hasil belajar kimia menggunakan praktikum virtual lab dengan nilai r yang diperoleh sebesar 0.715.
- Terdapat Hubungan yang signifikan antara motivasi belajar kimia dengan kinerja ilmiah siswa dengan nilai r yang diperoleh sebesar 0,867.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada

- Dekan Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan
- Ketua Program Pascasarjana Pendidikan Kimia Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan
- Lembaga Penyedia Dana Pendidikan (LPDP)

Yang telah memberikan dukungan financial terhadap penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Arsyad. 2002. *Media Pembelajaran*.. Rajawali Pers. Jakarta

[2] Depdiknas. 2006. Kurikulum Tingkat Satuan Pendidikan. Jakarta:Depdiknas Dirjen Manajemen Pendidikan Dasar dan Menengah.

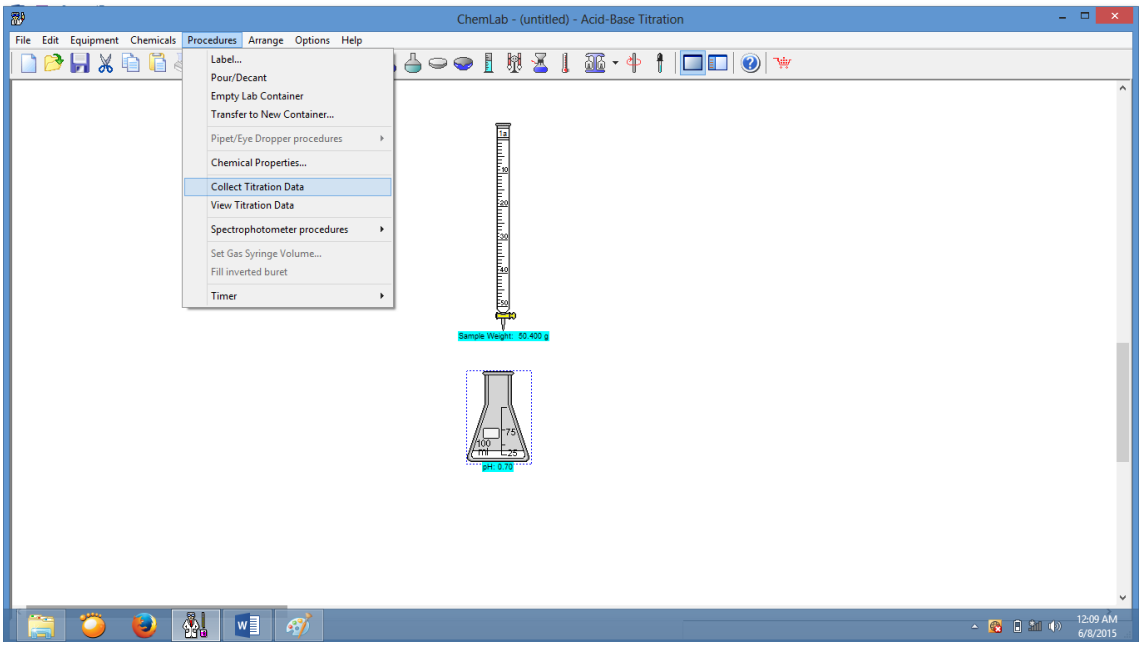
[3] Fakhrur razi. 2013. Hubungan Motivasi dengan Kinerja Ilmiah Siswa dalam Pembelajaran Fisika Menggunakan Virtual Laboratory di Kelas X SMAN Kota Padang.Jurnal Tekhnologi Informasi & Pendidikan.Vol. 6. No.2. hal 1-2

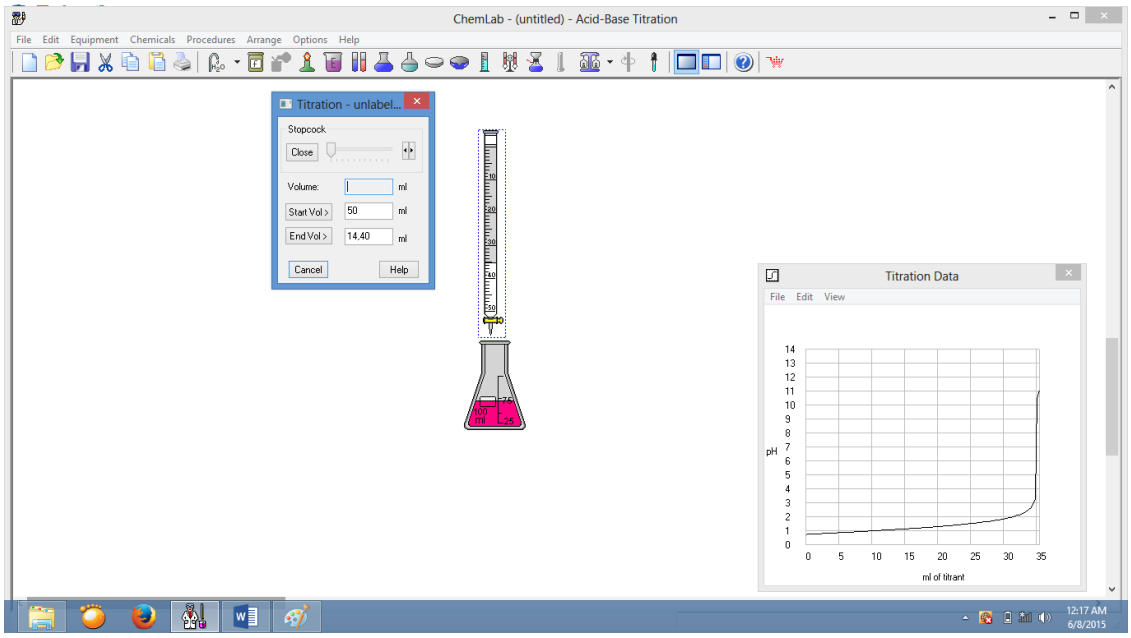
[4] Hamalik, O.. 2009. *Proses Belajar Mengajar.* PT Bumi Aksara. Jakarta

[5] Sarwono, Jonathan. 2011. *Mixed Methods Cara Menggabung Riset Kuantitatif dan Riset Kualitatif Secara Benar*. PT Elex Media Komputindo. Jakarta

[6] Tuysuz, Cengiz. 2010. *The Effect of Virtual Laboratory on Student Achievement and Attitude in Chemistry*. International Online Journal of Educational Sciences, 2 (1), 37-53.

LAMPIRAN





Gambar 1. Tutorial Virtual Lab

SNK05-04

PENGARUH MODEL PEMBELAJARAN BERBASIS MASALAH DENGAN LEMBAR KERJA BERBASIS MASALAH TERHADAP HASIL BELAJAR KIMIA SISWA KELAS X SMA NEGERI 1 KEDIRI

THE EFFECTS OF PROBLEM BASED LEARNING (PBL) WITH PROBLEM BASED WORKSHEETS ON THE RESULTS OF CHEMISTRY LEARNING OF CLASS X SMA NEGERI 1 KEDIRI

Yuyum Fahmidani[1*], Agus Abhi Purwoko[1], Yayuk Andayani[1]

Universitas Mataram, Mataram, 83125

email: yuyumff@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penerapan model pembelajaran berbasis masalah (Problem Based Learning) terhadap hasil belajar kimia siswa kelas X SMA Negeri 1 Kediri tahun pelajaran 2015/2016 pada materi konsep oksidasi reduksi. Penelitian ini merupakan penelitian eksperimen semu (quasi eksperimen) dengan desain non equivalen pretest-posttes control group design. Populasi penelitian adalah 115 orang siswa kelas X yang terbagi dalam 5 kelas. Pengambilan sampel dilakukan dengan memilih kelas secara undian dan terpilih kelas X A sebagai kelas eksperimen yang diberikan perlakuan berupa penerapan model pembelajaran berbasis masalah (PBL) dengan bantuan lembar kerja siswa (LKS) berbasis masalah dan kelas X B sebagai kelas kontrol yang diajarkan dengan model pembelajaran langsung (Direct Instruction). Instrumen yang digunakan untuk mengukur kemampuan awal siswa (pretest) dan untuk mengukur hasil belajar siswa adalah soal esai. Hasil belajar siswa setelah dikonversi menjadi nilai logit dalam aplikasi pemodelan Rasch pada kelas eksperimen dan kelas kontrol secara berurutan adalah -6,085 dan -2,711 sedangkan pada post test adalah -2,679 dan -0,21. Uji hipotesis dengan menggunakan uji ANACOVA (analysis of covariances) diperoleh F 4,53 > F tabel 4,08, maka Ha diterima dan H_0 ditolak. Artinya penerapan model pembelajaran berbasis masalah dengan lembar kerja berbasis masalah dapat meningkatkan hasil belajar kimia materi pokok konsep oksidasi reduksi pada siswa kelas X SMA Negeri 1 Kediri.*

Kata-kata kunci : Model pembelajaran berbasis masalah, LKS berbasis masalah, hasil belajar dan konsep oksidasi reduksi

ABSTRACT

*This study was aimed to investigate the effects of implementation of problem based learning on the results of chemistry learning of class X SMA Negeri 1 Kediri academic year of 2015/2016 on the lessons of oxidation-reduction concepts. The study population was 115 students of class X which were divided into five classes. The sampling was performed by randomly selecting the class and class X A was selected as the experimental class which was given the treatment in the form of implementation of problem based learning (PBL) with assistance of problem based student worksheets (LKS) and class X B as the control class which was taught with direct instructions. The instrument used to assess the students' initial capability and their learning results was essay questions. The learning results in logit score on Rasch Model Aplication of the experimental class and the control class were -6,085 and -2,711 respectively while those at post test were -2,679 and -0,21. The hypothesis test using ANACOVA (analysis of covariances) resulted in F*4,53 > F table 4,08, so Ha was accepted and and H0 was rejected. This means that the implementation of problem based learning with problem based worksheets could improve the results chemistry learning on the fundamentals of oxidation-reduction in the students of class X SMA Negeri 1 Kediri.*

Keywords: Problem based learning model, problem based LKS, learning results and concepts in oxidation-reduction

PENDAHULUAN

Pendidikan memegang peranan penting dalam upaya pengembangan kualitas manusia. Namun dunia pendidikan di Indonesia hingga saat ini masih memiliki masalah terutama pada mutu pendidikan. Salah satu penyebab munculnya masalah pendidikan ini karena sebagian besar guru tidak menggunakan strategi pembelajaran yang menuntut keaktifan siswa. Hal ini mengakibatkan pembelajaran menjadi tidak efektif sehingga hasil belajar siswa menjadi rendah terutama pada pelajaran yang abstrak seperti kimia. Salah satu model pembelajaran yang direkomendasikan dalam pembelajaran kimia di SMA adalah model pembelajaran berbasis masalah *(Problem Based Learning).*

Menurut Graff dan Kolmos, (2003) yang meneliti tentang karakteristik PBL mengungkapkan bahwa PBL pertama kali dikembangkan oleh Howard Borrow di Mc Master University di Kanada pada tahun 1960. Menurut Borrow dalam Graff dan Kolmos (2003), PBL memiliki karakteristik utama yaitu, 1)pembelajaran harus bersifat *student center* (berpusat pada siswa); 2)adanya kelompok dimana guru bertugas sebagai fasilitator yang membantu siswa mengorganisasikan masalah, namun penerapan PBL selalu berbeda dalam setiap tempat. Menurut Gijselaer dalam Graff dan Kolmos (2003) PBL berkaitan dengan berbagai teori pendidikan diantaranya adalah kontruktivisme, meta kognitif dan pembelajaran kontekstual. Selcuk, 2010 PBL adalah model pembelajaran yang mengembangkan kemampuan berpikir kritis siswa dan kemampuan pemecahan masalah serta mengembangkan pemahaman siswa terhadap konsep-konsep yang perlu bahkan mengatasi masalah kehidupannya. Faktanya bahwa hasil post test siswa pada kelas eksperimen dan kelas kontrol secara signifkan

Huang, 2005 mengemukakan bahwa 89,4 % siswa dari total 100 % siswa lebih puas dan lebih interaktif dalam pembelajaran menggunakan PBL**.** Magdalena, 2014 mengungkapkan PBL memiliki lima sintak, yaitu a.Orientasi siswa terhadap masalah; b. mengorganisasi siswa untuk belajar; c. Membimbing pengalaman individu/kelompok; d.mengembangkan dan menyajikan hasil karya; dan e. meganalisis dan mengevauasi pemecahan masalah; Hasil penelitian yang didapatkan dengan menggunakan sintak tersebut adalah siswa lebih banyak berpikir daripada menghapal sehingga pemahamannya lebih dalam yang menyebabkan meningkatnya hasil belajar mereka. Menurut penelitian yang dilakukan oleh beberapa ahli tersbut, terbukti bahwa model pembelajaran berbasis masalah *(Problem Based Learning)* dapat meningkatkan keaktifan siswa sehingga hasil belajar siswa juga meningkat, oleh karena itu peneliti tertarik untuk meneliti pengaruh model pembelajaran berbasis masalah (PBL) di SMA Negeri 1 Kediri

yang merupakan sekolah yang tidak pernah menerapkan model PBL.

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini merupakan penelitian eksperimen semu *(quasi eksperimental desaign)*, artinya bahwa peneliti tidak dapat mengontrol semua variabel yang mempengaruhi hasil penelitian. Prosedur penelitian meliputi perencanaan, pelaksanaan, analisis data dan pembuatan laporan hasil penelitian. Pada tahap perencanaan, dilakukan penyusunan jadwal penelitian serta pengembangan instrument yang diperlukan selama proses penelitian. Intrumen yang dikembangkan meliputi Lembar Kerja berbasis masalah, RPP (Rencana Pelaksanaan Pembelajaran) dan soal-soal.

Penelitian ini dilakukan di SMA Negeri 1 Kediri dengan jumlah siswa kelas X sebanyak 115 orang. Sampel dipilih dengan mengundi masing-masing kelas secara sederhana kemudian didapatkan bahwa kelas X A terpilih menjadi kelas eksperimen dan X B terpilih menjadi kelas kontrol. Pelaksanaan penelitian dimulai pada bulan Maret 2016 dan berakhir pada Mei 2016. Penelitian dilakukan dengan cara mengadakan kegiatan pembelajaran dengan model PBL pada kelas eksperimen dan model pembelajaran langsung pada kelas kontrol. Desain penelitian yang dilakukan dapat dilihat pada Tabel 1.

