

PROSIDING

SEMINAR NASIONAL KIMIA 2021
SABTU, 23 OKTOBER 2021



**“Inovasi Pembelajaran
dan Penelitian Kimia Menuju Era Industri 5.0”**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI SURABAYA**

PROSIDING

SEMINAR NASIONAL KIMIA 2021

Tema:

Inovasi Pembelajaran dan Penelitian Kimia Menuju Era Industri 5.0

Sabtu, 23 Oktober 2021

pukul 08.00 – 16.00 WIB

Daring via Zoom Cloud Meeting

UNESA KAMPUS KETINTANG

Jl. Ketintang, Surabaya

Penerbit:



Fakultas MIPA – Universitas Negeri Surabaya

PROSIDING SEMINAR NASIONAL KIMIA 2021

Inovasi Pembelajaran Dan Penelitian Kimia Menuju Era Industri 5.0

STEERING COMMITTEE

SEMINAR NASIONAL KIMIA 2021

Pelindung dan Penasehat : Prof. Dr. Madlazim, M.Si. (Dekan FMIPA UNESA)
Penanggung Jawab : Dr. Amaria, M.Si. (Ketua Jurusan Kimia)
Ketua : Dr. Sukarmin, M.Pd.
Wakil Ketua : Dr. Rinaningsih, M.Pd.

Tim Reviewer:

Pendidikan Kimia

Prof. Dr. Suyono, M.Pd.
Prof. Dr. Rudiana Agustini, M.Pd.
Prof. Dr. Harun Nasrudin, M.S.
Prof. Dr. Achmad Lutfi, M.Pd.
Dr. Utiya Azizah, M.Pd.
Dr. Mitarlis, S.Pd., M.Si.
Dr. Muchlis, M.Pd.

Kimia:

Prof. Dr. Titik Taufikurohmah, M.Si.
Prof. Dr. Tukiran, M.Si.
Prof. Dr. Suyatno, M.Si.
Prof. Dr. Sari Edi Cahyaningrum, M.Si.
Prof. Dr. Nita Kusumawati, M.Sc.
Dr. Amaria, M.Si.
Dr. I Gusti Made Sanjaya, M.Si.
Dr. Nuniek Herdyastuti, M.Si.
Dr. Pirim Setiarso, M.Si.
Dr. Ratih Dewi Saputri, M.Si.

Tim Editor:

Rusmini, S.Pd., M.Si.
Moniqsa Purbo Syahrani, S.Pd.
Maya Dany Puspitasari, S.Si.
Tito Vanzal
Muhammad Danu Erlangga
Aiza Alya

Diterbitkan Oleh :

FAKULTAS MIPA – UNIVERSITAS NEGERI SURABAYA

Gedung D-1 UNESA Kampus Ketintang

Jl. Ketintang Surabaya – 60231 Telp. 031 – 8280009

Email: info_fmipa@unesa.ac.id

ISBN 978-602-0951-35-5

ISBN:



Hak cipta dilindungi oleh Undang-undang. Dilarang memperbanyak karya tulis ini dalam bentuk dan cara apapun tanpa ijin tertulis dari penerbit.

SUSUNAN PANITIA SEMINAR NASIONAL KIMIA 2021

Pelindung dan Penasehat

Dekan FMIPA UNESA
Prof. Dr. Madlazim, M.Si

Penanggung Jawab

Ketua Jurusan Kimia
Dr. Amaria, M.Si.

Ketua

Dr. Sukarmin, M.Pd.

Wakil Ketua

Dr. Rinaningsih, M.Pd.

Sekretaris

Dr. Utiya Azizah, M.Pd.
Vera Dessy, S.Si.

Bendahara

Dina Kartika Maharani, S.Si., M.Sc.
Rahmawati, S.Si.

Sie Acara

Dr. Nuniek Herdyastuti, M.Si.
Dr. Mitarlis, S.Pd., M.Si.

Sie Sponsorship

Mirwa Adiprahara A., S.Si., M.Si.
Soesilowati S.T.

Sie Publikasi

Prof. Dr. Harun Nasrudin, M.S.
Rusly Hidayah, S.Si. M.Pd.
Matruchan
Mulyono, S.T.

Sie Sidang

Dr. Prima Retno Wikandari, M.Si.
Prof. Dr. Tukiran
Dr. Pirim Setiarso, M.Si.
Dr. Maria Monica SBW, M.Si.
Samik, S.Si., M.Si.

Sie Sekretariat

Prof. Dr. Nita Kusumawati, M.Sc.
Findiyani Ernawati Asih, S.Pd., M.Pd.
Nur Hayati, S.Si., M.Si.
Amalia Putri Purnamasari, S.Si., M.Si.
Dr. Ratih Dewi Saputri, M.Si.
Pujiono, S.Ap.
Siti Halijah

Sie IT

Dian Novita, S.T., M.Pd.
Bertha Yonata, S.Pd., M.Pd.
Kusumawati Dwiningsih, S.Pd., M.Pd.
Raisza Tarida Savana, S.Si.

Sie Prosiding

Rusmini, S.Pd., M.Si.
Dr. Muchlis, M.Pd.
Idah Dianah Wati, S.Pd.
Moniqsa Purbo Syahrani, S.Pd.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kami panjatkan ke hadirat Tuhan YME atas berkah dan rahmatNya prosiding yang berisi kumpulan makalah yang dihimpun dari Seminar Nasional Kimia 2021 dengan tema “*Inovasi Pembelajaran Dan Penelitian Kimia Menuju Era Industri 5.0*”. Seminar Nasional Kimia 2021 merupakan forum diskusi dan tukar informasi antara peneliti, guru, dosen, dan praktisi pendidikan lainnya yang bertujuan turut serta memajukan dan mengembangkan ilmu pengetahuan dan teknologi di bidang kimia dan pendidikan kimia di Indonesia.

Prosiding ini memuat makalah dari pemakalah pada sidang paralel. Prosiding Seminar Nasional ini merupakan salah satu bentuk pertanggungjawaban untuk menyebarluaskan dan menyumbangkan hasil-hasil penelitian dalam makalah yang disajikan di Seminar Nasional Kimia 2021. Kegiatan ilmiah ini diharapkan dapat menjadi ajang komunikasi hasil-hasil penelitian di bidang kimia dan pendidikan kimia diharapkan kita lebih siap memasuki era baru, era industri 5.0 yang berpusat pada manusia (human-centered) dan berbasis teknologi (technology based). serta menciptakan jalinan kerjasama antara peneliti dan praktisi sehingga dapat terwujud masyarakat yang cerdas, sehat, dan berdaya juang tinggi. Semoga yang diupayakan dalam seminar sampai terselesaikannya prosiding ini memiliki manfaat yang jauh lebih luas bagi upaya meningkatkan inovasi-inovasi baru dalam dunia penelitian baik pendidikan kimia dan kimia, demi terciptanya bangsa yang mandiri dan bermartabat.

Pada kesempatan ini, tak lupa kami mengucapkan banyak terima kasih kepada Ketua Jurusan Kimia FMIPA, Dekan FMIPA Unesa, Rektor Unesa, para sponsor yang telah mendukung terselenggaranya seminar ini, serta segenap panitia yang telah mempersiapkan dengan baik jauh-jauh hari demi terlaksananya Seminar Nasional Kimia 2021.

**SAMBUTAN KETUA PANITIA SEMINAR NASIONAL KIMIA 2021
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya**

Assalamu alaikum wr. wb.

Alhamdulillah, puji syukur kita panjatkan ke hadirat Allah SWT atas rahman dan karunia-Nya, kita diberi kesempatan dan kesehatan sehingga dapat hadir di forum ini untuk mengikuti seminar nasional kimia 2021 yang diselenggarakan oleh Jurusan Kimia FMIPA Unesa. Pada kesempatan ini saya sampaikan ucapan selamat datang kepada:

Yth. Rektor Universitas Negeri Surabaya,

Yth. Dekan FMIPA Universitas Negeri Surabaya,

Yth. Para Wadek FMIPA Universitas Negeri Surabaya,

Yth. Para Ketua Jurusan di lingkungan Universitas Negeri Surabaya,

Yth. Para nara sumber: Prof. Dr. Illyas Md Isa (Universiti Pendidikan Sultan Idris Malaysia), Prof. Dr. Anna Permanasari, M.Si. (Universitas Pakuan Bogor, Indonesia), dan Prof. Dr. Suyono, M.Pd. (Universitas Negeri Surabaya, Indonesia)

Yth. Para Invited speakers

Yth. Ketua MGMP Kimia Kab/Kota se Jawa Timur.

Yth. Para undangan dan seluruh peserta seminar.

Hadirin yang saya hormati, seminar nasional kimia 2021 ini merupakan kegiatan rutin Jurusan Kimia FMIPA Unesa sebagai salah satu bentuk kepedulian, sumbangsih, dan ikut berpartisipasi dalam memberikan sumbangan bagi pembangunan agar mampu berkontribusi dan berkompetisi di era revolusi industri 4.0 dan persiapan menuju era industri 5.0. Seminar Nasional ini mengambil tema "Inovasi Pembelajaran dan Penelitian Kimia Menuju Era Industri 5.0". Melalui forum ilmiah yang membahas inovasi pembelajaran dan penelitian kimia ini, diharapkan kita lebih siap memasuki era baru, era industri 5.0 yang berpusat pada manusia (human-centered) dan berbasis teknologi (technology based).

Seminar Nasional Kimia tahun 2021 ini diikuti oleh lebih dari 4 *invited speakers* dan 71 pemakalah yang mengulas inovasi pendidikan dan penelitian kimia dari berbagai perguruan tinggi. Peserta seminar terdiri dari dosen, guru, mahasiswa S1, S2, dan S3 serta praktisi lainnya. Para peserta seminar tahun ini berasal dari berbagai kota se Indonesia mulai wilayah Indonesia bagian barat hingga Indonesia bagian timur.

Pada kesempatan ini saya sampaikan terima kasih kepada:

Bapak Rektor Unesa yang berkenan hadir dan memberikan sambutan dan membuka seminar ini.

Para nara sumber yang telah meluangkan waktu untuk hadir dan memberikan ilmunya.

Para sponsor atas partisipasinya untuk terselenggaranya seminar ini.

Ucapan terima kasih dan apresiasi disampaikan juga kepada panitia yang telah berkerja keras untuk terlaksananya kegiatan seminar ini.

Akhirnya saya menyampaikan permohonan maaf kepada semua pihak apabila ada sikap, ucapan, dan tindakan kami kurang berkenan mulai persiapan hingga akhir seminar ini. Saya mohon kesediaan Rektor Unesa untuk memberikan sambutan dan membuka seminar ini.

Selamat berseminar, semoga dapat berjalan dengan baik dan Allah SWT memudahkan usaha kita,
Amin.

Wassalammualaikum Wr.Wb.

Ketua Panitia

Dr. Sukarmin, M.Pd.

**SAMBUTAN REKTOR UNIVERSITAS NEGERI SURABAYA
PADA ACARA SEMINAR NASIONAL KIMIA (SNK) 2021**

Assalamualaikum, Wr. Wb.

Puji syukur saya panjatkan kehadiran Allah SWT yang telah memberikan nikmat dan rahmat-Nya kepada kita semua, sehingga Seminar Nasional Kimia (SNK) 2021 yang dilaksanakan oleh Jurusan Kimia FMIPA dapat terselenggara pada hari ini, Sabtu tanggal 23 Oktober 2021.

Saya ucapkan selamat datang di Universitas Negeri Surabaya kepada para narasumber: Prof. Dr. Ilyas Md Isa (Universiti Pendidikan Sultan Idris Malaysia), Prof. Dr. Anna Permanasari, M.Si. (Universitas Pakuan Bogor, Indonesia), dan Prof. Dr. Suyono, M.Pd. (Universitas Negeri Surabaya, Indonesia), para pemakalah dan seluruh peserta seminar. Ucapan terima kasih dan apresiasi yang setinggi-tingginya saya sampaikan atas partisipasi bapak ibu semua pada acara SNK 2021 ini.

Saya menyambut baik atas terselenggaranya seminar ini yang merupakan agenda rutin Jurusan Kimia FMIPA Unesa. Kepada Ketua Jurusan Kimia dan Ketua Panitia Seminar Nasional Kimia, saya ucapkan terimakasih telah ikut menumbuhkan atmosfir akademik dengan kegiatan ilmiah di kampus tercinta ini.

Seminar yang mengambil tema—Inovasi Pembelajaran dan Penelitian Kimia Menuju Era Industri 5.0" sangat tepat, dimana era industri 5.0 mulai menyentuh dunia virtual, berbentuk konektivitas manusia, mesin dan data, semua sudah ada di mana-mana, yang dikenal dengan istilah Internet of Things (IoT). Oleh karena itu, pembelajaran dan penelitian kimia menuju era industri 5.0 akan menjadi suatu urgensi, inovasi-inovasi pembelajaran dan penelitian kimia perlu terus dikembangkan dengan mengikuti era industri 5.0.

Ini merupakan upaya keikutsertaan kita dalam mendukung program pemerintah. Dari seminar ilmiah ini, saya harapkan dapat menjadi ajang diskusi dan tukar informasi antara peneliti, guru, dosen dan praktisi pendidikan serta industri, sehingga akan memunculkan ide-ide baru dibidang kimia dan pendidikan kimia, serta dapat memotivasi akan lahirnya inovasi-inovasi guna meningkatkan sumber daya manusia yang cerdas, berbudaya, dan bermartabat.

Akhirnya pada kesempatan yang baik ini, perkenankan saya memberikan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada seluruh panitia penyelenggara, kepada semua pihak yang ikut berpartisipasi dan berkontribusi untuk suksesnya acara seminar ini. Semoga Allah SWT berkenan memberikan limpahan pahala atas semua yang telah kita lakukan bersama. Aamiin Ya Robbal Alamin, Selamat berseminar.

Wassalamualaikum Wr.Wb.

Surabaya, 23 Oktober 2021

Rektor,

Prof. Dr. Nurhasan, M. Kes.

DAFTAR ISI PROSIDING

	Halaman
HALAMAN JUDUL.....	i
EDITORIAL BOARD.....	ii
SUSUNAN PANITIA SEMINAR NASIONAL KIMIA 2021	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
SAMBUTAN KETUA PANITIA SEMINAR NASIONAL KIMIA 2021	v
SAMBUTAN REKTOR UNESA	vii
DAFTAR ISI PROSIDING.....	viii
DAFTAR MAKALAH.....	ix
DAFTAR NAMA PEMAKALAH DAN ASAL ISNTANSI	xii

DAFTAR MAKALAH

	Halaman
Pemanfaatan Kulit Manggis (<i>Garcinia mangostana</i>) sebagai Indikator Asam-basa Alami <i>Dian Sri Asmorowati, Ida Iryani Kristanti, Sri Susilogati Sumarti</i>	1
Analisis Kadar Kromium (Cr) Pada Rambut Pekerja Pelapis Logam Menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)..... <i>Fery Eko Pujiono, David Jourdhan</i>	6
Potensi Senyawa Kulit Batang <i>Syzygium samarangense</i> sebagai Antijamur <i>Candida albicans</i> Kode PDB 6TZ6 Menggunakan Penambatan Molekular..... <i>Alvira Rahmadani Putri, I Gusti Made Sanjaya</i>	11
Artikel Review: Sintesis dan Karakterisasi Nanosilika dari Abu Sekam Padi (RHA)..... <i>Mukhamad Rojib Aminudin, Amaria Amaria</i>	17
Pengaruh Konsentrasi <i>Lactobacillus plantarum</i> B1765 terhadap Mutu Produk Keju Analog Kacang Kecipir (<i>Psophocarpus tetragonolobus</i>) <i>Fidelia Yustisia Adriane, Prima Retno Wikandari</i>	34
Artikel Review : Pemanfaatan Katalis CaO Untuk Pembuatan Biodiesel Menggunakan Metode Transesterifikasi dari Non Edible Oil..... <i>Nita Sutanto and Samik Samik</i>	46
Pemanfaatan Pelarut Organik dari Limbah Hasil Evaporasi dalam Rangka Pengurangan Limbah Cair di Laboratorium Kimia <i>Rachmawati dan Idah Dianah Wati</i>	56
Pengaruh Variasi Komposisi Polimer Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Dengan Metode Cetak Sebagai Komponen Penjebak Elektrolit dan Peningkatan Kinerja Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) <i>Amalina Nur Fidiyah, Nita Kusumawati</i>	65
Analisa Kadar Logam Timbal (Pb) pada Rambut Masyarakat disekitar Tambang Batubara Menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom..... <i>Tri Ana Mulyati, Mely Purnadianti, Lia Nur Azizah</i>	73
Sintesis dan Karakterisasi Biosorben Kombinasi Kitosan dan Karbon Aktif Ampas Kopi untuk Pengolahan Air Limbah Industri <i>Nisa Nurhidayanti, Dhonny Suwazan, Nur Ilman Ilyas</i>	79
Potensi Senyawa Turunan Kaempferol dalam Menghambat Glikoprotein SARS-CoV-2 Variasi B.1.1.7 Kode PDB 7LWT <i>Elvira Ratna Aisa, Alvira Rahmadani Putri, Nadiah Armadanti Salma, I Gusti Made Sanjaya</i>	88
Aktivitas Antivirus Asam Galat Beserta Turunannya Terhadap SARS-CoV-2 Mutasi Spike L452R Melalui Penambatan Molekul <i>Elvira Ratna Aisa, Alvira Rahmadani Putri, Nadiah Armadanti Salma, Tukiran</i>	95
Potensi Senyawa Terpenoid dari Daun Tanaman Maja (<i>Aegle marmelos</i>) Sebagai Inhibitor ACE2 Pada SARS-CoV-2 <i>Ahmad Misbakhur Sururi, Nur Anisa Rosyidah, Dhea Anggraini Putri, Tukiran</i>	102
Pengaruh Variasi Lama Pengadukan terhadap Efisiensi Kinerja Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Berbasis Elektrolit Polimer PVDF Nanofiber dan Photosensitizer Alami Daun Pandan Suji <i>Marinda Mayliansarisyah, Nita Kusumawati</i>	108