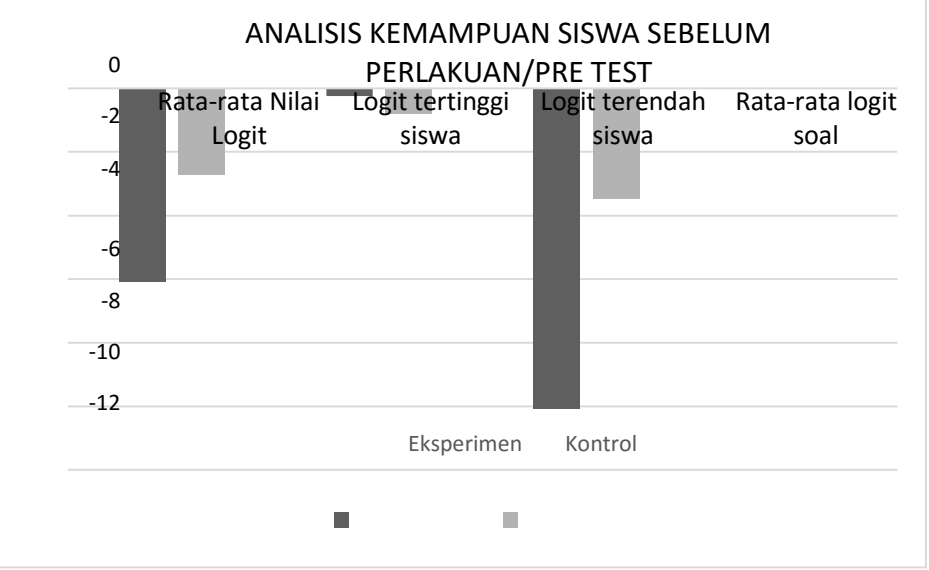
Kelas	Data awal	Perlakuan	Data akhir
Eksperimen	Pre test	Model PBL dengan LKS	Post test
Kontrol	Pre test	Pembelajaran langsung	Post test

Sumber : Sugiono, 2013

Kedua kelas diberikan pretest sebelum penerapan model pembelajaran untuk mengetahui kemampuan awal siswa. Hasil pretest digunakan sebagai kovariat agar pengaruh model lebih jelas. Penerapan model dilakukan sebanyak 5 kali pertemuan selama 3 jam pelajaran (3 x 45 menit). Kemudian, diakhir penelitian dilakukan posttest untuk menguji pemahaman siswa. Analisis data dilakukan dengan mengkonversi data dengan pemodelan Rasch. Pemodelan Rasch merupakan langkah pengolahan data yang mengutamakan prinsip utama pengukuran yang sebenarnya yaitu menggunakan instrumen yang memiliki skala, satuan, titik tolak dan bersifat linear (seperti garis lurus). Oleh karena itu, tidak perlu melakukan uji Normalitas maupun Uji Homogenitas karena prinsipnya adalah pengukuran yang dilakukan sudah dalam ranah normal dan homogen. Kemudian dilakukan uji hipotesis dengan uji anacova untuk mengetahui hasil penelitian.

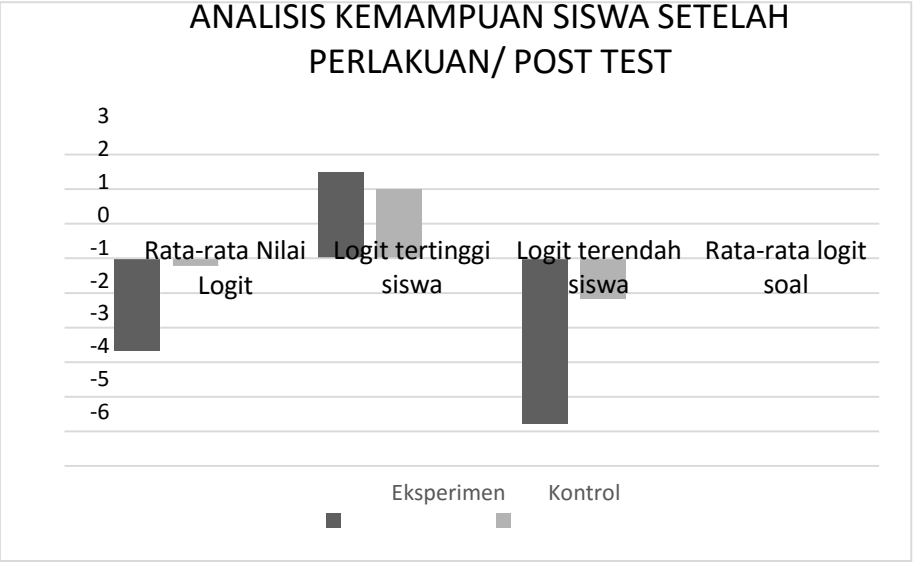
HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilaksanakan pada tanggal 11 April hingga 21 Mei 2016 dengan jumlah pertemuan sebanyak tujuh kali (terhitung pre test dan post test). Setelah diolah dengan pemodelan Rasch, didapatkan hasil sebagai berikut. Rata-rata kemampuan siswa saat pre test setelah direkapitulasi menjadi nilai logit dapat dilihat pada Gambar 1.



Berdasarkan diagram tersebut terlihat bahwa nilai logit siswa baik dikelas eksperimen maupun kontrol berada di bawah rata-rata nilai logit soal yang

diberikan, artinya bahwa tingkat kesulitan soal yang diberikan berada diatas rata-rata kemampuan siswa. Rata-rata kemampuan siswa setelah perlakuan diberikan



Berdasarkan diagram diatas terlihat bahwa nilai rata-rata logit siswa masih berada di bawah nilai logit soal yang diberikan, namun beberapa siswa juga mengalami peningkatan nilai logit. Meskipun logit siswa berada di area logit negatif namun nilainya lebih kecil dibanding grafik sebelumnya. Artinya bahwa rata-rata siswa mengalami peningkatan kemampuan baik di kelas eksperimen maupun kelas kontrol. Uji hipotesis yang digunakan tetap mengacu pada statistik parametris yaitu Anacova (mempertimbangkan hasil pretest sebagai factor pengendali/kovariabel). Berbeda dengan penelitian yang umumnya mengolah skor mentah, pemodelan Rasch berprinsip bahwa skor bukan pengukuran sehingga data yang diolah adalah nilai skor yang sudah dikonversi menjadi nilai logaritma (nilai logit). F_{hitung} = 4,53 , sedangkan F tabel pada taraf siginifikan 5% dengan db
= 1 : 39 adalah 4,08 sehingga $F_{hitung} > F_{tabel}$. Maka H_a diterima dan H_0 ditolak, sehingga dapat disimpulkan bahwa setelah dikendalikan oleh kovariabel pre-test, terdapat pengaruh model *Problem Based Learning* dengan lembar kerja berbasis masalah terhadap hasil belajar kimia siswa kelas X SMA N 1 Kediri tahun ajaran 2015/2016.

Perbedaan hasil belajar siswa pada kedua kelas disebabkan oleh penerapan model pembelajaran berbasis masalah dengan LKS berbasis masalah. Hal ini sejalan dengan pendapat Noordin (2011) yang menyatakan PBL adalah

metode yang tepat untuk mengaitkan teori dengan penerapan dari teori tersebut, dalam PBL siswa diberikan masalah dan dituntun untuk menyelesaikannya, sehingga memberikan kesempatan bagi siswa untuk bekerja sama dengan lebih baik dan memecahkan masalah yang diberikan dengan lebih baik.

Penerapan model pembelajaran berbasis masalah juga menyebabkan perubahan perilaku belajar siswa. Sebelumnya siswa hanya acuh tak acuh saat diberikan pembelajaran. Khususnya di kelas eksperimen, siswa tidak belajar kimia dalam waktu yang cukup lama. Sehingga guru menuntun siswa dan membiasakan siswa untuk belajar dengan pembelajaran berbasis masalah dengan cukup sulit. Meskipun awalnya sintaks pembelajaran belum terlaksana dengan baik, namun seiring dengan pembiasaan yang terus menerus, beberapa siswa menjadi terbiasa menjalankan pembelajaran dengan model tersebut. Siswa menjadi lebih aktif bertanya, berdiskusi dan mampu menyelesaikan masalah-masalah yang diberikan. Perubahan perilaku belajar siswa ini juga berdampak pada tingkat pemahaman dan hasil belajar kimia siswa pada materi yang diajarkan. Hal ini sesuai dengan fakta yang ditemukan oleh Selcuk(2010) yang menyatakan bahwa selain meningkatkan hasil belajar siswa, penerapan PBL dapat meningkatkan ketertarikan siswa dalam proses pembelajaran.

Adapun langkah-langkah pembelajaran berbasis masalah yang diterapkan pada kelas eksperimen dalam penelitian ini adalah sebagai berikut: 1) orientasi siswa pada masalah, 2) mengorganisasi siswa untuk belajar, 3)membimbing pengalaman individual/kelompok, 4)mengembangkan dan menyajikan hasil karya, 5) menganalisis dan mengevaluasi pemecahan masalah (Magdalena, 2014).

Pada tahap awal pembelajaran di kelas eksperimen guru memberikan apersepsi dan motivasi untuk membentuk kondisi emosional siswa yang menyenangkan sehingga siswa siap untuk menerima pembelajaran. Oleh karena itu apersepsi yang diberikan pada kelas eksperimen adalah penyajian gambar mengenai permasalahan-permasalahan yang terjadi pada kehidupan sehari-hari yang berkaitan dengan konsep oksidasi reduksi. Sesuai dengan penelitian Gorghiu(2014) yang menyatakan bahwa pemberian masalah nyata dalam penerapan PBL menyebabkan siswa lebih kritis dalam menemukan solusi dari permasalahan tersebut, siswa akan mengalami tahap pemecahan masalah yang dapat meningkatkan kemampuan berpikir mereka. Tahap ini membuat siswa antusias pada proses pembelajaran.

Siswa dalam satu kelompok diberikan tugas masing-masing, ada yang menjadi notulen, membaca literatur, mengamati reaksi dan ada pula yang menjadi ketua kelompok, sehingga diskusi dapat berjalan dengan baik. Kegiatan ini merupakan tahap mengorganisasi siswa untuk belajar agar siswa merasa memiliki tanggung jawab sehingga siswa lebih terlibat dalam proses pembelajaran. Selanjutnya siswa diberikan kesempatan untuk mengaitkan proses makroskopis dengan proses mikroskopis dalam kegiatan praktikum.

Setelah melakukan praktikum sederhana, siswa diberikan kesempatan untuk mengembangkan dan menyajikan hasil karya dengan berdiskusi bersama anggota kelompok mereka untuk menemukan konsep yang terkait dengan materi pembelajaran. Siswa diberikan kesempatan untuk mengemukakan pendapat dan melakukan penyelidikan peristiwa mikroskopis dengan mengisi LKS dan mengkaji literatur. Adanya lembar kerja siswa (LKS) berbasis masalah sangat membantu siswa dalam pelaksanaan diskusi. Hal ini karena dalam LKS terdapat langkah-langkah sederhana untuk membantu siswa menemukan konsep yang sebenarnya. Tahap akhir pembelajaran berbasis masalah adalah menganalisis dan mengevaluasi pemecahan masalah. Pada tahap ini, siswa diberikan kesempatan untuk menganalisis dan mengevaluasi pemcahan masalah dengan cara memberikan umpan balik berupa tugas individu pada yang terdapat diakhir LKS.

Penerapan model ini dapat dikatakan merubah perilaku belajar siswa, dari yang biasanya siswa tidak fokus dan acuh tak acuh menerima pembelajaran, menjadi lebih aktif dan terlibat. Sehingga siswa dapat memahami materi dengan lebih baik dibandingkan sebelum model ini diterapkan. Siswa juga mulai belajar untuk menganalisis dan tidak terlalu banyak menghafalkan konsep. Siswa juga lebih banyak bertanya dan mencari tahu sendiri jawaban pertanyaann mereka pada artikel dan literatur. Meningkatkan rasa ingin tahu siswa terhadap materi yang dipelajari. Perubahan perilaku belajar siswa ini juga dapat dibuktikan perbedaan jawaban siswa pada kelas eksperimen dan kelas kontrol yang menunjukkan bahwa siswa di kelas kontrol tidak mampu menjawab pertanyaan seputar masalah perkaratan yang terjadi pada pagar rumah. Sementara siswa di kelas ekperimen mampu menjelaskan mengapa perkaratan terjadi pada pagar yang tidak di cat. Artinya bahwa kelas ekperimen mampu menganalisis penyebab masalah.

Berdasarkan pemaparan diatas pembelajaran dengan menggunakan model pembelajaran berbasis masalah dapat meningkatkan keaktifan siswa dalam bertanya, rasa ingin tahu siswa terhadap materi, dan selama proses pembelajaran siswa menjadi lebih fokus. Sehingga perilaku siswa dalam memahami materi juga menjadi lebih baik, yang dibuktikan dengan meningkatnya hasil belajar siswa pada pelaksanaan posttes. Pembelajaran ini lebih baik dibandingkan pembelajaran langsung yang biasa diterapkan. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Magdalena (2014) yang menyatakan bahwa pembelajaran dengan PBL membuat siswa lebih berpikir daripada menghafal. Siswa memahami pembelajaran dengan lebih baik melalui diskusi terarah dalam skenario PBL.

KESIMPULAN

Pembelajaran dengan menggunakan model pembelajaran berbasis masalah dapat meningkatkan keaktifan siswa dalam bertanya, rasa ingin tahu siswa terhadap materi, dan selama proses pembelajaran siswa menjadi lebih fokus. Siswa mendapatkan pengalaman belajar yang lebih bermakna sehingga pemahaman siswa juga lebih baik yang menyebabkan hasil belajar siswa menjadi meningkat.

DAFTAR PUSTAKA

[1].Graaff, Erik De and Anette Kolmos. 2003. *Characteristics of Problem Based Learning*. International Journal. Engng Ed. Vol.19.No.5.

[2]Selcuk, Gamze Sezgin. 2010. *The Effect of Problem Based Learning on Pre-Servis Teachers' Achievement, Approaches and Attitudes towards Learning Physics. International Journal of Physical Sciences*. Vol. 5(6). Pp. 711-723.

[3]Huang,Hong. 2005. *Chinese International Students' Perceptions of the Problem Based Learning Experience.* Journal of Hospitality, Leusure, Sport and Tourism Education. Vol.4 No.2.

[4] Noordin, Muhammad K, Ahmad N, Dayana F, Mohd S. 2011. *Problem-Based Learning (PBL) and Project-Based Learning (PjBL) in Engineering Education: a Comparison*. Disajikan dalam the IETEC'11 Conference, Kuala Lumpur, Malaysia

[5]Magdalena,Oktaviani. Mulyani, Sri. Dan Susanti, Elfi. 2014. *Pengaruh Model Problem Based Learning dan Inquiri terhadap Prestasi Belajar Siswa Ditinjau dari Kreativitas Verbal pada Materi Hukum Dasar Kimia Kelas X SMAN 1 Boyolali Tahun Pelajaran 2013/2014*. Jurnal Pendidikan Kimia. Vol. 3. No.4.

[6]Gorghiu, Gabriel, Luminita M, Sorin C, Ana M, Laura M. 2015. *Problem- Based Learning – An Efficient Learning Strategy In The Science Lesson Context*. Procedia- Social and Behavioral Sciences 191, Tahun 2015 : Halaman : 1868.