Pengaruh Waktu Pengadukan Terhadap Efektifitas Kinerja Membran Cetak Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Sebagai Aplikasi Polimer elektrolit Pada Stabilitas Jangka Panjang dan Efisiensi Listrik Dye Sensitized Solar Cell (DSSC).....	118
<i>Ianatul Khafidlah, Nita Kusumawati</i>	
Pengaruh Variasi Komposisi Polimer PVDF Nanofiber Sebagai Aplikasi Penjebak Elektrolit Pada Efisiensi Listrik dari Dye Sensitized Solar Cell (DSSC).....	130
<i>Qurrota A'yun, Nita Kusumawati</i>	
Analisa Kadar Air, Kadar Asam dan Masa Simpan Produk Keripik Tahu Walik	145
<i>Maria Monica Sianita, Asrul Bahar, Nita Kusumawati</i>	
Pengaruh Penambahan Jahe Terhadap Kadar Flavonoid, Fenolik dan Antioksidan Pada Produk Pangan Kue Nastar	152
<i>Asrul Bahar, Pirim Setiarso, Tanti Utami Dewi, Nita Kusumawati</i>	
Hubungan Peroksidasi Lipid Dan Asam Sialat Serum Pada Diabetes Mellitus Tipe 2.....	160
<i>Isra Leman Nalo, Ahmad Hamim Sadewa, Arta Farmawati, Pramudji Hastuti</i>	
SALIUM: Sabun Cair Ekstrak Kulit Bawang Merah.....	172
<i>Sri Adelila Sari, Elva Damayanti, Suci Ayu Semeru</i>	
Pengaruh Komposisi Bekatul, EM4 dan Molase pada Nutrisi Pelet Ayam Broiler	177
<i>Bambang Sugiarto, Endah Wahyurini, Aina Suci Nurrahmat, Nabila Primasari</i>	
Analisis Kadar Kalsium (Ca) Umbi Dahlia (Dahlia pinnata Cav.) Menggunakan Instrumen X-Ray Fluorescence	190
<i>Gia Rahayu Ningsih, I Gusti Made Sanjaya</i>	
Pelatihan Penyusunan Asesmen Kompetensi Minimum (AKM) untuk Guru Mata Pelajaran IPA SMA Kabupaten Nganjuk	197
<i>Suyatno Sutoyo, Budi Jatmiko, Yuni Sri Rahayu, dan Utiya Azizah</i>	
Optimalisasi Blended Learning Berbasis Self Regulated Learning untuk Meraih Kebermaknaan dalam Belajar.....	205
<i>Sussi Widiastuti</i>	
Validitas LKPD Berbasis Blended Learning Berbantuan Multimedia Interaktif untuk Melatihkan Visual Spasial Materi Bentuk Molekul	213
<i>Dwi Arifianti, Kusumawati Dwiningsih</i>	
Kemampuan Literasi Sains Peserta Didik pada Materi Hidrolisis Garam dan Implementasi E-modul Praktikum Berbasis Green Chemistry di SMA	223
<i>Airiza Dian Luthfiana, Rusly Hidayah</i>	
Validitas E-modul Interaktif untuk Melatihkan Kecerdasan Visual Spasial pada Materi Ikatan Ion.....	232
<i>Wahyu Ismi Zakiyah, Kusumawati Dwiningsih</i>	
Pentingnya Media Pembelajaran untuk Meningkatkan Kemandirian Kelajar Kimia dalam Pembelajaran Hybrid.....	241
<i>Galih Putri Romadhona, Kusumawati Dwiningsih</i>	
Validitas E-modul Interaktif Sebagai Media Pembelajaran Untuk Melatihkan Kecerdasan Visual Spasial pada Materi Gaya Antar Molekul	248
<i>Aulia Pratamadita, Kusumawati Dwiningsih</i>	
Kemampuan Literasi Sains Siswa SMA Mengenai Materi Keseimbangan Kimia	257
<i>Romita Erika Narestifuri, Rusly Hidayah</i>	

Validitas Multimedia Pembelajaran Mobile Learning (M-Learning) Berbasis Android untuk Meningkatkan Efektifitas Pembelajaran pada Submateri Sel Volta.....	262
<i>Dei Gratia Kanthi Nabella, Kusumawati Dwiningsih</i>	
Pengembangan Lembar Kegiatan Peserta Didik (LKPD) untuk Pembelajaran Daring pada Materi Derajat Keasaman (pH) Kelas XI Sains SMAN 1 Parenggean Tahun Ajaran 2020/2021	270
<i>Istiqomah, I Made Sadiana, Maya Erliza Anggraeni</i>	
Opini Pengajar dan Peserta Didik Mengenai Materi dan Sub Materi Sistem Periodik Unsur	281
<i>Tariqa Sa`diah, Vina Rachmawati, Indira Dwi Aulia, Rusly Hidayah</i>	
Pengembangan E-LKPD untuk Melatihkan Kemampuan Analisis dan Evaluasi Siswa Kelas XI pada Materi Faktor yang Mempengaruhi Laju Reaksi	285
<i>Muhamad Bagus Tri Laksono, Dhevira Aptia Firmada, Vivi Damayanti, Dian Novita</i>	
Profil Kemampuan Metakognitif Peserta Didik Pada Materi Stoikiometri.....	301
<i>Rista Ajeng Mitasari, Rusly Hidayah</i>	
Profil Literasi Sains Peserta Didik SMA Ditinjau Dari Domain Pengetahuan	313
<i>Singgih Oka Wardhana, Rusly Hidayah</i>	
Persepsi Mahasiswa dalam Pembelajaran Kimia dengan Pendekatan Etnosains terhadap Kemampuan Literasi Sains.....	322
<i>Henie Poerwandar Asmaningrum, Martha Betaubun, Nasrawati, Yus Witdarko</i>	
Pengembangan Tes Metavisual Mahasiswa Pada Materi Ikatan Kimia.....	329
<i>Kusumawati Dwiningsih, Fauziatul, Munzil dan Parlan</i>	
Penggunaan Tetes Rokok Nanogold-Nanosilver Untuk Meningkatkan Kesehatan Perokok di Lingkungan Pondok Pesantren Dengan Indikasi Penurunan Batuk, Sesak Nafas dan Kuantitas Dahak	348
<i>Titik Taufikurohmah, Agung Prijo Budijono, Muamar Zainul Arif, Bellina Yunitasari, Nuzzila Rizki Fidarina</i>	
Gamifikasi untuk Pembelajaran di Sekolah	357
<i>Achmad Lutfi, Fitria Aftinia, Nurulita Ipmawati</i>	
Rancang Bangun Alat Oven Pengasap Telur Asin Di Ukm H.J. Gresik.....	366
<i>Tukiran, Yunus, Woro Setyarsih</i>	
QR Code, Solusi Tepat Pembelajaran Tatap Muka Terbatas (PTMT) Materi Hidrokarbon.....	372
<i>Ika Iffah Ilmiah</i>	
Profil Kesadaran Metakognisi Peserta Didik Sekolah Menengah Atas	378
<i>Siti Suarningtyas, Rusly Hidayah</i>	
Analisis Kandungan Logam Besi (Fe) pada Umbi Dahlia Pinnata (Cav.) Menggunakan Instrumen XRF (X-Ray Fluorescence Spectrometer).....	384
<i>Kholilur Rochman, I Gusti Made Sanjaya</i>	
Review Artikel : Produksi Biodiesel Dari Minyak Goreng Bekas Dengan Metode Purifikasi Dan Katalisis.....	388
<i>Aditya Arif Budiman, Samik Samik</i>	

DAFTAR NAMA PEMAKALAH DAN ASAL INSTANSI

No.	Nama Pemakalah	Judul Makalah	Instansi
1.	Dian Sri Asmorowati, Ida Iryani Kristanti, Sri Susilogati Sumarti	Pemanfaatan Kulit Manggis (<i>Garcinia mangostana</i>) sebagai Indikator Asam-basa Alami	Universitas Negeri Semarang
2.	Fery Eko Pujiono, David Jourdhan	Analisis Kadar Kromium (Cr) Pada Rambut Pekerja Pelapis Logam Menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)	Institut Ilmu Kesehatan Bhakti Wiyata
3.	Alvira Rahmadani Putri, I Gusti Made Sanjaya	Potensi Senyawa Kulit Batang <i>Syzygium samarangense</i> sebagai Antijamur <i>Candida albicans</i> Kode PDB 6TZ6 Menggunakan Penambatan Molekular	Universitas Negeri Surabaya
4.	Mukhamad Rojib Aminudin, Amaria Amaria	Artikel Review: Sintesis dan Karakterisasi Nanosilika dari Abu Sekam Padi (RHA)	Universitas Negeri Surabaya
5.	Fidelia Yustisia Adriane, Prima Retno Wikandari	Pengaruh Konsentrasi <i>Lactobacillus plantarum</i> B1765 terhadap Mutu Produk Keju Analog Kacang Kecap (<i>Psophocarpus tetragonolobus</i>)	Universitas Negeri Surabaya
6.	Nita Sutanto and Samik Samik	Artikel Review : Pemanfaatan Katalis CaO Untuk Pembuatan Biodiesel Menggunakan Metode Transesterifikasi dari Non Edible Oil	Universitas Negeri Surabaya
7.	Rachmawati dan Idah Dianah Wati	Pemanfaatan Pelarut Organik dari Limbah Hasil Evaporasi dalam Rangka Pengurangan Limbah Cair di Laboratorium Kimia	Universitas Negeri Surabaya
8.	Amalina Nur Fidiyah, Nita Kusumawati	Pengaruh Variasi Komposisi Polimer Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Dengan Metode Cetak Sebagai Komponen Penjebak Elektrolit dan Peningkatan Kinerja Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)	Universitas Negeri Surabaya
9.	Tri Ana Mulyati, Mely Purnadianti, Lia Nur Azizah	Analisa Kadar Logam Timbal (Pb) pada Rambut Masyarakat disekitar Tambang Batubara Menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom	Institut Ilmu Kesehatan Bhakti Wiyata
10.	Nisa Nurhidayanti, Dhonny Suwazan, Nur Ilman Ilyas	Sintesis dan Karakterisasi Biosorben Kombinasi Kitosan dan Karbon Aktif Ampas Kopi untuk Pengolahan Air Limbah Industri	Universitas Pelita Bangsa; Institut Teknologi Bandung
11.	Elvira Ratna Aisa, Alvira Rahmadani Putri, Nadiah Armadanti Salma, I Gusti Made Sanjaya	Potensi Senyawa Turunan Kaempferol dalam Menghambat Glikoprotein SARS-CoV-2 Variasi B.1.1.7 Kode PDB 7LWT	Universitas Negeri Surabaya

No.	Nama Pemakalah	Judul Makalah	Instansi
12.	Elvira Ratna Aisa, Alvira Rahmadani Putri, Nadiah Armadanti Salma, Tukiran	Aktivitas Antivirus Asam Galat Beserta Turunannya Terhadap SARS-CoV-2 Mutasi Spike L452R Melalui Penambatan Molekul	Universitas Negeri Surabaya
13.	Ahmad Misbakhur Sururi, Nur Anisa Rosyidah, Dhea Anggraini Putri, Tukiran	Potensi Senyawa Terpenoid dari Daun Tanaman Maja (Aegle marmelos) Sebagai Inhibitor ACE2 Pada SARS-CoV-2	Universitas Negeri Surabaya
14.	Marinda Mayliansarisyah, Nita Kusumawati	Pengaruh Variasi Lama Pengadukan terhadap Efisiensi Kinerja Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Berbasis Elektrolit Polimer PVDF Nanofiber dan Photosensitizer Alami Daun Pandan Suji	Universitas Negeri Surabaya
15.	Ianatul Khafidlah, Nita Kusumawati	Pengaruh Waktu Pengadukan Terhadap Efektifitas Kinerja Membran Cetak Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Sebagai Aplikasi Polimer elektrolit Pada Stabilitas Jangka Panjang dan Efisiensi Listrik Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)	Universitas Negeri Surabaya
16.	Qurrota A'yun, Nita Kusumawati	Pengaruh Variasi Komposisi Polimer PVDF Nanofiber Sebagai Aplikasi Penjebak Elektrolit Pada Efisiensi Listrik dari Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)	Universitas Negeri Surabaya
17.	Maria Monica Sianita, Asrul Bahar, Nita Kusumawati	Analisa Kadar Air, Kadar Asam dan Masa Simpan Produk Keripik Tahu Walik	Universitas Negeri Surabaya
18.	Asrul Bahar, Pirim Setiarso, Tanti Utami Dewi, Nita Kusumawati	Pengaruh Penambahan Jahe Terhadap Kadar Flavonoid, Fenolik dan Antioksidan Pada Produk Pangan Kue Nastar	Universitas Negeri Surabaya
19.	Isra Leman Nalo, Ahmad Hamim Sadewa, Arta Farmawati, Pramudji Hastuti	Hubungan Peroksidasi Lipid Dan Asam Sialat Serum Pada Diabetes Mellitus Tipe 2	MAN Tojo Una-Una; Universitas Gadjah Mada
20.	Sri Adelila Sari, Elva Damayanti, Suci Ayu Semeru	SALIUM: Sabun Cair Ekstrak Kulit Bawang Merah	Universitas Negeri Medan
21	Bambang Sugiarto, Endah Wahyurini, Aina Suci Nurrahmat, Nabila Primasari	Pengaruh Komposisi Bekatul, EM4 dan Molase pada Nutrisi Pelet Ayam Broiler	Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta

Prosiding Seminar Nasional Kimia (SNK) 2021
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya, 23 Oktober 2021

No.	Nama Pemakalah	Judul Makalah	Instansi
22.	Gia Rahayu Ningsih, I Gusti Made Sanjaya	Analisis Kadar Kalsium (Ca) Umbi Dahlia (Dahlia pinnata Cav.) Menggunakan Instrumen X-Ray Fluorescence	Universitas Negeri Surabaya
23.	Suyatno Sutoyo, Budi Jatmiko, Yuni Sri Rahayu, dan Utuya Azizah	Pelatihan Penyusunan Asesmen Kompetensi Minimum (AKM) untuk Guru Mata Pelajaran IPA SMA Kabupaten Nganjuk	Universitas Negeri Surabaya
24.	Sussi Widiastuti	Optimalisasi Blended Learning Berbasis Self Regulated Learning untuk Meraih Kebermaknaan dalam Belajar	Cabang Dinas Pendidikan Provinsi Jawa Timur Wilayah Kediri
25.	Dwi Arifianti, Kusumawati Dwiningsih	Validitas LKPD Berbasis Blended Learning Berbantuan Multimedia Interaktif untuk Melatihkan Visual Spasial Materi Bentuk Molekul	Universitas Negeri Surabaya
26.	Airiza Dian Luthfiana, Rusly Hidayah	Kemampuan Literasi Sains Peserta Didik pada Materi Hidrolisis Garam dan Implementasi E-modul Praktikum Berbasis Green Chemistry di SMA	Universitas Negeri Surabaya
27.	Wahyu Ismi Zakiah, Kusumawati Dwiningsih	Validitas E-modul Interaktif untuk Melatihkan Kecerdasan Visual Spasial pada Materi Ikatan Ion	Universitas Negeri Surabaya
28.	Galih Putri Romadhona, Kusumawati Dwiningsih	Pentingnya Media Pembelajaran untuk Meningkatkan Kemandirian Kelajar Kimia dalam Pembelajaran Hybrid	Universitas Negeri Surabaya
29.	Aulia Pratamadita, Kusumawati Dwiningsih	Validitas E-modul Interaktif Sebagai Media Pembelajaran Untuk Melatihkan Kecerdasan Visual Spasial pada Materi Gaya Antar Molekul	Universitas Negeri Surabaya
30.	Romita Erika Narestifuri, Rusly Hidayah	Kemampuan Literasi Sains Siswa SMA Mengenai Materi Keseimbangan Kimia	Universitas Negeri Surabaya
31.	Dei Gratia Kanthi Nabella, Kusumawati Dwiningsih	Validitas Multimedia Pembelajaran Mobile Learning (M-Learning) Berbasis Android untuk Meningkatkan Efektifitas Pembelajaran pada Submateri Sel Volta	Universitas Negeri Surabaya
32.	Istiqomah, I Made Sadiana, Maya Erliza Anggraeni	Pengembangan Lembar Kegiatan Peserta Didik (LKPD) untuk Pembelajaran Daring pada Materi Derajat Keasaman (pH) Kelas XI Sains SMAN 1 Parenggean Tahun Ajaran 2020/2021	Universitas Palangka Raya
33.	Tariqa Sa`diah, Vina Rachmawati, Indira Dwi Aulia, Rusly Hidayah	Opini Pengajar dan Peserta Didik Mengenai Materi dan Sub Materi Sistem Periodik Unsur	Universitas Negeri Surabaya

Prosiding Seminar Nasional Kimia (SNK) 2021
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya, 23 Oktober 2021

No.	Nama Pemakalah	Judul Makalah	Instansi
34.	Muhamad Bagus Tri Laksono, Dhevira Aptia Firmanda, Vivi Damayanti, Dian Novita	Pengembangan E-LKPD untuk Melatihkan Kemampuan Analisis Dan Evaluasi Siswa Kelas XI pada Materi Faktor yang Mempengaruhi Laju Reaksi	Universitas Negeri Surabaya
35.	Rista Ajeng Mitasari, Rusly Hidayah	Profil Kemampuan Metakognitif Peserta Didik Pada Materi Stoikiometri	Universitas Negeri Surabaya
36.	Singgih Oka Wardhana, Rusly Hidayah	Profil Literasi Sains Peserta Didik Sma Ditinjau Dari Domain Pengetahuan	Universitas Negeri Surabaya
37.	Henie Poerwandar Asmaningrum, Martha Betaubun, Nasrawati, Yus Witdarko	Persepsi Mahasiswa dalam Pembelajaran Kimia dengan Pendekatan Etnosains terhadap Kemampuan Literasi Sains	Universitas Musamus
38.	Kusumawati Dwiningsih, Fauziatul, Munzil dan Parlan	Pengembangan Tes Metavisual Mahasiswa Pada Materi Ikatan Kimia	Universitas Negeri Surabaya; Universitas negeri Malang
39	Titik Taufikurohmah, Agung Prijo Budijono, Muamar Zainul Arif, Bellina Yunitasari, Nuzzila Rizki Fidarina	Penggunaan Tetes Rokok Nanogold-Nanosilver Untuk Meningkatkan Kesehatan Perokok di Lingkungan Pondok Pesantren Dengan Indikasi Penurunan Batuk, Sesak Nafas dan Kuantitas Dahak	Universitas Negeri Surabaya
40	Achmad Lutfi, Fitria Aftinia, Nurulita Ipmawati	Gamifikasi untuk Pembelajaran di Sekolah	Universitas Negeri Surabaya; SMA Muhammadiyah Surabaya; Universitas Brawijaya Malang
41	Tukiran, Yunus, Woro Setyarsih	Rancang Bangun Alat Oven Pengasap Telur Asin Di Ukm H.J. Gresik	Universitas Negeri Surabaya
42	Ika Iffah Ilmiah	QR Code, Solusi Tepat Pembelajaran Tatap Muka Terbatas (PTMT) Materi Hidrokarbon	Universitas Negeri Surabaya
43	Siti Suarningtyas, Rusly Hidayah	Profil Kesadaran Metakognisi Peserta Didik Sekolah Menengah Atas	Universitas Negeri Surabaya
44	Kholilur Rochman, I Gusti Made Sanjaya	Analisis Kandungan Logam Besi (Fe) pada Umbi Dahlia Pinnata (Cav.) Menggunakan Instrumen XRF (X-Ray Fluorescence Spectrometer)	Universitas Negeri Surabaya