PENGARUH *BLENDED LEARNING* TERHADAP MOTIVASI DAN PRESTASI BELAJAR MATERI POKOK LARUTAN PENYANGGA SISWA KELAS XI MAN 2 MATARAM

THE INFLUENCE OF BLENDED LEARNING ON MAN 2 MATARAM SECOND YEAR STUDENT'S LEARNING MOTIVATION AND ACHIEVEMENT ON BUFFER SOLUTION TOPIC

Baiq Nila Sari Ningsih, Jeckson Siahaan, dan Sukib

Universitas Mataram, Jalan Majapahit No 62 Mataram, 83125

email: nilasarinbkyu1@gmail.com

ABSTRAK

Penggunaan blended learning (perpaduan antara pembelajaran tatap muka dan online) sebagai solusi keterbatasan ruang, waktu dan sumber belajar pada pembelajaran tatap muka menimbulkan dua pertanyaan: (1) Apakah blended learning memberikan pengaruh positif terhadap motivasi belajar?; dan (2) Apakah blended learning memberikan pengaruh positif terhadap prestasi belajar? Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh blended learning terhadap motivasi dan prestasi belajar materi pokok larutan penyangga siswa kelas XI MAN 2 Mataram. Eksperimen kuasi ini dirancang dengan menggunakan nonequivalent control group design. Populasi penelitian adalah 171 siswa kelas XI IPA MAN 2 Mataram yang terbagi ke dalam lima kelas. Dua kelas dipilih sebagai sampel dengan teknik purposive sampling. Satu kelas ditetapkan sebagai kelompok eksperimen dan memperoleh pembelajaran blended learning sedangkan kelas yang lain ditetapkan sebagai kelompok kontrol dan memperoleh pembelajaran tatap muka. Metode pengumpulan data yang digunakan adalah kuisoner dan tes soal pilihan ganda. Analisis statistik dengan uji anakova menunjukkan bahwa terdapat pengaruh blended learning terhadap motivasi dan prestasi belajar. Nilai rata-rata kelas dan skor angket *yang lebih tinggi pada kelas eksperimen dibandingkan kelas kontrol menunjukan bahwa pembelajaran blended learning lebih baik dibandingkan dengan pembelajaran tatap muka dikaitkan dengan motivasi dan prestasi belajar.*

Kata Kunci: blended learning, motivasi belajar, prestasi belajar, larutan penyangga

ABSTRACT

The use of blended learning (combination of face to face and online learning) as a solution to overcome the limitation of learning space, time and source experienced in face to face learning leads two main questions: (1) Does blended learning positively influence learning motivation?; and (2) Does blended learning positively influence learning achievement? The purpose of this study was to evaluate the influence of blended learning on MAN 2 Mataram second year student's learning motivation and achievement on buffer solution topic. This quasi experimental study was designed using nonequivalent control group design. The populations of this research were 171 second year science class students of MAN 2 Mataram which were divided into five classes. Two classes were selected as the sample by purposive sampling technique. One of the two classes was assigned as the experimental group and experienced blended learning while the other was assigned as the control group and experienced traditional face to face learning. Data were collected by questionnaire and multiple choice test. Statistical analysis with anacova test revealed that blended learning does influence both learning motivation and achievement. The higher grade average and questionnaire score found in experiment group shows that blended learning is better than face to face learning related to learning motivation and achievement.

Key Words: blended learning, learning motivation, learning achievement, buffer solution

PENDAHULUAN

Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi memiliki dampak yang besar pada berbagai aspek kehidupan termasuk dunia pendidikan. Lembaga Penelitian CARET (*Center of Applied Research in Educational Techonology*) telah mengumpulkan berbagai data penelitian yang menunjukan bahwa berbagai fasilitas teknologi informasi dan komunikasi pada abad ini mampu memberikan pengaruh positif bagi proses dan prestasi belajar siswa. Pengaruh positif ini meliputi (1) pencapaian dalam ranah konten pembelajaran, (2) perkembangan kemampuan berpikir tingkat tinggi dan pemecahan masalah, serta (3) persiapan menghadapi dunia kerja [1].

Pemanfaatan teknologi juga dapat menjadi salah satu cara membantu proses pembelajaran sains terutama ilmu kimia yang selama ini memperoleh stigma negatif sebagai mata pelajaran yang terlalu abstrak, sulit bahkan membosankan. Dalam pembelajaran kimia, teknologi tidak hanya memungkinkan tersedianya media pembelajaran yang menarik dan mampu menampilkan materi yang abstrak secara lebih kongkrit, namun juga dapat digunakan dalam mengatasi keterbatasan jarak dan waktu yang selama ini menjadi penghalang dalam melakukan pengawasan terhadap kegiatan belajar siswa di luar sekolah. Oleh karena itu, guru kimia diharapkan mampu memanfaatkan berbagai kemudahan yang telah disediakan teknologi abad ini dalam proses transfer pengetahuan sehingga tujuan pembelajaran dapat tercapai secara optimal.

Di sisi lain, fakta di lapangan menunjukan kenyataan memprihatinkan bahwa penggunaan teknologi dalam proses pembelajaran kimia masih sangat rendah. Berdasarkan hasil observasi dan wawancara yang dilakukan di MAN 2 Mataram, sebagaian besar pertemuan pada pembelajaran kimia dilakukan tanpa memanfaatkan teknologi informasi dan komunikasi sehingga pembelajaran menjadi moton dan penuh batasan baik dari aspek waktu, tempat maupun konten. Kondisi ini menyebabkan siswa menjadi mudah bosan dan teralihkan perhatiannya dan guru mengalami kesulitan dalam menciptakan kondisi belajar yang ideal dengan lingkungan belajar yang kondusif. Tidak hanya itu, penugasan berupa pekerjaan rumah diberikan tanpa pengawasan dan diskusi lebih lanjut dengan guru sehingga siswa cenderung kebingungan dalam menyelesaikan tugas yang diberikan dan berimbas pada motivasi belajar yang rendah. Berdasarkan keterangan guru, siswa tidak menunjukan ketertarikan dalam belajar dan kerap melalaikan tugas yang diberikan oleh guru.

Di samping itu, pembelajaran di sekolah kurang fleksibel terhadap waktu. pembelajaran kerap terdistraksi oleh berbagai kegiatan sekolah di luar pembelajaran. Di sisi lain, guru dituntut untuk memenuhi target sesuai kalender akademik sekolah sehingga materi di sampaikan dengan terburu-buru secara konvensional. Kondisi ini diperparah ketidakmampuan siswa dalam meregulasi proses belajar di luar yang di berikan di sekolah. Pelaksanaan pembelajaran seperti ini tentu saja berdampak negatif terhadap prestasi belajar. Hal ini diperkuat oleh data nilai rata-rata ulangan tengah semester gasal

yang menunjukan bahwa ketuntasan klasikal berada pada angka yang sangat rendah hingga di bawah 30 % dengan nilai rata-rata masih di bawah KKM yang ditetapkan di MAN 2 Mataram.

Dalam mengatasi permasalahan ini, terdapat suatu urgensi untuk menerapkan pembelajaran baru yang mampu mengoptimalkan proses belajar mengajar dan memaksimalkan pembelajaran sehingga tidak hanya mengandalkan pertemuan di sekolah namun juga menembus batas jarak dan waktu dengan memanfaatkan kemajuan teknologi informasi dan komunikasi. Pembelajaran dengan basis teknologi informasi dan komunikasi tersebut diharapkan memberikan hal baru yang dapat menarik perhatian siswa terhadap pembelajaran kimia sekaligus meningkatkan efektifitas dan fleksibilitas proses belajar mengajar sehingga memiliki korelasi positif dengan setidaknya dua aspek, yaitu motivasi dan prestasi belajar. Alternatif pembelajaran yang sesuai dengan kriteria tersebut adalah *Blended Learning.*

Menurut Sjukur (2012), istilah *blended learning* atau juga disebut *hybrid learning* yang secara bahasa memiliki arti perpaduan, pencampuran atau kombinasi dalam pembelajaran didefinisikan sebagai gabungan antara pembelajaran tatap muka biasa dengan pembelajaran *online* dalam suatu mata pelajaran [2]. Pendapat Colis dan Moonen yang dikutip oleh Rovai (2004) menyatakan bahwa pada *blended learning* instruksi yang diberikan secara *online* menjadi ekstensi yang alami dari pembelajaran secara tradisional di ruang kelas sehingga menjadi suatu pembelajaran yang fleksibel dan menawarkan berbagai kemudahan sekaligus menghasilkan pengalaman belajar lebih kuat [3]. Tidak hanya itu, teknologi informasi dan komunikasi yang menjadi basis dari pembelajaran ini memungkinkan guru untuk menyajikan sumber belajar yang lebih beragam seperti video, handout, slide presentasi dan audio dengan lebih praktis dan mudah.

Di samping itu, beberapa penelitian telah membuktikan bahwa penerapan *blended learning* memberikan pengaruh positif terhadap pembelajaran ditinjau dari berbagai aspek. Melton (2009) melalui penelitiannya membuktikan bahwa *Blended Learning* memberikan pengaruh yang lebih baik terhadap prestasi belajar dibandingkan pembelajaran tradisional pada kuliah kesehatan yang diberikannya [4]. Meyer (2014) selanjutnya dalam penelitian berjudul "*Blended Learning: Student Experience"* menemukan bahwa bahwa *blended learning* memberikan pembelajaran yang bermakna dan kepuasan bagi sebagaian besar siswa [5]. Penelitian lain yang dilakukan Syarif (2013) di Sekolah Menengah Kejuruan membuktikan bahwa terdapat perbedaan motivasi dan prestasi belajar antara kelas yang menggunakan *blended learning* dengan pembelajaran tatap muka atau *face to face learning* di mana *blended learning* memberikan hasil yang lebih baik [6].

Larutan penyangga sebagai materi kimia yang dihadapi siswa kelas XI pada semester gasal merupakan salah satu materi kimia memiliki tingkat kesulitan yang relatif tinggi. Hal ini disebabkan terdapat gabungan antara konsep dan perhitungan di dalamnya sehingga menuntut tingkat penguasaan yang lebih tinggi. Berdasarkan fakta-fakta

tersebut, akan sangat menarik untuk menerapkan *blended learning* pada materi pokok larutan penyangga. Penyelesaikan permasalahan motivasi dan prestasi belajar siswa kelas XI MAN 2 Mataram pada materi pokok larutan penyangga menggunakan *blended learning* menimbulkan rumusan masalah berupa: (1) Apakah *blended learning* memberikan pengaruh terhadap motivasi belajar materi pokok larutan penyangga siswa kelas XI MAN 2 Mataram; dan (2) Apakah *blended learning* memberikan pengaruh terhadap prestasi belajar materi pokok larutan penyangga siswa kelas XI MAN 2 Mataram. Berdasarkan rumusan masalah tersebut, tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini adalah (1) Mengetahui pengaruh *blended* terhadap motivasi belajar materi pokok larutan penyangga siswa kelas XI MAN 2 Mataram; dan (2) Mengetahui pengaruh *blended learning* terhadap prestasi belajar materi pokok larutan penyangga siswa kelas XI MAN 2 Mataram.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini termasuk dalam kuasi eksperimen atau eksperimen semu yang digunakan karena peneliti tidak mampu menjangkau variabel-variabel dari luar seperti pada eksperimen seharusnya akibat institusi lokasi penelitian yang tidak memungkinkan untuk melakukan pengacakan kelompok siswa. Populasi dalam penelitian ini adalah 171 siswa kelas XI IPA MAN 2 Mataram yang terbagi ke dalam lima kelas. Berdasarkan proses pemilihan sampel dengan teknik *purposive sampling*, kelas XI IPA 4 dan XI IPA 5 terpilih sebagai kelas sampel. Kelas XI IPA 5 ditetapkan sebagai kelas eksperimen dan mengalami pembelajaran *blended learning* sementara kelas XI IPA 4 terpilih sebagai kelas kontrol dan mengalami pembelajaran tatap muka seperti biasa.

Rancangan penelitian yang digunakan dalam studi ini adalah *non-equivalent control group design.* Rancangan ini hampir sama dengan *pretest-posttest control group design* hanya saja kelompok eksperimen dan kontrol dalam penelitian ini tidak dipilih secara acak. Desain penelitian secara ringkas digambarkan pada skema di bawah ini:

.**Tabel 1.** Desain Penelitian

Kelas	***Pre-test***	**Perlakuan**	***Post-test***
Eksperimen	Ya	*Blended Learning*	Ya
Kontrol	Ya	Pembelajaran tatap muka	Ya

Adapun variabel bebas dalam penelitian ini adalah moda pembelajaran (berupa *blended learning* dan pembelajaran tatap muka) dan variabel bebasnya adalah motivasi dan prestasi belajar. Data motivasi belajar dikumpulkan menggunakan kuisoner sedangkan data prestasi belajar dikumpulkan menggunakan tes pilihan ganda. Instrumen kuisoner telah melalui uji validitas isi dengan tiga validator yaitu dosen, guru dan rekan peneliti di sekolah yang sama. Tes pilihan ganda diberikan uji validitas isi oleh dosen, uji validitas empiris dengan uji coba pada 27 siswa kelas XII dan uji reliabilitas. Validitas isi

dianalisis dengan koefisien validitas isi Aiken's, validitas empiris dihitung dengan korelasi poin biserial, sedangkan reliabilitas ditentukan dengan rumus KR-20.

Data yang telah berhasil dikumpulkan akan digunakan untuk menguji hipotesis yaitu: 1) *blended learning* memberikan pengaruh terhadap motivasi belajar materi pokok larutan penyangga siswa kelas XI MAN 2 Mataram; dan (2) Apakah *blended learning* memberikan pengaruh terhadap prestasi belajar materi pokok larutan penyangga siswa kelas XI MAN 2 Mataram. Uji hipotesis yang dipilih adalah uji anacova dengan nilai *pre-test* sebagai kovariate. Syarat untuk melakukan uji ini adalah data harus homogen dan terdistribusi normal. Homogenitas data yang menunjukan kesetaraan kemampuan kelompok kontrol dan eksperimen diketahui dengan uji-F sedangkan normalitas data yang menunjukan distribusi data dianalisis dengan uji chi-kuadrat.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Statistik

Uji validitas isi menunjukan bahwa instrumen kuisoner dan tes pilihan ganda memiliki isi yang valid dari aspek materi, konstruk, budaya dan bahasa, maupun tampilan. Hasil uji coba pada tes pilihan ganda menunjukan bahwa 18 dari 30 soal valid. Uji reliabilitas menunjukan bahwa instrument tersebut memiliki reliabilitas sedang. Hasil analisis ini menunjukan bahwa instrument pengumpulan data layak untuk digunakan. Berdasarkan uji homogenitas dan normalitas, seluruh data yang dikumpulkan adalah homogen dan normal sehingga memenuhi syarat sebagai data yang hendak dianalisis dengan uji anakova. Adapun ringkasan hasil uji coba pada motivasi belajar tertera pada tabel berikut.

Tabel 2. Ringkasan hasil uji anakova pada motivasi belajar

Sumber varians	Jkres	Db	Rk	F_{hitung}	F_{tabel}
Antar kelompok	645,79	1	45,79	54,6	6,323
Dalam kelompok	744,69	63	11,82		
Total	1390,48				

Perhitungan uji anakova untuk data motivasi belajar menghasilkan nilai F_{hitung} sebesar 54,6 yang selanjutnya dikonsultasikan pada F_{tabel} yang memiliki taraf signifikan 5 % dan derajad bebas 1:63 dengan nilai 6,323 sehingga diperoleh nilai F_{hitung} lebih besar dibandingkan nilai $F_{tabel.}$ Hal ini menunjukan bahwa hipotesis nol (H_0) ditolak dan hipotesis alternatif (H_a) diterima yang berarti bahwa dengan mempertimbangkan kovariat berupa skor *pretest* terdapat pengaruh blended learning pada motivasi belajar materi pokok larutan penyangga siswa kelas XI MAN 2 Mataram.

Di sisi lain, uji anakova juga dilakukan pada data hasil prestasi belajar terdapat pada lampiran 28. Adapun hasil uji tersebut secara ringkas tertera pada tabel berikut.

Tabel 2. Ringkasan hasil uji anakova pada prestasi belajar

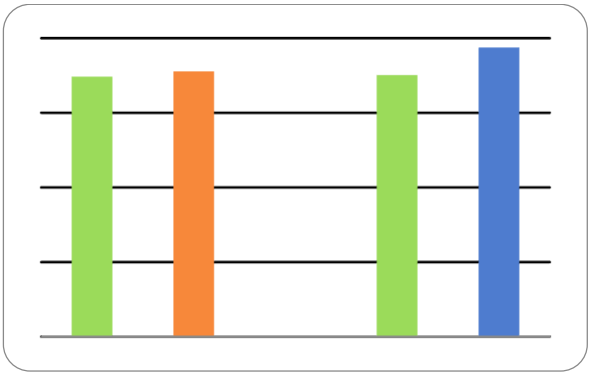
Sumber varians	Jkres	Db	Rk	F_{hitung}	F_{tabel}

Antar kelompok	1435,83	1	1435.83	22.43	6,323
Dalam kelompok	4031,4	63	64		
Total	5467.23				

Pada akhir uji anakova untuk data prestasi belajar, dipeoleh F_{hitung} dengan nilai 22.43 yang selanjutnya dikonsultasikan pada F_{tabel} yang memiliki taraf signifikan 5 % dan derajad bebas 1:63 dengan nilai 6,323. Dengan begitu, F_{hitung} diketahui memiliki nilai lebih besar dari F_{tabel} sehingga hipotesis nol (H_0) ditolak dan hipotesis alternatif (H_a) diterima. Hal ini berarti bahwa dengan mempertimbangkan kovariat berupa skor *pretest* terdapat pengaruh pengaruh blended learning pada prestasi belajar materi pokok larutan penyangga siswa kelas XI MAN 2 Mataram.

Pengaruh *Blended Learning* terhadap Motivasi Belajar

Hasil *pre-test* dan *post-test* berupa kuisoner motivasi belajar yang diberikan pada kedua kelas sampel menghasilkan data motivasi belajar. Data yang dieroleh disajikan sebagaimana diagram berikut.



Gambar 1. Diagram Motivasi Belajar Kelas Eksperimen dan Kontrol

Berdasarkan diagram, nilai rata-rata pada kelas eksperimen yang mengalami pembelajaran *blended learning* lebih tinggi dibandingkan nilai rata-rata kelas kontrol yang mengalami pembelajaran tatap muka (*face to face learning*).

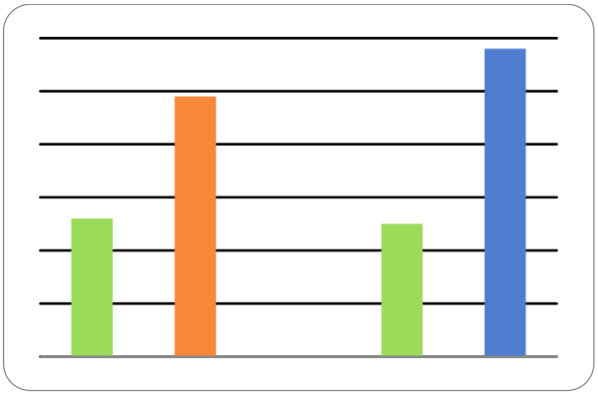
Pada pembelajaran tatap muka, kecepatan menyampaikan materi pembelajaran cukup tinggi karena jumlah materi yang disampaikan sangat ketat dengan jam pelajaran yang diberikan sehingga cukup sulit untuk memberikan improvisasi. Hal ini menunjukan bahwa pembelajaran tersebut tidak mengakomodasi kebutuhan guru untuk memenuhi target pertemuan dengan kebutuhan siswa untuk menguasai materi pembelajaran. Kondisi ini juga berdampak pada kebebasan mengalokasikan waktu dan memilih konten pembelajaran yang menjadi lebih rendah. Akibatnya, siswa yang memiliki kemampuan belajar tinggi mampu fokus pada pembelajaran sedangkan siswa dengan kemampuan belajar lebih rendah tidak mampu mengejar kemajuan yang dicapai siswa lain dan kehilangan ketertarikan sehingga berdampak pada motivasi yang lebih rendah.

Pembelajaran *Blended Learning* yang diberikan di kelas eksperimen menuntut siswa untuk menyelesaikan tugas yang diberikan dengan informasi yang diperoleh sendiri. Pada

dua dari tiga topik yang diberikan, guru menyampaikan materi melalui video yang dikirimkan pada siswa. Guru mengunggah video pembelajaran mengenai perhitungan larutan penyangga sebelum pertemuan kedua dan video berisi presentasi *powerpoint* audiovisual guru menggunakan *software camtasia* sebelum pertemuan ketiga. Guru memastikan siswa menonton video-viedeo tersebut berulangkali hingga menguasai materi di dengan mengingatkan melalui obrolan di dunia maya dan mengunggah tugas-tugas yang dikerjakan secara berkelompok. Pada saat kelas *online* berlangsung, guru hanya datang untuk memberikan pengawasan dan membantu jika dibutuhkan. Proses-proses tersebut mendorong siswa untuk berusaha memperoleh pengetahuan dengan usaha dan tempo belajar sendiri. Hal ini memacu siswa untuk memiliki *self-regulacy* dan *self-selected* dalam belajar. Menurut Shea (2010), hal tersebut membuat siswa lebih aktif secara metakognitif dan sikap sehingga memiliki motivasi yang lebih baik [7].

Pengaruh *Blended Learning* terhadap Prestasi Belajar

Hasil *pre-test* dan *post-test* berupa tes pilihan ganda menunjukan bahwa nilai rata-rata kelas eksperiemen menghasilkan data prestasi belajar. Data tersebut disajikan pada diagram di bawah ini. Berdasarkan diagram tersebut, nilai rata-rata pada kelas eksperimen yang mengalami pembelajaran *blended learning* lebih tinggi dibandingkan nilai rata-rata kelas kontrol yang mengalami pembelajaran tatap muka (*face to face learning).*



Gambar 2. Diagram Prestasi Belajar Kelas Eksperimen dan Kontrol

Pada pembelajaran tatap muka tradisional, guru bertindak sebagai pemberi materi utama atau dengan kata lain memiliki fungsi mengajar. Untuk menunjukan rasa hormatnya, siswa lebih banyak diam dan memiliki sedikit kesempatan bertanya. Di sisi lain, pada pembelajaran *Blended Learning,* siswa mengatur ritme pembelajarannya sendiri. Guru lebih banyak berperan sebagai pemantau dan memberi bantuan jika diperlukan atau memiliki fungsi membimbing. Saat pembelajaran *Blended Learning* diterapkan di kelas eksperimen yang sebelumnya terbiasa mengalami pembelajaran tatap muka, proses belajar mengajar berupah dari *teacher-centered* atau berpusat pada guru menjadi *student centered* atau berpusat pada siswa. Hal ini megubah pula peran siswa dari pembelajar pasif ke pembelajar aktif. Selain ditinjau dari aktifitas siswa, faktor

pendorong pengaru positif *blended learning* terhadap prestasi belajar dapat ditinjau dari aspek gaya belajar.

Setiap siswa pada dasarnya memiliki gaya belajar yang berbeda seperti visual (dengan melihat), audio (dengan mendengar), audio-visual (melihat dan mendengar) hingga kinestetik (dengan menyentuh). Pembelajaran tatap muka tradisional seperti di kelas kontrol tidak memungkinkan siswa untuk memperoleh pengetahuan dengan gaya belajarnya sendiri. Hal ini dikarenakan keterbatasan waktu, tempat dan sumber belajar tidak mengakomodasi hal tersebut.

Pada pembelajaran *Blended Learning* di kelas eksperimen, siswa diberikan materi dan tugas dengan cara penguasaan dan penyelesaian berdasarkan keinginan siswa itu sendiri. Siswa dapat menguasai isi video yang diberikan oleh guru dengan menyaksikannya berulang kali dengan caranya sendiri dan mencari data tambahan sesuai gaya yang berbeda-beda. Hal ini memungkinkan siswa menguasai materi dengan gaya belajarnya masing-masing. Namun begitu, siswa tetap dikontrol dan mengalami pembelajaran yang terarah. Terdapat pakem-pakem dalam *blended learning* yang menjamin siswa dapat mencapai target meski memiliki kebebasan dalam belajar. Menurut Gray (2007), Pakem-pakem tersebut adalah *web based delivery* (konten berbasis web berisi informasi dan prosedur diberikan pada siswa), *face to face processing* (informasi diproses untuk membangun pengetahuan), *creating deliverables* (terdapat media penyampai pesan seperti tugas-tugas dan video) serta *collaborative extension of learning* (siswa dikelompokan dalam tim yang dapat bekerjasama secara rutin di luar kelas) [8]. Dengan begitu, pembelajaran menjadi lebih mudah, terarah dan efisien sehingga prestasi belajar siswa meningkat.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, diperoleh kesimpulan sebagaimana berikut:

(1)Penerapan *Blended learning* setelah dikendalikan oleh kovariabel (variabel *pre-test*) memberikan pengaruh terhadap prestasi belajar materi pokok larutan penyangga siswa kelas XI MAN 2 Mataram.

(2)Penerapan *Blended learning* setelah dikendalikan oleh kovariabel (variabel *pre-test*) memberikan pengaruh terhadap prestasi belajar materi pokok larutan penyangga siswa kelas XI MAN 2 Mataram.

(3)Berdasarkan nilai rata-rata pada tes pilihan ganda, *Blended Learning* lebih baik dibandingkan pembelajaran tatap muka terkait dengan dan prestasi belajar.

(4)Berdasarkan nilai rata-rata pada kuisoner, *Blended Learning* lebih baik dibandingkan pembelajaran tatap muka terkait dengan motivasi belajar.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Cradler, John., MeNabb, Mary., Freeman. Molly., dan Burchett, Richard. 2002. “How Does Technology Influence Student Learning?”. *ISTE (International Society for Technology in Education) Journal*. 29 (8).

[2] Sjukur, S. B. 2012. “Pengaruh Blended Learning Terhadap Motivasi Belajar dan Hasil Belajar Siswa Tingkat SMK”. *Jurnal Pendidikan Vokasi.* 2 (3).
[3] Rovai, Alfred P., dan Jordan, Hope M. 2004. “Blended Learning and Sense of Community: A comparative analysis with traditional and fully online graduate courses”. *International Review of Research in Open and Distributed Learning Journal.* 5 (2).
[4] Melton, B.F., Bland, H.W.dan Chopak-Foss, J. 2009. Achievement and satisfaction in blended learning versus traditional general health course designs.
[5] Meyer, S., Wohlers, S. and Marshall, B. 2014. Blended learning: student experiences.
[6] Syarif, I. 2013. Pengaruh model blended learning terhadap motivasi dan prestasi belajar siswa SMK. *Jurnal Pendidikan Vokasi*. *2*(2).
[7] Shea, P. dan Bidjerano, T. 2010. Learning presence: Towards a theory of self-efficacy, self-regulation, and the development of a communities of inquiry in online and blended learning environments. *Computers & Education Journal. 55*(4).
[8] Gray, D.K.M. 2007. *Uses and perceptions of online learning components in hybrid courses by full-time business instructors at comprehensive and regional public universities in oklahoma*. ProQuest.

SNK05-05

PENGARUH PENERAPAN MODEL PROBLEM BASED LEARNING DENGAN MEDIA PUZZLE TERHADAP KETERAMPILAN PROSES SAINS SISWA KELAS X MATERI LARUTAN ELEKTROLIT NON ELEKTROLIT DI SMA NEGERI 2 MATARAM TAHUN AJARAN 2015/2016

THE INFLUENCE PROBLEM BASED LEARNING MODEL WITH PUZZLE MEDIA APPLICATION ON X GRADE STUDENTS SCIENCE PROCESS SKILLS ON ELECTROLYTE NON ELECTROLYTE SOLUTION TOPIC IN SMA NEGERI 2 MATARAM ACADEMIC YEAR 2015/2016

Desi Zulfiana, Yayuk Andayani, Dwi Laksmiwati
Universitas Mataram, Jalan Majapahit 62 Mataram, 83125
email : zulfianadesi@yahoo.co.id

ABSTRAK

Tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penerapan model problem based learning dengan media puzzle terhadap keterampilan proses sains siswa kelas X materi larutan elektrolit nonelektrolit di SMA Negeri 2 Mataram Tahun Ajaran 2015/2016. Penelitian ini termasuk dalam penelitian quasi experiment atau eksperimen semu yang menggunakan desain penelitian nonequivalent control group design. Populasi dalam penelitian ini adalah seluruh siswa kelas X SMAN 2 Mataram Tahun Pelajaran 2015/2016. Sampel penelitian terdiri dari 2 kelas yaitu kelas X 3 sebagai kelas eksperimen dan kelas X 4 sebagai kelas kontrol. Instrumen yang digunakan untuk mengukur keterampilan proses sains berupa test pilihan ganda dan angket keterampilan proses sains. Nlai rata-rata pretest dan posttest pada kelas eksperimen secara berurutan adalah 24 dan 71, sedangkan pada kelas kontrol secara berurutan adalah 27 dan 66. Berdasarkan hasil angket, indikator yang memiliki nilai peningkatan tinggi adalah merencanakan penelitian, menggolongkan dan mengkomunikasikan. Pengujian normalitas hasil N-Gain tes pada kelas kontrol dan eksperimen sebesar 0,239 dan 0,978 yang menunjukkan data berdistribusi normal ($p>0,05$). Uji homogenitas hasil N-Gain tes sebesar 0,012 yang menunjukkan data tidak homogen ($p<0,05$). Setelah dilakukan uji hipotesis dengan uji-t terhadap nilai N-Gain tes diperoleh nilai signifikan sebesar 0,237 ($p>0,05$) yang menunjukkan bahwa Ho diterima yaitu penerapan model problem based learning dengan media puzzle tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap keterampilan proses sains siswa kelas X pada materi larutan elektrolit nonelektrolit di SMA Negeri 2 Mataram.

Kata kunci : model problem based learning, media puzzle, keterampilan proses sains, larutan elektrolit non elektrolit

ABSTRACT

The goal of this research was to determine the effect of applying the problem based learning model with puzzle media on the science process skills of X grade students on electrolyte non electrolyte solution material at SMAN 2 Mataram in Academic Year 2015/2016. This quasi experimental research used a nonequivalent control group design. The population of this research were all X grade science students at SMAN 2 Mataram in academic year 2015/2016. The research sample consisted of two classes, where students X 3 served as an experimental class and students X 4 served as the control class. The instrument used to measure the learning outcome was a multiple choices test while to measure the science process skills, the result of multiple-choices test was combined with questionnaires. The learning outcome of the experimental class showed the average pretest and posttest score of 24 and 71, respectively, whereas those of control class were 27 and 66, respectively. Analysis of the questionnaires revealed learning indicators that highly increased were research planning, classifying and

communicating. Normality test on the N-Gain test result of control and experimental class results in 0.239 and 0.978, respectively, which shows the normal distribution of data (p> 0.05). Homogenity test on the N-Gain test result of 0.012 indicates the data are not homogeneous (p <0.05). Hypothesis test using t-test to the value of N-Gain revealed significant value of 0.237 (p> 0.05) indicating that Ho is accepted, i.e. the application of problem based learning model with puzzle media has not significant effect on students' science process skills on electrolyte non electrolyte solution material for X grade students at SMAN 2 Mataram.