Prosiding Seminar Nasional Kimia (SNK) 2021
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya, 23 Oktober 2021

No.	Nama Pemakalah	Judul Makalah	Instansi
44	Aditya Arif Budiman, Samik Samik	Review Artikel : Produksi Biodiesel Dari Minyak Goreng Bekas Dengan Metode Purifikasi Dan Katalisis	Universitas Negeri Surabaya

Pemanfaatan Kulit Manggis (*Garcinia mangostana*) sebagai Indikator Asam-basa Alami

Utilization of Mangosteen Rind (*Garcinia mangostana*) as a Natural Acid-base Indicator

Dian Sri Asmorowati*, Ida Iryani Kristanti, Sri Susilogati Sumarti

Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Semarang, Gedung D8 Laboratorium Kimia, Kampus Sekaran, Gunungpati, Kota Semarang, Indonesia

*corresponding author: diansriasmorowati87@mail.unnes.ac.id

Abstrak. Percobaan titrasi asam-basa seringkali menggunakan indikator sintetis yang menghasilkan limbah kimia. Indikator membantu menentukan titik ekuivalen dalam titrasi asam-basa. Beberapa indikator sintetis yang digunakan untuk praktikum dapat diganti dengan bahan alami yang tersedia di sekitar lingkungan mahasiswa. Salah satunya ialah mengganti indikator sintetis dengan indikator alami yang terbuat dari kulit buah manggis (*Garcinia mangostana*). Kulit manggis mengandung zat warna antosianin yang dapat dimanfaatkan sebagai indikator alami. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui apakah indikator kulit manggis dapat digunakan sebagai indikator asam-basa alami. Langkah dalam pemanfaatan kulit manggis sebagai indikator asam-basa alami antara lain: (1) pembuatan ekstrak kulit manggis berdasarkan variasi waktu perendaman; (2) uji identifikasi antosianin; (3) uji warna sampel pada pH asam dan basa. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa waktu optimum perendaman kulit manggis ialah selama 26 jam. Berdasarkan uji antosianin menunjukkan bahwa ekstrak kulit manggis mengandung antosianin. Larutan asam yang ditetesi indikator ekstrak kulit manggis menghasilkan warna oranye. Sedangkan larutan basa yang ditetesi indikator ekstrak kulit manggis menghasilkan warna merah kecoklatan. Berdasarkan hasil penelitian tersebut maka dapat diperoleh kesimpulan bahwa ekstrak kulit manggis dapat digunakan sebagai indikator asam-basa alami.

Kata-kata kunci: kulit manggis, indikator asam-basa alami

Abstract. Acid-base titration experiments often use synthetic indicators that produce chemical waste. Indicators help determine the equivalence point in acid-base titrations. Some synthetic indicators used for practicum can be replaced with natural materials available around the student environment. One of them is replacing synthetic indicators with natural indicators made from the rind of the mangosteen fruit (*Garcinia mangostana*). Mangosteen rind contains anthocyanin dyes which can be used as natural indicators. This study aims to determine whether the mangosteen peel indicator can be used as a natural acid-base indicator. Steps in using mangosteen peel as a natural acid-base indicator include: (1) manufacture of mangosteen rind extract with variations in soaking time; (2) anthocyanin identification test; (3) test sample color at acidic pH and alkaline pH. The results of this study indicate that the optimum time of soaking the mangosteen rind is 26 hours. Based on the anthocyanin test, it shows that the mangosteen peel extract contains anthocyanins. The acid solution dripped with mangosteen peel extract indicator produces a orange color. While the alkaline solution which was dripped with mangosteen peel extract indicator produced a brownish red color Based on these results, it can be concluded that mangosteen peel extract can be used as a natural acid-base indicator.

Keywords: mangosteen rind, natural acid-base indicator.

1. Pendahuluan

Pembelajaran kimia erat kaitannya dengan kegiatan praktikum. Praktikum memiliki peran penting dalam mewujudkan keberhasilan proses belajar kimia karena mahasiswa memperoleh kesempatan untuk menguji kebenaran teori yang telah dipelajari dalam perkuliahan [1]. Materi asam basa merupakan salah satu topik penting dalam pembelajaran kimia. Mahmud *et al.* (2018) berpendapat bahwa kegiatan di laboratorium untuk keasaman dan kebasaaan suatu larutan biasanya diukur menggunakan indikator [2]. Menurut Petrucci *et al.* (2007) indikator ialah suatu zat yang mengalami perubahan warna saat ditambahkan pada suatu larutan asam atau larutan basa [3].

Indikator sintesis yang sering dimanfaatkan adalah kertas lakmus, fenolftalein, dan metil merah. Kertas lakmus adalah indikator yang berbentuk kertas, indikator sintesis ini bersifat stabil. Fenolftalein ialah indikator buatan yang banyak digunakan pada pH asam, sedangkan metil merah digunakan pada pH basa. Menurut Suva (2014) meskipun indikator sintesis ini bersifat stabil, sumber indikator ini memiliki beberapa nilai minus yaitu ketersediaannya terbatas, harganya tinggi, dan mencemari lingkungan [4].

Kekurangan yang dimiliki oleh indikator sintesis tersebut dapat diatasi, yaitu dengan memanfaatkan beberapa jenis tanaman atau bunga berwarna yang ada terdapat disekitar kehidupan mahasiswa sebagai indikator asam dan basa alami. Banyak tanaman ataupun tumbuhan yang dapat digunakan sebagai indikator asam-basa alami. Penelitian Tirtasari dan Agung (2020) menyebutkan bahwa indikator asam-basa alami dapat diperoleh dari tumbuhan, karena dalam tumbuhan terdapat pigmen tumbuhan penghasil warna yang berbeda-beda tergantung struktur kimianya [5].

Kegiatan praktikum mahasiswa di laboratorium menggunakan indikator asam basa buatan yang siap pakai. Hal ini menghambat keterampilan laboratorium mahasiswa karena menggunakan bahan praktikum yang siap pakai. Selain itu, menurut Mahmud *et al.* (2018) limbah akibat penggunaan indikator asam basa sintesis ini berbahaya bagi lingkungan [2]. Indikator asam basa yang ramah lingkungan ialah indikator alami. Indikator alami dapat diperoleh dengan memanfaatkan zat warna yang ada pada tumbuhan. Zat warna pada tumbuhan termasuk senyawa organik yang berwarna seperti yang dimiliki oleh senyawa sintesis, indikator ini selain mudah dibuat juga mudah didapatkan. Yulfriansyah dan Novitriani (2016) berpendapat bahwa tumbuhan yang dimanfaatkan untuk membuat indikator mempunyai karakteristik warna sehingga ekstrak dari tumbuhan tersebut dapat menghasilkan warna yang berbeda-beda pada setiap pH [6].

Indikator membantu menentukan titik ekuivalen dalam titrasi asam basa (titrasi netralisasi). Indikator menghasilkan perubahan warna yang tajam seiring dengan perubahan pH. Menurut Pimpodkar *et al.* (2014) indikator yang umum digunakan untuk titrasi netralisasi bersifat sintesis. Indikator sintesis memiliki efek berbahaya bagi tubuh manusia [7]. Pigmen yang sangat berwarna yang diperoleh dari tumbuhan menunjukkan perubahan warna dengan perubahan pH. Dalam penelitian ini, titrasi asam basa akan dilakukan dengan memanfaatkan indikator alami. Indikator alami salah satunya dapat dibuat dari ekstrak kulit manggis.