Keywords: problem based learning model, puzzle media, science process skill, electrolyte non electrolyte solution

PENDAHULUAN

Ilmu kimia dapat dipandang sebagai proses dan produk. Oleh karena itu, pembelajaran kimia tidak boleh mengesampingkan proses ditemukannya konsep. Kimia sebagai proses meliputi keterampilan-keterampilan dan sikap-sikap yang dimiliki oleh para ilmuwan untuk memperoleh dan mengembangkan pengetahuan. Siswa pada dasarnya memiliki keterampilan dalam belajar, misalnya keterampilan bertanya, investigasi (merencanakan percobaan), prediksi (meramalkan), interpretasi (menafsirkan pengamatan), dan komunikasi. Keterampilan-keterampilan inilah yang disebut keterampilan proses sains. Namun, keterampilan-keterampilan tersebut terkadang tidak muncul, maka diperlukan adanya penerapa model pembelajaran yang mampu memunculkan keterampilan proses sains siswa tersebut.

Aspek sikap, pengetahuan, dan keterampilan sudah dilaksanakan dalam proses pembelajaran tetapi pada aspek keterampilan, guru masih belum melakukan pelatihan dan penilaian keterampilan proses sains secara spesifik. Pengembangan keterampilan proses sains siswa masih belum tersusun secara sistematis dan dalam proses pembelajaran guru belum memfokuskan pembelajaran pada keterampilan proses sains.

Materi yang digunakan dalam penelitian ini adalah materi elektrolit non elektrolit. Materi larutan elektrolit non elektrolit memiliki banyak contoh penerapan dalam kehidupan sehari-hari. Materi ini dapat diterapkan dengan metode praktikum sehingga memberikan kesempatan kepada siswa untuk berpartisipasi secara aktif dalam melakukan eksperimen-eksperimen untuk menemukan konsep sendiri. Salah satu faktor eksternal yang menentukan keberhasilan proses pembelajaran yaitu model/metode pembelajaran. Salah satu model pembelajaran yang melibatkan keaktifan siswa untuk mengkonstruk sendiri pengetahuannya adalah model Pembelajaran Berbasis Masalah atau Problem Based Learning. Model problem based learning merupakan strategi pengajaran yang inovatif dimana guru mendorong siswa untuk mengembangkan kemampuan dalam pemecahan masalah, kreativitas dan keterampilan berpikir kritis (Noordin, 2011). Penerapan model problem based learning

akan dilakukan dengan metode praktikum yang melatih keterampilan siswa sehingga mampu menumbuhkan indikator-indikator dalam keterampilan proses sains.

Faktor lain yang dapat mendukung pembelajaran di kelas adalah media pembelajaran. Media dalam pembelajaran sangatlah beragam, namun guru masih enggan dalam penggunaannya. Hal ini disebabkan oleh pemikiran guru yaitu penggunaan media itu merepotkan, rumit dan mahal dalam penerapannya. Membuat media pembelajaran yang tepat diperlukan kreatifitas dan kemampuan guru dalam memilih materi pelajaran yang sesuai dengan media yang akan digunakan terhadap tingkat perkembangan siswa dan ketersediaan bahan, biaya serta waktu.

Jenis media pembelajaran bermacam-macam, yaitu media berupa gambar, gerak, tulisan, dan suara. Banyaknya jenis media yang ada dalam pembelajaran saat ini tentu menjadi tugas guru untuk memilih media yang tepat untuk anak didiknya, yang sesuai dengan tujuan dan materi pembelajaran. Salah satu media yang dapat digunakan untuk menunjang kegiatan pembelajaran pada penelitian ini adalah media puzzle yang merupakan bagian dari jenis media visual. Media puzzle dapat membuat siswa lebih aktif dalam belajar dan memecahkan masalah dalam penyusunan puzzle (Lutviani, 2016). Media puzzle dapat mengasah otak, membuat siswa lebih aktif dalam belajar dan memecahkan permasalahan untuk menyelesaikan susunan puzzle. Penelitian dengan menerapkan model problem based learninig dengan metode praktikum dan penggunaan media puzzle diharapkan mampu lebih banyak meningkatkan keterampilan proses sains siswa.

Berikut disajikan penelitian-penelitian terdahulu terkait dengan model problem based learning, media puzzle dan keterampilan proses sains:

1. Penelitian yang dilakukan oleh Lutfa (2014), Penelitian ini menyatakan bahwa penerapan model PBL (Problem Based Learning) dapat menumbuhkan keterampilan proses sains siswa.
2. Penelitian yang dilakukan oleh Susanto (2015). Penelitian ini menyatakan bahwa penerapan pembelajaran berbasis masalah dengan metode praktikum dapat memberikan pengaruh lebih baik terhadap keterampilan proses sains siswa.
3. Penelitian yang dilakukan oleh Lukitaningsih (2015). Penelitian ini menyatakan bahwa penggunaan media puzzle dalam pembelajaran mampu mengaktifkan seluruh siswa untuk melaksanakan aktifitas belajar.

Berdasarkan uraian di atas, untuk menjawab permasalahan dalam pembelajaran kimia, perlu diadakan penelitian dengan judul “Pengaruh Penerapan Model Problem Based Learning dengan Media Puzzle Keterampilan Proses Sains Siswa Kelas X Materi Elektrolit Nonelektrolit di SMA Negeri 2 Mataram Tahun Ajaran 2015/2016”.

METODE PENELITIAN

Jenis penelitian yang digunakan adalah penelitian eksperimen dengan rancangan quasi experimental design yang merupakan pengembangan dari true experimental design yang sulit dilaksanakan. Desain ini mempunyai kelompok kontrol, tetapi tidak dapat berfungsi sepenuhnya untuk mengontrol variabel-variabel luar yang mempengaruhi pelaksanaan eksperimen (Sugiyono, 2014). Eksperimen kuasi digunakan karena berbagai hal, terutama berkenaan dengan pengontrolan variabel. Terdapat kelompok eksperimen dan kontrol (Sukmadinata, 2013).

Desain yang digunakan dalam eksperimen semu ini yaitu pretest posttest nonequivalent control group, observasi dilakukan sebanyak dua kali yaitu sebelum eksperimen dan sesudah eksperimen. Perlakuan yang peneliti berikan pada kelas eksperimen berupa penggunaan model problem based learning dengan media puzzle, sedangkan pada kelas kontrol menggunakan model problem based learning.

Tabel 1. Desain Penelitian

Kelompok	Pre-test	Perlakuan	Post-test
Eksperimen	O_1	X_E	O_2
Kontrol	O_1	O_2	X_K

Keterangan :

O_1 = Pre-test

O_2 = Post-test

X_E = Perlakuan dengan menggunakan model pembelajara problem based learning dengan media puzzle

X_K = Perlakuan dengan menggunakan model pembelajaran problem based learning

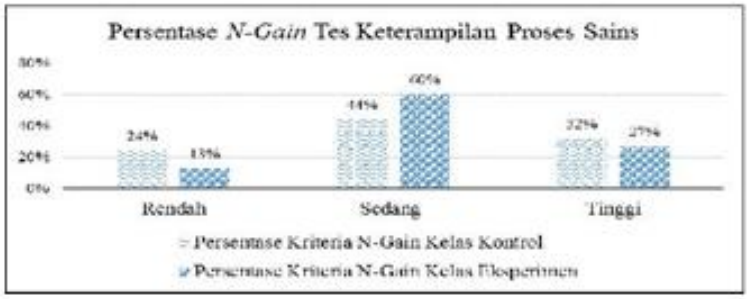
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisis data pre-test dan post-test pada kelas eksperimen dan kontrol memiliki perbedaan nilai rata-rata. Kelas eksperimen memperoleh nilai rata-rata pretest sebesar 24 sedangkan kelas kontrol memiliki nilai rata-rata sebesar 27. Hasil nilai rata-rata post-test kelas eksperimen adalah 71 sedangkan kelas kontrol memiliki nilai rata-rata sebesar 66.

Berdasarkan uji N-Gain hasil tes siswa, N-Gain ternormalisasi <g> kelas kontrol adalah

0.53 dan 0,62 untuk kelas eksperimen sehingga peningkatan kompetensi siswa pada kedua kelas berada pada kategori yang sama yaitu kategori “sedang”.

Gambar 1. Persentase N-Gain Tes Keteramplian Proses Sains



Hal ini merupakan pengaruh dari penerapan model problem based learning pada kedua kelas. Penggunaan media puzzle memberikan sedikit pengaruh untuk menumbuhkan keterampilan proses sains siswa sehingga tidak terjadi perbedaan yang signifikan pada kedua kelas. Hasil analisis tes ini didukung oleh persentase angket keterampilan proses sains yang didapatkan pada kelas kontrol sebesar 50,2% dan 60,2% pada kelas eksperimen yang perbedaannya tidak terlalu besar. Selain itu, lembar observasi menunjukkan bahwa kedua kelas dalam kategori cukup dan baik yang dalam penerapannya aktivitas siswa tidak terlalu berbeda.

Hasil penelitian Lutfa (2014), menunjukkan bahwa penerapan model PBL (Problem Based Learning) dapat menumbuhkan keterampilan proses sains siswa. Hal ini didukung oleh penelitian Susanto (2015) yaitu penerapan pembelajaran berbasis masalah dengan metode praktikum dapat memberikan pengaruh lebih baik terhadap keterampilan proses sains siswa. Hasil penelitian lain oleh Lutviani (2016) menunjukkan bahwa penggunaan media puzzle dalam pembelajaran dapat menimbulkan pembelajaran yang aktif. Penerapan model problem based learning dengan media puzzle dimungkinkan dapat berpengaruh terhadap keterampilan proses sains siswa karena keterampilan proses sains lebih banyak menekankan kepada cara belajar siswa aktif seperti melalui penggunaan media pembelajaran atau metode praktikum dengan memperhatikan proses pencapaian hasil belajar.

Pengujian normalitas hasil N-Gain tes pada kelas kontrol dan eksperimen sebesar 0,239 dan 0,978 yang menunjukkan data berdistribusi normal. Uji homogenitas hasil N-Gain tes sebesar 0,012 yang menunjukkan data tidak homogen. Setelah dilakukan uji hipotesis dengan uji-t terhadap nilai N-Gain tes diperoleh nilai signifikan sebesar 0,237 yang menunjukkan bahwa Ho diterima yaitu penerapan model problem based learning dengan media puzzle tidak berpengaruh signifikan terhadap keterampilan proses sains siswa kelas X materi larutan elektrolit nonelektrolit di SMA Negeri 2 Mataram.

Hasil menunjukkan bahwa penerapan model problem based learning dengan

media puzzle masih belum bisa memberikan pengaruh terhadap keterampilan proses sains siswa secara signifikan. Hal ini disebabkan oleh beberapa faktor yaitu pengelolaan kelas, menurut Prasetiyo (2013) perlunya perhatian terhadap pengelolaan kelas selama proses pembelajaran berlangsung, hal ini bertujuan untuk mengefektifkan waktu yang sangat terbatas pada saat proses pembelajaran. Hal ini sejalan dengan aktivitas siswa dalam lembar observasi pada pertemuan kedua di kelas eksperimen, peneliti mengalami kesulitan dalam mengelola kelas saat pemberian media puzzle dan menjelaskan aturan dalam penggunaannya karena siswa sangat antusias untuk menyusun puzzle tersebut yang tidak seperti puzzle pada umumnya. Hal ini menyebabkan peneliti harus mengulang kembali aturan penyusunan puzzle dan cara menjawab soal-soal pada potongan puzzle. Selain itu, pelaksanaan demonstrasi pada kelas kontrol berjalan kurang tertib karena terdapat siswa yang tidak memperhatikan, melihat alat-alat praktikum lain yang tidak digunakan dan mengganggu temannya yang sedang fokus.

Faktor lain yang menyebabkan tidak berhasilnya penelitian ini adalah kurang maksimalnya pelaksanaan model pembelajaran yang dilakukan oleh peneliti karena proses penerapannya hanya dalam rentang waktu pendek sehingga siswa masih belum beradaptasi sepenuhnya dengan penerapan model pembelajaran tersebut.

Pengujian keterampilan proses sains siswa berdasarkan nilai tes (pre-test dan post-test) pada masing-masing indikator memberikan hasil bahwa indikator prediksi (meramalkan) dan merencanakan penelitian yang berpengaruh signifikan terhadap keterampilan proses sains siswa. Indikator merencanakan penelitian memberikan pengaruh signifikan karena diterapkannya media puzzle sebelum siswa melakukan percobaan di laboratorium yang berisi langkah-langkah dan konsep awal yang harus dimiliki siswa.

Penggunaan media puzzle ini membuat siswa lebih aktif dalam proses pembelajaran karena siswa berdiskusi untuk memecahkan permasalahan dalam puzzle tersebut. Hal ini sejalan dengan penelitian Lukitaningsih (2015) yang menyatakan bahwa kolaborasi penggunaan media pembelajaran ternyata mampu berperan membentuk sikap siswa untuk serius mengikuti pembelajaran yang berarti menyimak kritis karena pengamatan dilakukan untun menjawab pertanyaan. Media pembelajaran ini juga mengaktifkan seluruh siswa untuk melaksanakan aktifitas belajar melalui berpendapat, menyampaikan usul, saran, mempertahankan hasil diskusi, melaporkan hasil diskusi, menanggapi, menanyakan, menjawab, memimpin diskusi, dan sebagainya.

Selain itu, pada kelas eksperimen diterapkan metode praktikum dan kelas kontrol diterapkan metode demonstrasi. Hal ini memberikan pengalaman belajar yang berhubungan dengan keterampilan merencanakan penelitian dalam proses pemecahan masalah dan menumbuhkan pola berpikir kritis. Penggunaan metode praktikum dan demonstrasi

dalam proses pemecahan masalah memberikan kesempatan kepada siswa untuk mencari dan menemukan sendiri berbagai jawaban atas persoalan – persoalan yang dihadapinya dengan mengadakan percobaan sendiri melalui cara berpikir yang ilmiah. Keterampilan merencanakan penelitian inilah yang menuntun siswa melatih keterampilan proses sainsnya.

Hal ini sejalan dengan hasil angket siswa yang menunjukkan bahwa indikator merencanakan penelitian memiliki persentase sebesar 51% pada kelas kontrol dan 60% pada kelas eksperimen yang berarti bahwa siswa merasa lebih banyak melakukan aktivitas yang terkait dalam indikator keterampilan proses sains daripada sebelumnya.

Indikator prediksi/ meramalkan juga menunjukkan pengaruh signifikan dalam penelitian ini. Indikator prediksi/ meramalkan menuntut siswa harus memiliki keterampilan dalam menghubungkan data, fakta, dan informasi. Siswa dituntut terampil mengantisipasi dan meramalkan kegiatan atau peristiwa yang mungkin terjadi pada masa yang akan datang (Hamalik, 2013). Hal ini terlihat dari pemberian masalah yang berhubungan dengan kehidupan sehari-hari yang dipecahkan melalui praktikum. Sehingga, siswa memiliki pengalaman dalam pemecahan masalah secara langsung dan dapat meramalkan dan mengantisipasi peristiwa yang mungkin terjadi di masa yang akan datang. Selain itu juga, penggunaan media puzzle yang berisi langkah – langkah praktikum yang akan dilakukan memberikan siswa pengalaman dalam memprediksi. Persentase yang didapatkan melalui angket kelas kontrol dan eksperimen adalah 51% dan 61%.

Pengaruh kedua indikator tersebut dalam pembelajaran juga terlihat dari lembar observasi aktivitas keterampilan proses sains siswa yang menunjukkan bahwa siswa kelas eksperimen termasuk dalam kategori baik sedangkan siswa kelas kontrol termasuk dalam kategori cukup.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Tidak ada perbedaan yang signifikan keterampilan proses sains siswa kelas X 3 yang diajar dengan model problem based learning dengan media puzzle dengan siswa kelas X 4 yang diajar dengan model problem based learning materi larutan elektrolit nonelektrolit di SMA Negeri 2 Mataram Tahun Ajaran 2015/2016.
2. Model problem based learning dengan media puzzle memberikan hasil nilai rata – rata kelas sebesar 71 dengan ketuntasan klasikal sebesar 26,67%, sedangkan model pembelajaran berbasis masalah memberikan hasil nilai rata-rata sebesar 66 dengan ketuntasan klasikal sebesar 29,41%.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Hamalik, Oemar. 2013. Kurikulum dan Pembelajaran. Jakarta : Bumi Aksara.

[2] Lukitaningsih, Tri. 2015. Peningkatan Pencapaian Kompetensi Siswa Kelas VIII G SMP Negeri 2 Paron pada Materi Sistem Pencernaan Manusia dengan Pendekatan Saintifik Melalui Media Puzzle. Jurnal Florea Volume 2 No 1.

[3] Lutfa, A., Sugianto, dan Sulhadi. 2014. Penerapan Model Pembelajaran PBL (Problem Based Learning) untuk Menumbuhkan Keterampilan Proses Sains pada Siswa SMA. Semarang: Physics Education Journal. UPEJ 3 (2).

[4] Lutviani, Umi. 2016. Pengembangan Puzzle Sebagai Media Pembelajaran pada Materi Indonesia Masa Islam Kelas X IIS SMAN 3 Bojonegoro. Avatara, e- Journal Pendidikan Sejarah.

[5] Noordin, Muhammad Khair, Ahmad Nabil Natsir, Dayana Farzeeha Ali, Mohd Safarin Nordin. 2011. Problem-Based Learning (PBL) and Project-Based Learning (PjBL) in Engineering Education: a Comparison. Disajikan dalam the IETEC'11 Conference, Kuala Lumpur, Malaysia.

[6] Prasetiyo, Dwi. 2013. Efektivitas Model Pembelajaran Arias Berbantuan Media Pembelajaran dalam Meningkatkan Hasil Belajar Ranah Kognitif Siswa pada Mata Pelajaran TIK. Skripsi. UPI.

[7] Sugiyono. 2014. Statistik Untuk Penelitian. Bandung : Alfabeta.

[8] Sukmadinata, Nana Syaodih. 2013. Metode Penelitian Pendidikan. Bandung: PT Remaja Rosdakarya.

[9] Susanto, Dharmawan, Satrio dan Wahyudi. 2015. Pengaruh Pembelajaran Berbasis Masalah Melalui Metode Eksperimen Terhadap Keterampilan Proses Sains Fisika Siswa SMA Negeri 1 Selong Tahun Ajaran 2014/2015. Jurnal Pendidikan Fisika dan Teknologi. Volume I No 3.

[10] Susanto, Joko. 2012. Pengembangan Perangkat Pembelajaran Berbasis Lesson Study dengan Kooperatif Tipe Numbered Heads Together Untuk Meningkatkan Aktivitas dan Hasil Belajar IPA di SD. Journal of Primary Educational. JPE 1 (2).

SNK05-06
PUTTING LOCAL WISDOM IN LEARNING CHEMISTRY (THE DEVELOPMENT OF CHEMISTRY SUPPLEMENT BOOK FOR SERANG AREA, BANTEN PROVINCE)

Dwi Lestari
Luki Yunita
Salamah Agung

Chemistry Education Department
Faculty of Tarbiya and Teachers Training,
UIN Syarif Hidayatullah Jakarta

Corresponding author: dwiles0109@gmail.com

Autonomy of education has been established in Indonesia almost a decade ago. One of the messages in the autonomy of education is exploring and integrating local wisdom in teaching and learning process. Whilst possible, the exploration and integration of local wisdom is not easy to conduct. This research tries to describe a process of developing a chemistry supplement book that integrates local wisdom. The development of the book involved several steps, namely, preparation, production, and evaluation. The preparation step demanded a deep exploration of potential resources of Serang Area which resulted in four main issues that become the topics of the book. The topics were then translated into learning indicators prior to production of the book. The production step of the book involved validation process by group of experts, including one expert in content, one expert in media, and one expert in education. The validated version of the book was piloted by 10 teachers of Public Senior High Schools in Serang Area. Based on the overall development process, the book was considered to be adequate and ready to be used in schools with very minor revision on its performance.

Keywords: Local wisdom, chemistry, Serang

PENDAHULUAN

Kearifan lokal merupakan akumulasi dari hasil aktivitas budi dalam menyikapi serta memperlakukan lingkungan, menggambarkan cara bersikap dan bertindak suatu masyarakat dalam merespon perubahan-perubahan yang khas dalam lingkungan fisik ataupun kultural (Nuraeni dan Alfan, 2013) dan Kemendikbud menyebut kearifan lokal dengan istilah keunggulan lokal. Kearifan lokal merupakan salah satu cara dalam menjalankan desentralisasi pendidikan. Ahmadi dkk. (2012, hlm. 7) berpendapat bahwa desentralisasi pendidikan memungkinkan pemerintah daerah, terutama pemerintah daerah Kabupaten dan Kota dapat melakukan inovasi kebijakan dalam pengembangan pendidikan. Hal tersebut dipertegas dalam Undang-undang Republik Indonesia Nomor 20 tahun 2003 Tentang Sistem Pendidikan Nasional pasal 50 (5) disebutkan bahwa “pemerintah kabupaten/kota berkewajiban mengelola satuan pendidikan yang berbasis keunggulan lokal.

Berdasarkan hasil wawancara dengan guru kimia SMA 1 Negeri Ciomas Kabupaten Serang, pembelajaran yang dikaitkan dengan lingkungan siswa atau kearifan lokal suatu daerah sangat penting. Dinas Pendidikan Kabupaten Serang dalam wawancara menyatakan bahwa dengan mengembangkan kearifan lokal dalam pembelajaran akan berpengaruh pada kemudian hari yang kaitannya dengan *life skill*, sehingga sekolah dapat memilah-milah kearifan lokal atau potensi lokal apa saja yang dapat dikembangkan sesuai dengan potensi anak.

Namun pada kenyataannya banyak siswa beranggapan bahwa ilmu kimia itu sulit dipahami, karena konsep yang kompleks dan abstrak (Marsita dkk., 2010). Budiyanto dan Yatiman (2013) menambahkan bahwa, masalah yang sering ditemui dalam pembelajaran sains adalah kurangnya menanamkan nilai dan kepedulian di sekolah. Dengan kata lain pendidikan berabasis kearifan lokal diharapkan peserta didik yang berada di suatu wilayah tertentu dapat memahami sains atau ilmu kimia dan mengaplikasikan pembelajaran yang mereka dapat di sekolah dalam kehidupan sehari-hari mereka.

Salah satu bentuk upaya peningkatan pendidikan yaitu adanya pengadaan bahan ajar yang bermutu. Berdasarkan Peraturan Menteri Pendidikan Nasional Republik Indonesia Nomor 2 Tahun 2008 tentang buku menyebutkan bahwa buku berperan penting dan stategis dalam upaya meningkatkan mutu pendidikan, sehingga perlu ada kebijakan pemerintah mengenai buku bagi peserta didik. Buku teks sebagai buku ajar dapat dibedakan menjadi beberapa jenis yaitu 1) buku pelajaran pokok, 2) buku pelajaran pelengkap, 3) buku bacaan, dan 4) buku sumber (Sitepu, 2012).

Dalam wawancara dengan guru kimia SMA 1 Baros yang menyatakan bahwa bahan ajar saat ini masih belum mengembangkan sumber daya alam atau kearifan lokal suatu daerah. Oleh karena itu perlu adanya buku tambahan atau pelengkap yang dapat mengaitkan kimia dengankearifan lokal suatu daerah. Buku tambahan yang dimaksud adalah buku pengayaan atau buku suplemen. Dipertegas dengan Peraturan Menteri Pendidikan Nasional Nomor 11 tahun 2005 pasal 2 bahwa dalam proses pembelajaran buku yang digunakan tidak hanya buku teks pelajaran, melainkan guru atau peserta didik dapat menggunakan buku lainnya, seperti buku panduan pendidik, buku pengayaan, dan buku referensi (Permendiknas, 2005).

METODE

Penelitian ini merupakan pengembangan buku pengayaan yang menggunakan langkah-langkah pengembangan Bambang Warsita yaitu tahap perencanaan, produksi, dan evaluasi.

Prosedur penelitian tahap perencanaan terdiri atas analisis kebutuhan buku pengayaan kimia SMA, analisis kearifan lokal Kabupaten Serang, analisis Kompenetis Dasar, analisis materi, analisis indikator, dan penentuan desain buku pengayaan; tahap produksi terdiri atas penyusunan buku pengayaan kimia berbasis kearifan lokal dan validasi buku pengayaan kepada dosen ahli; dan tahap evaluasi terdiri atas uji coba terbatas terhadap 10 guru kimia di Kabupaten Serang dengan menggunakan angket respon.

Instrumen penelitian yang digunakan meliputi panduan wawancara terhadap guru SMA Kimia di Kabupaten Serang, lembar validasi materi oleh ahli materi, lembar validasi bahan ajar oleh ahli materi, media, dan pendidikan, serta angket respon guru terhadap buku pengayaan. data yang diperoleh terdiri atas data kualitatif (data saran dan masukan validator dan responden) dan data kuantitatif (skor dari angket). Data dianalisis menggunakan kuantitatif deskriptif dan dikonversi dalam bentuk persentase. Hasil perhitungan dicocokan ke dalam tabel kelayakan produk untuk mengetahui kelayakan buku pengayaan kimia berbasis kearifan lokal Kabupaten Serang.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil

Hasil penelitian dan pengembangan berupa data kualitatif dan data kuantitatif. Data kulaitatif berupa saran dan masukan dari validator dan responden, sedangkan data kuantitatif berupa data skor dari angket validasi maupun angket respon guru.

Berdasarkan data hasil validasi oleh ahli metri, media dan pendidikan; serta hasil angket respon guru, masing-masing aspek validasi dihitung persentasenya. Persentase untuk masing-masing aspek angket respon guru dicocokkan dengan tabel persentase kelayakan produk. Beikut ini tabel persentase validator ahli tersaji dalam Tabel 1.

Tabel 1 Hasil ValidasiProduk Buku pengayaan oleh Validator Ahli

Validator	Validasi I	Validasi II	Validasi III
1 (Ahli Materi)	100%		
2 (Ahli Media)	92,7083 %		
3 (Ahli Pendidikan)	50,89%	100%	100%
Rata-rata	81.2%	100%	100%

Data saran dan masukan dari validator yaitu gambar dalam buku ajar sebaiknya yang jelas dan dapat mewakili penjelasan suatu konsep, adanya penambahan panduan pembaca, sebaiknya ditambahakan aspek spiritual, adanya penambahan glosarium, dan ejaan dalam naskah perlu dicermati.

Pada uji coba terhadap kelompok kecil yang terdiri dari 10 guru kimia SMA di Kabupaten Serang, data yang dihasilkan berupa data kualitatif dan kuantitatif. Rangkuman hasil penilaian buku pengayaan kimia berbasis kearifan lokal Kabupaten Serang tersaji dalam tabel 2.

Tabel 2 Hasil Penilaian Buku Pengayaan Kimia Berbasis Kearifan Lokal oleh Responden

No	Aspek	Persentase (%)	Kriteria
1	Materi	89,8	Sangat Baik
2	Penyajian	80,8	Sangat Baik
3	Bahasa	80,5	Sangat Baik
4	Grafika	83,3	Sangat Baik

Responden juga memberikan data kualitatif berupa saran dan masukan terhadap buku pengayaan yang dikembangkan. saran dan masukan dari responden yaitu materi yang disajikan diharapkan adanya penambahan kearifan lokal serta materi kimia, penyajian buku memiliki keterkaitan yang baik, terdapat beberapa ejaan yang harus diperbaiki, untuk sampul atau *cover* sudah mewakili isi namun butuh adanya penambahan dari segi kimia.

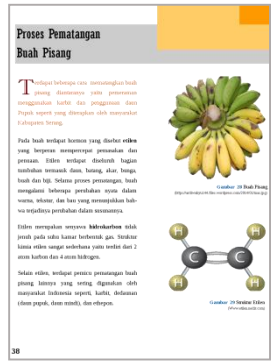
Pembahasan

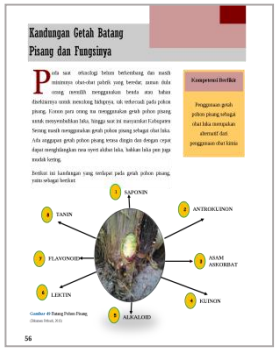
Pengembangan buku pengayaan dilakukan berdasarkan analisis kebutuhan terhadap buku pengayaan dan analisis kearifan lokal Kabupaten Serang. Berdasarkan analisis kebutuhan yang dilakukan dengan teknik wawancara bahwa buku yang mengembangkan materi kimia dan kearifan lokal suatu daerah, dan pentingnya buku tambahan atau buku pengayaan dalam pembelajaran.

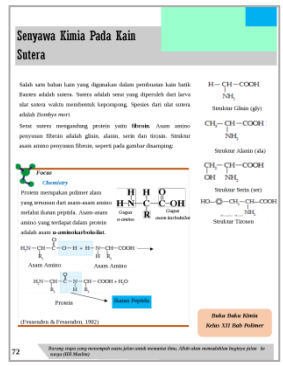
Bahan ajar memiliki jenis bervariasi (Depdiknas, 2008). Pada tahap perancangan, peneliti mengambil format bahan ajar cetak berupa buku pengayaan dengan penentuan desain berupa ukuran kertas 215 mm x 275 mm, jenis huruf yang digunakan *Rockwell Condenses*dan *Liberation serif*, ukuran huruf untuk bab adalah 36, untuk sub bab adalah 25, untuk isi sub bab adalah 11, serta jenis kertas yang digunakan adalah *art paper*. Buku pengayaan yang dikembangkan terdiri dari tiga bagian utama yaitu bagian awal, bagian isi, dan bagian penutup.

Bagian awal terdiri atas sampul depan, halaman judul, prakarta, daftar isi, petunjuk penggunaan buku. Bagian awal yang telah direvisi bertujuan untuk menyiapkan buku pengayaan dapat dimanfaatkan secara maksimal. Sakraid, dkk. mengungkapkan bahwa buku ajar harus dirancang secara seksama agar dapat digunakan secara efisien (Sakraida dkk., 2005).

Bagian isi memuat paparan materi dalam mata pelajaran kimia di SMA yang dikaitkan dengan kearifan lokal Kabupaten Serang. Pemilihan materi didasarkan atas hasil analisis kebutuhan. Peneliti mengembangakan empat pokok bahasan kearifan lokal Kabupaten Serang yaitu Sate Bandeng, Daun Pupuk pematang buah pisang, Getah batang pisang penyembuh luka, dan Batik Banten yang dumuat dalam 4 bab. Keempat pokok bahasan tersebut kemudian dikaitkan dengan materi kimia di SMA. Berikut ini disajikan cuplikan isi buku pengayaan kimia berbasis kearifan lokal Kabupaten Serang.