Kulit manggis merupakan limbah yang jarang dimanfaatkan. Padahal kulit manggis mengandung zat warna yang dapat dimanfaatkan sebagai indikator alami yang ramah lingkungan, murah, dan ketersediaannya melimpah. Hal ini sesuai dengan pendapat Lestari (2016) indikator alami memiliki beberapa keunggulan yaitu mudah diamati, lebih hemat dan praktis, serta harganya terjangkau [8]. Menurut Yulfriansyah dan Novitriani (2016) pembuatan indikator alami dari kulit buah mengikuti langkah-langkah sebagai berikut pembuatan ekstrak kulit manggis dengan variasi waktu perendaman, uji identifikasi antosianin, uji warna sampel pada pH asam dan basa [6].

Berdasarkan uraian di atas, penggunaan indikator alami yang bahan bakunya terdapat di lingkungan sekitar, murah, dengan teknik pembuatan yang sederhana dan ramah lingkungan menjadi solusi tepat mengatasi keterbatasan indikator buatan di atas. Oleh karena itu penelitian ini bertujuan untuk mengetahui apakah kulit manggis dapat digunakan sebagai indikator asam-basa alami.

2. Alat, Bahan dan Metode

2.1. Alat dan Bahan

Peralatan yang dipakai dalam penelitian ini yaitu gelas kimia 1L, kertas saring, pipet tetes, Erlenmeyer 100 mL, tabung reaksi, pH meter. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain kulit manggis, etanol 96%, HCl 2M, NaOH 2M, larutan dengan variasi pH 1 hingga 12.

2.2. Pembuatan Ekstrak Kulit Manggis

Sebanyak 100 gram kulit manggis kering ditambahkan dalam etanol 96% dengan perbandingan 1:2 (kulit manggis: etanol). Sampel dimaserasi dengan variasi waktu 16, 18, 20, 22, 24, dan 26 jam untuk memperoleh ekstrak. Hasil ekstrak disaring dengan kertas saring. Simpan ekstrak kulit buah manggis ke dalam botol coklat.

2.3. Uji Identifikasi Antosianin

Kulit manggis mengandung antosianin, cara kerja uji antosianin ialah sebagai berikut. Ekstrak ditambahkan dengan HCl 2M kemudian dipanaskan pada suhu 100°C selama 5 menit. Karakteristik antosianin yaitu warna merah tidak akan pudar. Ekstrak etanol kulit manggis ditambahkan larutan NaOH 2M tetes demi tetes hingga terjadi perubahan warna merah menjadi hijau biru dan memudar perlahan-lahan [9].

2.4. Uji Warna Ekstrak Kulit Manggis pada Variasi pH

Uji warna ekstrak kulit manggis pada larutan pH dijabarkan sebagai berikut. Menyiapkan 25 tabung yang disimpan di dalam rak tabung. Menyiapkan larutan pH (1; 1,5; 2; 2,5; 3; sampai 12) secara berurutan sebanyak 2 mL ke dalam tabung. Mengamati trayek pH nya menggunakan pH meter. Tambahkan ekstrak kulit manggis sebanyak 5-8 tetes. Mengamati perubahan warna yang terjadi dalam setiap tabung yang sudah diketahui pH nya [10].

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Pembuatan ekstrak manggis dengan variasi waktu perendaman dilakukan dengan cara menimbang kulit manggis sebanyak 100 g, lalu kulit manggis direndam dalam etanol 96%. Kemudian dilakukan maserasi dengan variasi waktu 16, 18, 20, 22, 24, dan 26 jam untuk memperoleh ekstrak. Selanjutnya hasil ekstrak disaring dengan kertas saring. Lalu ekstrak kulit buah manggis disimpan dalam botol coklat. Berikut ini Gambar 1. menunjukkan maserasi kulit manggis selama 0 jam dan 26 jam. Gambar 1 menunjukkan bahwa semakin lama maserasi dilakukan pada kulit manggis, maka diperoleh larutan yang semakin pekat berwarna merah kecoklatan.



Gambar 1. Maserasi Kulit Manggis Selama 0 Jam (kiri) dan Selama 26 Jam (kanan)

Pada uji identifikasi antosianin, ekstrak kulit manggis ditambahkan larutan HCl menghasilkan larutan berwarna merah yang tidak pudar. Selanjutnya ditambahkan larutan NaOH tetes demi tetes menyebabkan larutan yang awalnya berwarna merah pudar lalu menjadi larutan berwarna hijau kebiruan. Hal ini sesuai dengan penelitian Yulfriansyah (2016) yang menyebutkan bahwa uji positif antosianin ditunjukkan dengan warna larutan tidak memudar ketika ditetesi HCl, sedangkan ketika dilanjutkan dengan ditetesi NaOH warna larutan perlahan-lahan memudar [6]. Berdasarkan Tabel 1 dapat menjadi pembuktian adanya antosianin dalam ekstrak kulit manggis.

Tabel 1. Hasil Uji Identifikasi Antosianin pada Ekstrak Kulit Manggis

Perlakuan	Hasil Pengamatan
Ditambahkan HCl 2M dan dipanaskan pada suhu 100°C selama 5 menit	Warna merah tidak pudar
Ditambahkan NaOH 2M tetes demi tetes	Warna merah berubah menjadi hijau kebiruan dan memudar perlahan-lahan

Langkah percobaan untuk uji warna ekstrak kulit manggis pada larutan pH dilakukan dengan cara menyiapkan larutan dengan pH bervariasi ke dalam tabung reaksi, selanjutnya ditambahkan ekstrak kulit manggis ke dalamnya. Kemudian dilakukan pengamatan terhadap masing-masing tabung reaksi. Antosianin memiliki daerah perubahan warna yang berbeda-beda pada perubahan pH, tergantung pada kandungan senyawa di dalamnya [6]. Gambar 2 menunjukkan uji warna ekstrak kulit manggis pada larutan dengan variasi pH asam yaitu pada pH 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; dan 6,5 (dari kiri ke kanan).



Gambar 2. Uji Warna Ekstrak Kulit Manggis pada Larutan dengan Variasi pH Asam

Sedangkan Gambar 3 menunjukkan uji warna ekstrak kulit manggis pada larutan dengan variasi pH netral hingga basa yaitu pada pH 7; 7,5; 8; 8,5; 9; 9,5; 10; 10,5; 11; 11,5; 12; dan 12,5 (dari kiri ke kanan).



Gambar 3. Uji Warna Ekstrak Kulit Manggis pada Larutan dengan Variasi netral hingga pH Basa

Uji warna ekstrak kulit manggis pada larutan dengan variasi pH asam dan basa, dapat dilihat pada Gambar 2 dan Gambar 3 Berdasarkan gambar tersebut dapat diketahui bahwa pada variasi pH asam, larutan asam yang ditambah indikator ekstrak kulit manggis berwarna oranye. Sedangkan pada variasi pH basa, larutan asam yang ditambah indikator ekstrak kulit manggis berwarna merah kecoklatan.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis data dapat disimpulkan bahwa ekstrak kulit manggis mengandung antosianin, dan dapat digunakan sebagai indikator asam-basa alami.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih disampaikan kepada LPPM Universitas Negeri Semarang yang telah mendanai pelaksanaan penelitian ini pada tahun 2021. Kami ucapkan terimakasih pula kepada Laboratorium Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang yang telah memberikan dukungan penuh terhadap penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] [Romlah O. Peranan Praktikum dalam Mengembangkan Keterampilan Proses dan Kerja Laboratorium. Garut; 2009.
- [2] Mahmud NRA, Ihwan, Jannah N. Inventarisasi Tanaman Berpotensi Sebagai Indikator Asam-Basa Alami Di Kota Kupang. Pros Semin Nas Biol dan Pembelajarannya Inov Pembelajaran dan Penelit Biol Berbas Potensi Alam. 2018;491–6.
- [3] Petrucci RH, Harwood WS, Herring FG. Kimia Dasar: Prinsip-Prinsip dan Aplikasi Modern. 2007.
- [4] Suva MA. Opuntia Ficus Indica (L.) Fruit Extract as Natural Indicator in Acid-Base Titration. J PharmaSciTech. 2014;3(2):85–7.
- [5] Tirtasari NL, Prasetya T. Pengaruh Rasio Berat Bunga Telang (*Clitoria ternatea*. L) dan Volume Pelarut Asam Sitrat terhadap Pewarnaan Preparat Jaringan Tumbuhan. Indones J Chem Sci. 2020;9(3):201–4.
- [6] Yulfriansyah A, Novitriani K. Pembuatan Indikator Bahan Alami dari Ekstrak Kulit Buah Naga (*Hylocereus Polyrhizus*) Sebagai Indikator Alternatif Asam Basa Berdasarkan Variasi Waktu Perendaman. J Kesehat Bakti Tunas Husada [Internet]. 2016;16(1):153–60. Available from: ejurnal.stikes-bth.ac.id
- [7] Pimpodkar N V, Surve SH, Bhise. Use of *Argyrea cuneata* Flower Extract as a Natural Indicator in Acid Base Titration. J Curr Pharma Res [Internet]. 2014;4(2014):1124–7. Available from: www.jcpronline.in
- [8] Lestari P. Kertas Indikator Bunga Belimbing Wuluh (*Averrhoa Bilimbi* L) untuk Uji Larutan Asam Basa. J Pendidik Madrasah. 2016;1(1):69–83.
- [9] Harborne J. Metode Fitokimia Penuntun Cara Praktikum Modern. Bandung: ITB; 1996.
- [10] Rusmawan C. Analisis Kolorimetri Kadar Besi (III) dalam Sampel Air Sumur dengan Metoda Pencitraan Digital. In: Prosiding Simposium Nasional Inovasi Pembelajaran dan Sains. 2011.