Gambar 1. Cuplikan isi buku

Materi dalam buku pengayaan disajikan secara ringkas dan sistematis, serta didukung oleh gambar-gambar yang sesuai dengan materi. Menurut Safitri, dkk. dengan adanya gambar pada bahan ajar dapat mendukung pemahaman terhadap uraian materi (Safitri dkk., 2014). Gambar-gambar yang digunakan dalam buku pengayaan ini diatur kembali menggunakan *Software Adobe Photoshop CS5* dan *Software Paint*.

Pada bagian penutup yang telah melalui proses revisi terdiri atas glosarium dan daftar pustaka. Glosarium yang terdapat di dalam buku pengayaan dapat memudahkan pembaca untuk memahami istilah-istilah yang dianggap sulit.

Hasil perhitungan persentase angket respon guru untuk aspek materi diperoleh persentase sebesar 89.9% dapat disimpulka bahwa kelayakan materi pada buku pengayaan kimia berbasis kearifan lokal Kabupaten Serang dikategorikan sangat baik. Menurut Pramadi dan kawan-kawan bahwa pembelajaran yang berorientasi kearifan lokal lebih menekankan pembelajaran bermakna (Pramadi dkk., 2013).

Pada aspek grafik diperoleh persentase sebesar 83,3% dengen kategori sangat baik. Butir pernyataan yang memiliki nilai tertinggi pada aspek ini yaitu kulit buku (ilustrasi mewakili isi), jenis huruf mewakili keterbacaan tinggi, menarik, serta komposisi seimbang antara kulit depan punggung, dan belakang yakni sebesar 84%. Menurut Widodo & Jasmadi bagian bahan ajar yang paling banyak memiliki daya tarik adalah sampul (*cover*), oleh karena itu diharapkan sampul diberi gambar, kombinasi warna, dan ukuran huruf yang serasi (Widodo & Jasmadi, 2008).Selain itu menurut Suharyadi dkk. bahwa tata letak yang tepat dan harmonis dapat meningkatkan aspek kemenarikan buku yang disusun (Suharyadi dkk., 2013)

Pada aspek penyajian persentase yang diperoleh sebesar 80,8% dengan kategori sangat baik. Buku pengayaan ini dinilai sangat baik dapat mengembangkan sikap spiritual dan sosial oleh responden, terbukti dengan hasil persentase yang diperoleh sebesar 83%. Sikap spiritual dan sosial yang dituangkan dalam buku tersebut bertujuan agar dalam diri siswa tertanam nilai karakter yang menumbuhkan rasa syukur atas segala ciptaan-Nya dan menumbuhkan rasa peduli terhadap lingkungan (Frisca dkk., 2014).

Aspek bahasa memperoleh persentase terkecil yaitu 80,5% dengan kategori sangat baik. Dalam mengembangkan bahan ajar, penggunaan bahasa menjadi salah satu faktor penting (Belawati, 2003). Masih terdapat beberapa ejaan yang harus diperbaiki namun hal tersebut tidak cukup mengganggu pembaca dalam memahami materi yang terdapat didalam buku. Menurut Jannah dan Dwiningsih, penggunaan simbol dan tanda baca yang sesuai dan benar penggunaannya juga mendukung kelayakan dari aspek bahasa (Jannah & Dwiningsih, 2013).

Buku pengayaan yang dikembangkan memiliki keunggulanmenonjolkan aspek kearifan lokal yang terdiri empat kompetensi (sosial, personal, berpikir, dan vokasional). Selain itu, materi yang dikembangkan tidak hanya terfokus pada kearifan lokal. Namun, disajikan secara mendalam dan meluas dikaitkan dengan konten kimianya. Kekurangan pada buku ini yaitu kearifan lokal Kabupaten Serang yang disajikan dalam buku masih sedikit yang dikembangkan serta terdapat struktur kimia yang terdapat di dalam buku yang terlihat kurang jelas.

KESIMPULAN

Produk bahan ajar dalam bentuk buku pengayaan untuk mata pelajaran kimia yang dikaitkan dengan kearifan lokal Kabupaten Serang telah memenuhi persyaratan layak digunakan menurut pakar dan respoden. Buku pengayaan yang telah direvisi memerlukan pengembangan dan perbaikan lebih lanjut.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Ahmadi, I. K., Amri, S., & Elisah, T. (2012). *Mengembangkan Pendidikan Berbasis Keunggulan Lokal Dalam KTSP.* Jakarta: Prestasi Pustaka.

[2] Belawati, T. (2003). *Pengembangan Bahan Ajar*. Jakarta: Universitas Terbuka.

[3] Budiyanto, E., & Yatiman, P. (2013). Pengembangan Buku pengayaan Teknik Elktroplating Berbasis Potensi Lokal. *Jurnal Pendidikan Kimia.* 1-7.

[4] Frisca, C., Rosidin, U., & Ertikanto, C. (2014). Pengembangan LKS dalam Pembelajaran Sains Bermuatan Nilai Keruhanan dan Kecintaan Terhadap Lingkungan. 2(2), 86

[5] Jannah, D. F., & Dwiningsih, K. (2013). Kelayakan Buku Ajar Kimia Berorientasi Quantum Learning pada Materi Pokok Kimia Unsur untuk Siswa Kelas XII SMA. *Unesa Journal of Chemical Education*. 2(2), 176.

[6] Nuraeni, H. G., & Alfan, M. (2012). *Studi Budaya di Indonesia.* Bandung: Pustaka Setia.

[7] Marsita, R. A., Priatmoko, S., & Kusuma, E. Analisis Kesulitan Belajar Kimia Siswa SMA dalam Memahani Materi Larutan Penyangga dengan Menggunakan Two-Tier Multiple Choice Diagnostic Instrument. *Jurnal Inovasi Pendidikan Kimia*. 4(1), 1.

[8] Peraturan Menteri Pendidikan Nasional Republik Indonesia Nomor 2 Tahun 2008 tentang Buku.

[9] Peraturan Menteri Pendidikan Nasional Republik Indonesia Nomor 11 Tahun 2005 tentang Buku Teks Pelajaran.

[10] Pramadi, I. P. W. Y., Suastra, I. S., & Candiasa, I. M. Pengaruh Penggunaan Komik Berorientasi Kearifan Lokal Bali Terhadap Motivasi Belajar dan Pemahaman Konsep Kimia. *Jurnal Program Pascasarjana Universitas Pendidikan Ganesha.* 8-9

[11] Safitri, D., Zubaidah, S., & Gofur, A. (2014). Pengembangan Bahan Ajra Matakuliah Biologi Sel pada Program Studi Pendidikan Biologi di Universitas Nusantara PGRI Kediri. *Jurnal Bioedukasi*. 7(2), 50.

[12] Sakraid.(2005). Quality Handout Develompment and Use. *The Jurnal Of Nursing Edcation*. 4(4), 326-329.

[13] Sitepu, B. P. (2012). *Penulisan Buku Teks Pelajaran.* Bandung: PT Remaja Rosdakarya.

[14] Suharyadi, Permanasari, A. & Hermani. (2013). Pengembangan Buku Ajara Berbasisi Kontekstual pada Pokok Bahasan Asam Basa. *Jurnal Riset dan Praktik Pendidikan Kimia*. 1(1), 61-64.

[15] Undang-undang Republik Indonesia Nomor 20 Tahun 2003 tentang Sistem Pendidikan Nasional.

[16] Warsita, B. (2008). *Teknologi Pembelajaran.*Jakarta: PT Rineka Cipta.

[17] Widodo, C. S., & Jasmadi. (2008). *Panduan Menyusun Bahan Ajar Berbasis Kompetensi.* Jakarta: PT Alex Media Komputindo.

SNK05-07

CONTENT REPRESENTATION (CoRe) FRAMEWORK dan PEDAGOGICAL AND PROFESSIONAL EXPERIENCE REPERTOIRES (PaP-eRs) DESIGN PADA PEMBELAJARAN TERMOKIMIA: SEBUAH ANALISIS PCK GURU KIMIA

CONTENT REPRESENTATION (CoRe) FRAMEWORK and *PEDAGOGICAL AND PROFESSIONAL EXPERIENCE REPERTOIRES* (*PaP-eRs*) *DESIGN* ON THERMOCHEMISTRY: A STUDY OF PCK FOR CHEMISTRY TEACHER

Maria Paristiowati[1]*, Trityatma H[1], dan Retno Ayu P[1]

[1]Prodi Pendidikan Kimia UNJ, Jl. Pemuda 10 Rawamangun, Jakarta 13220

email: maria.paristiowati@unj.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini dilakukan untuk menggalikan dan menganalisis Pedagogical Content Konwledge (PCK) guru kimia yang berpengalaman mengajar lebih dari sepuluh tahun di SMA di Jakarta dalam pembelajaran Termokimia menggunakan Content Representation (CoRe) Framework dan Pedagogical and Professional-experience Repertoires (PaP-eRs) Design. Pedagogical Content Knowledge merupak kombinasi pengetahuan tentang materi dan pengetahuan pedagogik.yang harus dipahami oleh seorang guru dan menunjukkan kompetensi guru dalam pembelajaran. Melalui CoRe dan PaP-eRs dapat dipaparkan secara mendalam pertimbangan guru saat melakasanakan pembelajaran Termokimia. Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode Interpretive. Analisis terhadap PCK guru dilakukan dengan membandingkan konten pelajaran yang diberikan oleh guru di kelas dengan konten yang ada di dalam textbook, hasil observasi, wawancara dan reflektif jurnal. Hasil penelitian menunjukkan bahwa guru kimia di SMAN 78 Jakarta memiliki PCK pada pembelajaran Termokimia yang cukup baik. Pertimbangan-pertimbangan guru dalam menyampaikan pelajaran Termokimia dapat menjadi refleksi bagi guru yang bersangkutan untuk memperbaiki kompetensinya. Hasil penelitian juga dapat direkomendasikan bagi calon guru untuk dijadikan acuan dalam menyampaikan topik Termokimia ketika akan mengajar.

Kata Kunci: *Content Representation (CoRe) Framework, Pedagogical Concent Knowledge (PCK), Pedagogical and Professional-experience Repertoires (PaP-eRs) Design, Metode Interpretive, Termokimia*

ABSTRACT

This Research aims to explore and analyze Pedagogical Content Knowledge (PCK) of chemistry teacher who teaches Thermochemistry more than ten years in SMAN 78 Jakarta using Content Representation (CoRe) Framework and Pedagogical and Professional-experience repertoires (PaP-eRs) Design. Pedagogical Content Knowledge is a

combination of content knowledge and pedagogical knowledge that must be understood by a teacher. It's the competences of teachers in teaching. Through CoRe and PaP-eRs can be described in depth about teacher consideration when delivering Thermochemistry topic. The method used in this research is interpretive method. PCK chemistry teacher were analyzed by comparing content of the lessons in classroom with content in textbook, observation, interview and reflective journals. The results showed that chemistry teacher at SMAN 78 Jakarta has a good PCK. The teacher considerations to deliver Thermochemistry topic can be a good reflection for the teacher to improve their competences. It can be recommended for in-service teacher as reference to convey the Thermochemistry topics at the later.

Keywods: *Content Representation (CoRe) Framework, Pedagogical Concent Knowledge (PCK), Pedagogical and Professional-experience Repertoires (PaP-eRs) Design, Interpretiv Method, Thermochemistry*

PENDAHULUAN

Guru merupakan salah satu komponen pembelajaran yang memegang peranan penting dalam tercapainya tujuan pembelajaran. Guru yang profesional harus menguasai pengetahuan tentang materi yang akan disampaikan dan pengetahuan pedagogik untuk membelajarkan materi tersebut. Kedua pengetahuan yang harus dimiliki seorang guru ini dikenal dengan sebutan Pedagogical Content Knowledge (PCK). Pendekatan PCK menggeser paradigma penelitian terdahulu ke arah pemahaman dan penghargaan bagaimana seorang guru melakukan proses pembelajaran dari perspektif guru [1]. Hasil penelitian Kaya [2] menyatakan bahwa terdapat keterkaitan yang signifikan antara pengetahuan konten dengan kemampuan pedagogi.

Pedagogical Content Knowledge dikembangkan dalam berbagai konsep, yaitu pengetahuan pengalaman dan keahlian yang diperoleh melalui pengalaman-pengalaman di kelas [3]; [4]; [5]. Calon guru pada umumnya memiliki PCK yang rendah jika dibandingkan dengan guru berpengalaman[6]. Beberapa penelitian dalam pendidikan sains mengungkapkan bahwa para calon guru tidak menyadari pentingnya PCK yang ditunjukkan dengan kurangnya pemahaman terhadap materi subyek, dan pengetahuan yang masih terpisah-pisah [7].

Dalam penelitian yang akan dilakukan, peneliti berusaha untuk mengetahui informasi mendalam mengenai PCK guru kimia berpengalaman di beberapa SMA di Jakarta. Informasi mengenai PCK tersebut diperoleh melalui observasi kegiatan pembelajaran guru di kelas, wawancara terhadap guru dan siswa serta catatan jurnal reflektif siswa.

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh, peneliti berharap dapat memberikan manfaat berupa refleksi bagi guru kimia dan calon guru di LPTK penyelenggara pendidikan guru terutama dalam meningkatkan kompetensinya. Dengan demikian, guru kimia (di Jakarta khususnya) dapat melakukan pengembangan terhadap PCKnya yang berdampak kepada peningkatan kualitas pembelajaran yang diberikan kepada siswa.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan metode penelitian *interpretive* yang berasumsi bahwa kenyataan dalam kehidupan dibangun oleh lingkungan sosial, dan peneliti (*interpretive researchers*) menjadi alat yang berperan untuk memaparkan kenyataan tersebut [8]. Metode ini juga merupakan metode penelitian dengan sudut pandang subyek yang menjalani penelitian tersebut [9]. Penelitian ini dilaksanakan di SMAN 78 Jakarta Barat pada semester genap, tahun ajaran 2015/2016 denga subyek penelitian guru kimia yang memiliki pengalaman mengajar lebih dari sepuluh tahun. Tujuan penelitian ini memberikan pemaparan secara mendalam mengenai PCK guru kimia di Jakarta Barat. Pemaparan secara mendalam tersebut dapat dilakukan oleh peneliti karena metode *interpretive* memungkinkan peneliti untuk mengumpulkan data selengkap dan sebanyak-banyaknya dari berbagai sumber yang terkait, seperti guru dan siswa serta rekan peneliti (*partner*). Peneliti berperan sebagai instrumen pengumpul data penelitian yang utama dan dibantu oleh *partner* penelitian yang berperan untuk melengkapi data hasil penelitian.

Teknik pengumpulan data yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Observasi, kegiatan pencatatan interaksi guru dengan siswa selama pembelajaran berlangsung.
2. Wawancara, kegiatan pencarian pertimbangan dan alasan guru secara mendalam mengenai penggunaan metode pembelajaran serta penyampaian materi-materi pelajaran.
3. *Reflective journal,* catatan harian siswa mengenai pembelajaran yang diterima oleh siswa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Data yang diperoleh dalam penelitian ini adalah *Content Representation* (*CoRe*) *framework* guru kimia berpengalaman yang didapatkan dari hasil wawancara, lembar observasi pembelajaran, hasil wawancara guru dan siswa serta *reflective journal* siswa. Penjelasan proses pembelajaran disajikan dalam bentuk *PaP-eRs (Pedagogical and Professional-experience Repertoires)* yang kemudian dianalisis secara parsial dengan menyajikan pula kajian literatur terkait dengan materi Termokimia. *CoRe framework* berisi ide pokok penting yang terdapat pada suatu materi yang digali lebih mendalam melalui 8 pertanyaan mengenani ide pokok penting tersebut. Ke delapan pertanyaan tersebut bertujuan untuk mnetahui dan menggali tentang:

1. Tujuan Guru dalam mengajarkan siswa mengenai Ide Pokok yang dipilih.
2. Alasan Guru mengapa suatu ide pokok tertentu penting untuk diajarkan kepada siswa.
3. Materi yang tidak diberikan pada suatu Ide Pokok kepada siswa meskipun guru tersebut paham mengenai materi tersebut.
4. Kesulitan atau kendala Guru dalam mengajarkan Ide Pokok tertentu.
5. Apakah pemikiran siswa ikut mempengaruhi metode dan strategi mengajar guru di kelas.
6. Faktor-faktor yang mempengaruhi cara mengajar guru.
7. Metode pembelajaran dan alasan menggunakan metode tersebut.
8. Cara spesifik yang dilakukan Guru untuk mengetahui pemahaman siswa pada Ide Pokok tertentu.