Analisis Kadar Kromium (Cr) Pada Rambut Pekerja Pelapis Logam Menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Analysis Of Chromium (Cr) Level In The Hair of Metal Coated Workers Using Atomic Adsorption Spectrophotometry (SSA)

Fery Eko Pujiono*, David Jourdhan

Institut Ilmu Kesehatan Bhakti Wiyata, Jl. KH. Wachid Hasyim No 65, Kota Kediri, Indonesia

*corresponding author: ferypujiono@gmail.com

Abstrak. Kromium (Cr) dapat menyebabkan gangguan fungsi organ metabolisme tubuh, dan dapat menyebabkan terjadinya kanker. Pada pekerja yang berada di lingkungan industri dan terpajan pada waktu yang lama, maka akan memiliki resiko yang tinggi mengalami masalah kesehatan. Pengukuran kadar (Cr) dapat menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) dengan preparasi sampel secara destruksi basah. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kadar kromium dalam rambut pekerja pelapis logam. Desain yang digunakan pada penelitian ini yaitu survei deskriptif dengan metode *cross sectional*. Desain tersebut bertujuan menggambarkan suatu fenomena yang terjadi di dalam populasi yaitu masyarakat. Jumlah sampel yang di gunakan sebanyak 9 sampel secara *total sampling*. Hasil penelitian kadar kromium menggunakan alat Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) pada rambut pekerja pelapis logam dengan beberapa periode lama bekerja 2-10 tahun sebanyak 6 sampel didapatkan hasil 0,522 ppm namun pada periode 2-4 tahun sebanyak 3 sampel yang tidak terdeteksi adanya kadar kromium.

Kata-kata kunci: Kromium, Pekerja Pelapis Logam, SSA.

Abstract. Metal coating workers have become a field of work that is progressing because of the unique nature of chrome which is very rust resistant, so metal plating has its own advantages when compared to other coatings. Chromium (Cr) can interfere with the function of organs that work in the body's metabolic processes, and can cause cancer. Workers who are in an industrial environment and are exposed to it for a long time will have a high risk of experiencing health problems. Measurement of levels (Cr) can use the method of Atomic Absorption Spectrophotometry (SSA) with sample preparation using the wet digestion method, the purpose of this study was to determine the levels of chromium in the hair of metal coating workers. The research design used in this research is a descriptive survey with a method *cross sectional*. The design aims to describe a phenomenon that occurs in the population, namely society. The number of samples used was 9 samples with total sampling of the results of research on chromium levels using Atomic Absorption Spectrophotometry (SSA) on the hair of metal coating workers with several working periods of 2-10 years as many as 6 samples obtained 0.522 ppm results but in the period 2-4 years as many as 3 samples were not detected for the presence of chromium levels.

Keywords: Chromium, Metal Coating Worker, SSA.

1. Pendahuluan

Perkembangan bisnis pelapisan mengalami kemajuan yang sangat pesat khususnya di kota Kediri. Mulai dari jenis pelapis, bahan pelapis yang digunakan, hingga hasil pelapisan [1]. Ketersediaan material logam unggulan sangat dibutuhkan untuk menjadi bahan dasar komponen pelapis logam. Kebutuhan industri pelapisan logam tidak hanya menuntut ketahanan terhadap korosi, tetapi juga kekuatan material, memiliki tampilan yang indah, dan memiliki nilai ekonomi yang tinggi. Beberapa jenis pelapis dapat digunakan untuk mencegah atau memperlambat laju kerusakan dan meningkatkan kekuatan mekanik logam [2-4].

Kandungan pelapisan krom selain Cr mengandung unsur lain salah satunya Pb, Cd dan Ni yang termasuk dalam golongan logam berat yang diketahui memiliki tingkat toksisitas yang sangat tinggi [5-7]. Ketika senyawa tersebut masuk ke dalam tubuh manusia dapat menyebabkan gangguan seperti

timbulnya karsinogenesis, gangguan sistem imun, gangguan sistem saraf, kerusakan ginjal, dan kanker, penyakit kronis, polip, trakeobronkitis dan faringitis kronis [8-10].

Rambut manusia, terutama akarnya, dapat digunakan untuk mengukur kadar kromium dalam tubuh. Karena rambut manusia dapat menyerap unsur-unsur yang masuk ke dalam tubuh manusia melalui pencernaan, pernafasan dan kulit. Konsentrasi suatu unsur dalam rambut dapat mencerminkan keadaan/status kesehatan di mana seseorang tinggal dan bekerja. Jika suatu zat toksik terakumulasi di dalam tubuh, dapat menimbulkan efek kronis yang ireversibel karena tidak cukup waktu bagi sistem organ untuk pulih dari zat toksik tersebut [10-12]. Pada rambut, gugus sulfhidril dan disulfida pada rambut mampu mengikat trace element yang masuk ke dalam tubuh dan terikat pada rambut. Senyawa sulfida mudah terikat oleh *trace element*, sehingga ketika *trace element* masuk ke dalam tubuh, *trace element* tersebut akan terikat oleh senyawa sulfida pada rambut.

Adanya kadar kromium pada rambut kemungkinan besar melalui udara dalam bentuk Cr (IV) [9], karena kadar kromium (Cr) dapat dengan mudah menguap sehingga akan menempel pada rambut. Berdasarkan pengukuran kadar kromium (Cr) di udara yang telah dilakukan tim dari Unit Pelaksana Teknik Keselamatan Dan Kesehatan Kerja (UPT K3) pada tanggal 20 Juni 2016 didapatkan bahwa kadar kromium (Cr) di udara lingkungan kerja Villa krom dari ketiga titik meliputi bagian pencelupan, tepat istirahat, dan jalur utama secara berurutan sebesar 0,0024 mg/m³, 0,0027 mg/m³, dan 0,0024 mg/m³ [13]

Dengan menganalisis unsur-unsur di rambut, anda dapat mengetahui kadar dari unsur yang ingin diketahui. Keuntungan melakukan analisis unsur rambut dibandingkan dengan darah atau urin adalah analisis unsur rambut mudah dilakukan dan sampel mudah diproses [14]. Kandungan kromium rambut dapat diukur dengan beberapa metode, salah satunya adalah spektrofotometri serapan atom (SSA) [15]. Metode ini digunakan karena sensitivitasnya yang sangat tinggi dan keberadaan logam berat seperti kromium dapat diukur walaupun dalam jumlah yang kecil [1619].

Penelitian yang telah dilakukan [13] menunjukkan bahwa krom yang di ukur dengan SSA sebagian besar pekerja di industri elektroplating Villa Chrome Kabupaten Jember didominasi oleh pekerja berumur 21-30 tahun sebanyak 8 orang dengan persentase sebesar 72,73%, seluruh pekerja terpapar logam berat kromium (Cr) selama ≤ 8 jam per hari, sebagian memiliki masa kerja kurang dari 5 tahun yaitu sebanyak 6 orang dengan persentase sebesar 54,55%, pekerja yang memiliki kebiasaan merokok sebanyak 9 orang dengan persentase sebesar 81,82% dan didominasi oleh pekerja dengan kategori perokok ringan, serta pekerja yang memiliki kebiasaan menggunakan alat pelindung diri (APD) saat bekerja yaitu sebanyak 8 orang dengan persentase sebesar 72,73%, namun dari hasil observasi tidak ada satupun responden yang menggunakan APD yang sesuai yaitu masker gas. Berdasarkan latar belakang diatas, maka dilakukan pemeriksaan analisis kadar kromium pada rambut pekerja pelapis logam dengan menggunakan SSA.

2. Bahan dan Metode

2.1. Bahan

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah rambut pekerja pelapis logam sebanyak 9 sampel di desa Sambirito dengan ketentuan masa kerja minimal 2 tahun. Teknik pengambilan sampel responden digunting rambutnya ± 1 gram, kemudian dimasukkan ke dalam kantong plastik klip/pot mika lalu diberi kode sampel.

2.2. Metode

2.2.1. Pencucian Sampel

Sampel rambut dimasukan beaker glass 100mL. Direndam menggunakan aseton selama 10 menit sambil diaduk dengan batang pengaduk. Dibilas menggunakan aquades lalu dikeringkan dalam suhu ruang selama 1 hari.

2.2.2. Pengujian Sampel

Sampel rambut ditambahkan dengan HNO₃ 65% kemudian dipanaskan pada suhu 100°C dan ditambahkan HClO₄ 37% kemudian dipanaskan hingga berwarna kuning muda. Disisi lain, Pembuatan larutan standar kromium dengan variasi 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, dan 10 ppm. Selanjutnya sampel diujikan pada Spektroskopi Serapan Atom.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Preparasi spesimen rambut dilakukan dengan mencuci rambut menggunakan larutan aseton, kemudian di bilas menggunakan aquadest lalu di keringkan di suhu kamar, pencucian dengan aseton bertujuan untuk menghilangkan lemak pada kotoran di permukaan rambut [19]. Spesimen yang sudah di preparasi selanjutnya di lakukan proses destruksi, yang bertujuan untuk memutus ikatan antara senyawa organik dengan logam yang akan di analisis. Destruksi yang di pakai pada penelitian ini adalah destruksi basah, prinsip destruksi basah dengan menggunakan asam kuat HNO₃ dan di lakukan dengan proses pemanasan dengan suhu rendah [18]. Pelarut yang di gunakan dalam destruksi basah yaitu HNO₃ 65% bertujuan sebagai agen pengoksidasi utama untuk memutuskan ikatan antara kadar kromium dengan gugus organik pada rambut. Sedangkan HClO₄ 37% digunakan untuk campuran asam bertindak sebagai oksidan yang kuat (oksidator) untuk membantu asam nitrat (HNO₃) mendekomposisi matrik organik rambut, sehingga rambut dapat larut secara sempurna [19]. Larutan sampel hasil destruksi basah selanjutnya diukur menggunakan alat Spektrofotometri Serapan Atom (SSA).