Berikut ini adalah ide pokok penting yang disampaikan guru pada materi Termokimia.

Tabel 1. Ide Pokok pada Materi Termokimia

Ide Pokok	
Ide Pokok 1	Pengertian Sistem dan Lingkungan
Ide Pokok 2	Pengertian Eksoterm dan Endoterm
Ide Pokok 3	Jenis-Jenis Entalpi Reaksi dan Perhitungan ΔH reaksi

Menurut guru, penentuan ide pokok penting dilakukan berdasarkan urutan materi yang disepakati sebagai hasil diskusi pada MGMP sekolah, yang mempetimbangkan Kurikulum dengan sistem SKS, Silabus, Standar Kelulusan dan pengalaman mengajar guru. Berdasarkan hasil observasi, dapat dipelajari bagaimana guru menyiapkan aspek-aspek pembelajaran.

Hasil observasi menunjukkan bahwa guru yang diamati sudah memiliki persiapan mengajar yang matang. Hal ini terlihat dari perangkat-perangkat pembelajaran yang disiapkan oleh guru, di antaranya Lembar Kerja Siswa (LKS) yang akan digunakan dalam pembelajaran dibuat sendiri oleh guru, selain itu latihan soal diberikan secara terstruktur. Metode pembelajaran yang digunakan oleh guru dalam mengajarkan materi Termokimia adalah diskusi informasi, ceramah, praktikum dan demonstrasi, namun lebih dominan ceramah dan diskusi. Hasil observasi juga menunjukkan bahwa guru kurang memanfaatkan media pembelajaran yang bervariasi.

Salah satu cara guru melibatkan siswa dalam pembelajaran adalah meminta perwakilan beberapa siswa untuk membahas hasil percobaan yang dilakukan secara langsung di depan kelas. Hasil wawancara dengan siswa menunjukkan bahwa siswa lebih menyukai pembelajaran dengan metode ceramah meskipun cenderung membuat siswa menjadi pasif namun siswa merasa lebih mudah memahami materi ketika diajarkan dengan metode ceramah.

Secara keseluruan guru kimia memiliki kesiapan mengajar yang baik. Hal ini juga dipengaruhi oleh pengalaman mengajar guru selama 16 tahun. Pengalaman mengajar merupakan salah satu indikator PCK Guru. Selain itu guru kimia yang menjadi narasumber mengajar di kelas akselerasi di mana alokasi waktu untuk mata pelajaran kimia di kelas akselerasi lebih singkat dibandingkan dengan kelas reguler. Kelas akselerasi mendapatkan alokasi waktu 3 jam

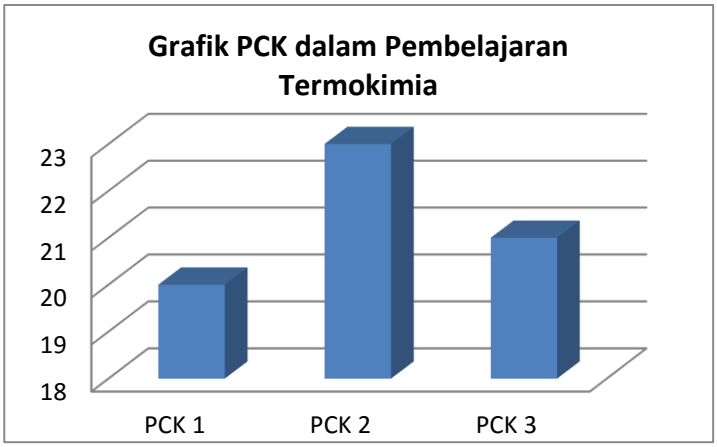
pelajaran setiap minggunya dimana 1 jam pelajaran berlangsung selama 45 menit sedangkan untuk kelas reguler 6 jam pelajaran setiap minggunya. Faktor alokasi waktu belajar ini juga dapat mempengaruhi cara guru dalam mengajarkan suatu materi dan menjadi pertimbangan mengapa guru lebih banyak memberikan latihan soal untuk menambah pemahaman siswa terhadap suatu materi.

Hasil observasi berikutnya adalah proses pembelajaran yang dilakukan oleh guru dan disajikan dalam bentuk *PaP-eRs (Pedagogical and Professional-experience Repertoires)*. Berikut ini adalah salah satu petikan Pap-eRs pada ide pokok 1, yaitu Sistem dan Lingkungan.

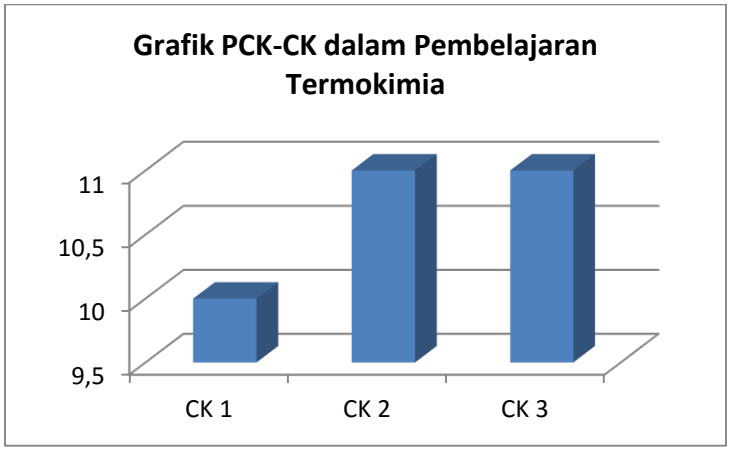
Menurut guru, pembelajaran mengenai Termokimia berkaitan erat dengan kalor (*heat*), yaitu energi yang ditransfer antara suatu sistem dan sekelilingnya (lingkungan) sebagai akibat dari perbedaan suhu [10]. Oleh sebab itu guru mengawali pembelajaran ide pokok pertama dengan memberikan pemahaman kepada siswa mengenai Sistem dan Lingkungan serta perpindahan energi atau panas dari sistem ke lingkungan atau sebaliknya. Pembelajaran pada ide pokok pertama ini menggunakan metode demonstrasi. Menurut Muhibbin Syah [11] demonstrasi adalah metode mengajar dengan cara memperagakan barang, kejadian, aturan dan urutan melakukan kegiatan, baik secara langsung maupun melalui penggunaan media pengajaran yang relevan dengan pokok bahasan atau materi yang disajikan. Pada ide pokok ini, Guru menunjukkan proses terjadinya perubahan energi dalam suatu reaksi kimia melalui media berupa alat-alat untuk percobaan serta LKS agar siswa dapat menganalisis hasil pengamatan yang didapat dari demonstrasi. Pada akhir pembelajaran, siswa dapat menyimpulkan tentang reaksi eksoterm dan endoterm dalam kaitannya dengan perpindahan energi atau panas antara sistem dengan lingkungan.

Dari ketiga *PaP-eRs* guru dapat diketahui dan dianalisis bagaimana PCK guru melalui rubrik PCK [12] dan jurnal reflektif observer. Menurut van Driel *et al*. [13] *PCK* merupakan kumpulan pengetahuan yang di dalamnya saling berhubungan antara pengetahuan akan konten materi dengan pengetahuan tentang cara mengajarkan materi tersebut. Di dalam rubrik PCK terdapat tiga dimensi, yaitu dimensi CK *(Content Knowledge)*, PK *(Pedagogical Knowledge)* dan CxK *(Contextual Knowledge)*. Dimensi CK menurut Koehler dan Mishra [14] merupakan sebuah pengetahuan mengenai materi yang akan dipelajari atau diajarkan. Pengetahuan konten yang dimiliki oleh guru sangat mempengaruhi

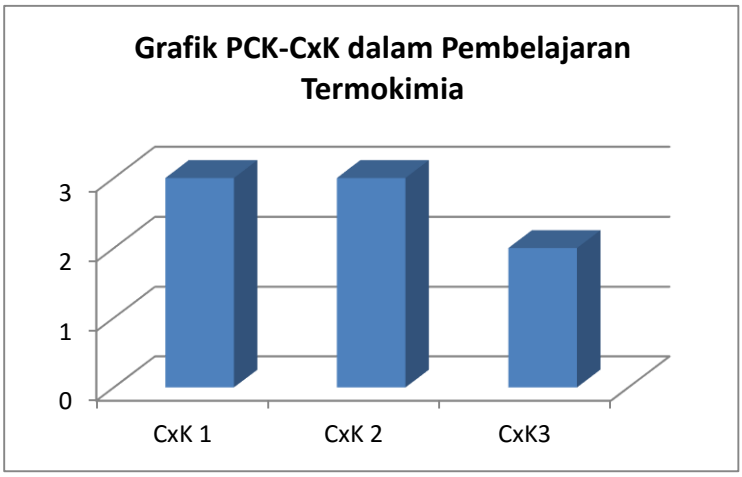
proses pembelajaran. Cochran, *et al*. [15] merumuskan *pedagogical content knowledge (PCK)* sebagai cara di mana guru menghubungkan pengetahuan materi pelajaran dengan pengetahuan pedagogis mereka dan bagaimana pengetahuan mengenai materi pelajaran menjadi bagian dari proses penalaran pedagogis. Sedangkan dimensi CxK menggambarkan bagaimana tingkat variasi pengajaran yang dilakukan oleh guru agar berdampak pada pembelajaran siswa. Hasil rubrik PCK ketiga *PaP-eRs* guru pada materi Termokimia dapat dilihat pada grafik PCK di bawah ini.



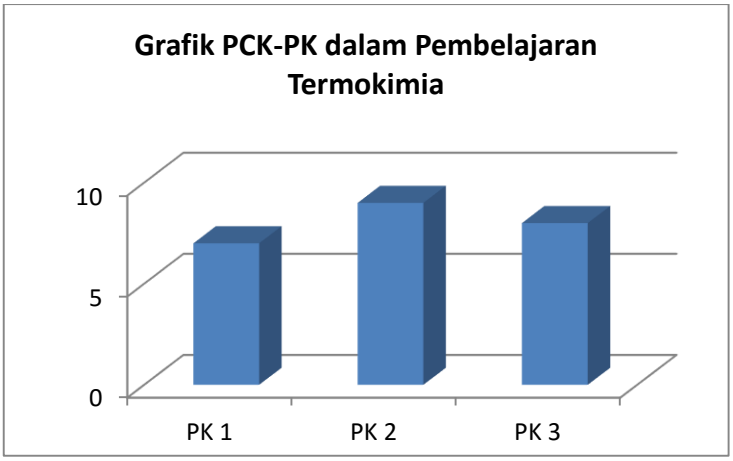
Gambar 1. Grafik PCK Guru



Gambar 2. Grafik PCK–CK Guru



Gambar 3. Grafik PCK–CxK Guru



Gambar 4. Grafik PCK–PK Guru

Dari keempat grafik di atas, terlihat bahwa Guru Kimia di SMAN 78 Jakarta yang sudah memiliki pengalaman mengajar 16 tahun memiliki PCK yang baik. Dapat dikatakan bahwa guru kimia tersebut dalam mengajarkan materi Termokimia, memahami konten materi secara baik dan memiliki strategi mengajar yang sesuai untuk membelajarkan Termokimia kepada siswa. Sehingga kombinasi pemahaman terhadap konten dan pengetahuan pedagogis ini menjadikan bekal bagi guru untuk melakukan pembelajaran dengan efektif yang akan berdampak positif bagi peningkatan pemahaman siswa.

KESIMPULAN

Penggunaan *CoRe* dan *PaP-eRs* dalam pembelajaran sangat disarankan untuk pengembangan PCK guru berpengalaman. Dengan adanya *CoRe* dan *PaP-eRs*, guru akan lebih siap untuk mengajarkan suatu materi dari segi konten maupun cara mengajarkannya. Setelah melakukan pembelajaran guru disarankan untuk selalu merefleksikan proses pembelajaran yang telah berlangsung guna evaluasi untuk pembelajaran berikutnya.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Loughran, J.J. 2003. Exploring the Nature of Teacher Research. In a. Clarke & G Eickson (Eds). *Teacher Research.*181-189

[2] Kaya, O.N 2008. The nature of relationships among the components of pedagogical content knowledge of preservice science teachers: 'Ozone layer depletion' as an example. *International Journal of Science Education*, 1-28.

[3] Baxter, J. A., & Lederman, N. G. 1999. Assessment and measurement of pedagogical content knowledge. In J. Gess-Newsome & N. G. Lederman (Eds.), *Examining pedagogical content knowledge*). Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 147–161

[4] National Research Council (NRC). 1996. *National Science Education Standard*. Washington DC: National Academy Press.

[5] Van Driel, J., De Jong, O., & Verloop, N. 2002. The development of pre-service chemistry teachers' pedagogical content knowledge. *International Journal of Science Education*. 86: 572-590

[6] Lee, E., Brown, M., Luft, J.A., & Roehrig, G. 2007. Assessing beginning secondary science teachers' PCK: Pilot year results. *School Science and Mathematics*. 107(2): 418-426

[7] Loughran, J., Berry, A., & Mulhall, P. 2012. *Understanding and Developing Science teachers' pedagogical Content Knowledge*. Netherlands: Sense Publishers

[8] Andrade, Antonio Dìaz. 2009. Interpretive Research Aiming at Theory Building: Adopting and Adapting the Case Study Design. *The Qualitative Report*. 42-60

[9] Schwandt, Thomas A. 2001. *Dictionary of Qualitative Inquiry Second Edition*. SAGE Publications,Inc.

[10] Pettruci, Ralph H. *et.al*. 2011. *Kimia Dasar Prinsip-prinsip dan Aplikasi Modern Edisi 10*. Jakarta: Erlangga

[11] Syah, Muhibbin. 2006. *Psikologi* Belajar. Jakarta: PT. Raja Grapindo Persada

[12] Bond-Robinson, J. 2005. Identifying Pedagogical Content Knowledge (PCK) in The Chemistry Laboratory. *Chemistry Education and Research and Practice.* 83-103

[13] Gardner, A., & Gess-Newsome, J. 2011. A PCK Rubric To Measure Teacher's Knowledge of Inquiry-Based Instruction Using Three Data Sources. *National Association for Research in Science Teaching*.1-20

[14] Koehler, M.J., & Mishra,P. 2006. What Happens When Teachers Design Educational Technology? The Development of Technological Pedagogical Content Knowledge. *Journal of Educational Computing Research*. 32(2): 131-152

[15] Cochran, K.F., James A. Deruiter, and Richard A. King. 1993. Pedagogical Content Knowing: An Integrative Model for Teacher Preparation. *Journal of Teacher Education*. 44(4): 263-272