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan pada 9 orang pekerja pelapis logam di desa Sambirito sebanyak 9 sampel dengan lama berkerja sebagai pekerja pelapis logam di dapatkan hasil sebagaimana tabel 1.

Tabel 1. Kadar Kromium pada Sampel dengan Masa Kerja ≥ 2

NO	Sampel	Masa Kerja (Tahun)	Absorbansi	Kadar Kromium (ppm)
1	A1	2 tahun	0.001	0,522
2	A2	2 Tahun	0.000	Tidak Terdeteksi
3	A3	2 Tahun	0.001	0,522
4	A4	3 Tahun	0.001	0,522
5	A5	3 Tahun	0.001	0,522
6	A6	4 Tahun	0.001	0,522
7	A7	4 Tahun	0.001	0,522
8	A8	4 Tahun	0.000	Tidak Terdeteksi
9	A9	6 Tahun	0.000	Tidak Terdeteksi

Berdasarkan Tabel 1 dalam spesimen rambut pekerja pelapis logam pada kode sampel A1, A3, A4, A5, A6, A7, di dapatkan hasil kadar kromium (Cr) 0,522 ppm sebagaimana penelitian yang telah dilakukan [13] dimana salah satu faktor adanya kromium pada rambut dapat melalui udara. Pada rambut pekerja pelapis logam ditemukan adanya kandungan kromium yang melebihi angka normal menurut Depkes yaitu sebesar 0,002-0,003 ppm. Logam Kromium ini dalam kadar yang berlebih dapat mengganggu saluran pernafasan, kulit, pembuluh darah dan ginjal. Pada sistem saluran pernafasan, kromium meningkatkan risiko terjadinya kanker paru dan ulkus kronis atau perforasi pada septum nasal [8-10]. Dampak pada kulit, yaitu berupa ulkus kronis pada permukaan kulit. Pada pembuluh darah akan menyebabkan meningkatnya resiko penebalan plak pada pembuluh aorta, sedangkan pada ginjal, yaitu berupa nekrosis tubulus ginjal (soemirat, 2003). Sedangkan pada kode sampel A2, A8 dan A9 menunjukkan hasil “Tidak Terdeteksi” seperti penelitian yang telah dilakukan [20] yang disebabkan penggunaan APD ketika bekerja. Penggunaan APD mampu

mengurangi paparan langsung logam berat terutama pada bagian tubuh luar seperti kulit, kuku dan rambut [21-23].

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis kadar kromium (Cr) pada rambut pekerja pelapis logam menggunakan SSA didapatkan sebanyak 9 sampel didapatkan hasil kadar kromium 0,522 ppm pada 6 sampel yang memiliki kadar diatas ambang batas yaitu 0,002-0,003 ppm dan 3 sampel tidak terdeteksi kadar kromium..

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Institut Ilmu Kesehatan Bhakti Wiyata atas dukungannya dalam memfasiliasi penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] Azizah, T. N. Analisis perhitungan harga pokok produksi untuk peningkatan efektifitas laba penjualan: Studi pada UKM Hanger Kawat Desa Ngebrak Kec. Gampengrejo Kab. Kediri (Doctoral dissertation, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim). 2021
- [2] Babilas, D., & Dydo, P. Zinc salt recovery from electroplating industry wastes by electrodialysis enhanced with complex formation. *Separation Science and Technology*, 55(12), 2250-2258. 2020
- [3] Goulart, D. A., & Pereira, R. D. Autonomous pH control by reinforcement learning for electroplating industry wastewater. *Computers & Chemical Engineering*, 140, 106909. 2020
- [4] Moreira, F. L., Costa, J. M., & de Almeida Neto, A. F. Anticorrosive Zn–Ni alloys: An alternative for the treatment of electroplating industry wastewater. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16, 100263. 2020
- [5] Baral, A., Engelken, R., Stephens, W., Farris, J., & Hannigan, R. Evaluation of aquatic toxicities of chromium and chromium-containing effluents in reference to chromium electroplating industries. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 50(4), 496-502. 2006
- [6] Shafirinia, R., Wardhana, I. W., & Oktiawan, W. Pengaruh variasi ukuran adsorben dan debit aliran terhadap penurunan khrom (Cr) dan tembaga (Cu) dengan arang aktif dari limbah kulit pisang pada limbah cair industri pelapisan logam (elektroplating) krom (Doctoral dissertation, Diponegoro University). 2016
- [7] Del Pianta, D., Frayret, J., Gleyzes, C., Cugnet, C., Dupin, J. C., & Le Hecho, I. Determination of the chromium (III) reduction mechanism during chromium electroplating. *Electrochimica Acta*, 284, 234-241. 2018
- [8] Coetzee, J. J., Bansal, N., & Chirwa, E. M. Chromium in environment, its toxic effect from chromite-mining and ferrochrome industries, and its possible bioremediation. *Exposure and health*, 12(1), 51-62. 2020
- [9] Sall, M. L., Diaw, A. K. D., Gningue-Sall, D., Efremova Aaron, S., & Aaron, J. J. Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 29927-29942. 2020
- [10] Gil, F., Hernández, A. F., Márquez, C., Femia, P., Olmedo, P., López-Guarnido, O., & Pla, A. Biomonitorization of cadmium, chromium, manganese, nickel and lead in whole blood, urine, axillary hair and saliva in an occupationally exposed population. *Science of the total environment*, 409(6), 1172-1180. 2011
- [11] Pavesi, T., & Moreira, J. C. Mechanisms and individuality in chromium toxicity in humans. *Journal of Applied Toxicology*, 40(9), 1183-1197. 2020
- [12] Salih, Z., & Aziz, F. Heavy metal accumulation in dust and workers' scalp hair as a bioindicator for air pollution from a steel factory. *Polish Journal of Environmental Studies*, 29(2), 1805. 2020
- [13] Nusa Bhakti, A. Paparan Kromium (Cr) dan Gangguan Faal Paru Pekerja di Industri Elektroplating Villa Chrome Kabupaten Jember. *Artikel Ilmiah Hasil Penelitian Mahasiswa*. 1-8. 2016
- [14] Jafari, T., & Javadi, E. Concentration of Heavy Metals, Namely Lead, Cadmium, and Chromium, in Hair Color Available in the Markets of Qom, Iran. *Archives of Hygiene Sciences*, 9(1), 37-47. 2020

- [15] Noreen, F., Sajjad, A., Mahmood, K., Anwar, M., Zahra, M., & Waseem, A. Human biomonitoring of trace elements in scalp hair from healthy population of Pakistan. *Biological trace element research*, 196(1), 37-46. 2020
- [16] NAOMY, J., & OLERO, K. CANCER RISKS ASSOCIATED WITH ARSENIC, CADMIUM, CHROMIUM AND LEAD EXPOSURE IN FLUORSPAR MINING BELT ELGEYO-MARAKWET COUNTY, KENYA (Doctoral dissertation). 2018
- [17] Pan, C. H., Jeng, H. A., & Lai, C. H. Biomarkers of oxidative stress in electroplating workers exposed to hexavalent chromium. *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, 28(1), 76-83. 2018
- [18] Mulyati, T., & Pujiono, F. E. ANALISA KANDUNGAN LOGAM BERAT TIMBAL (Pb) PADA MAKANAN OLAHAN LORJUK (Solen sp.) MENGGUNAKAN SPEKTROSKOPI SERAPAN ATOM. *Jurnal Kesehatan Bakti Tunas Husada: Jurnal Ilmu-ilmu Keperawatan, Analisis Kesehatan dan Farmasi*, 20(2), 242-251. 2020
- [19] Mulyati, T. A., Pujiono, F. E., & Indah, I. The Exposure of Pb to Hair and Nails in Children Around "X" Coal Mines Using Atomic Absorption Spectroscopy (SSA) Method. *JURNAL KESEHATAN LINGKUNGAN*, 13(3), 174-179. 2021
- [20] Wulaningtyas, F. A. Karakteristik Pekerja Kaitannya dengan Kandungan Kromium dalam Urine pekerja di industri Kerupuk Rambak X Magetan. *Jurnal Kesehatan Lingkungan*, 10(1), 127-137. 2018
- [21] Holland, M. G., & Cawthon, D. Personal protective equipment and decontamination of adults and children. *Emergency Medicine Clinics*, 33(1), 51-68. 2015
- [22] Mousavian, N. A., Mansouri, N., & Nezhadkurki, F. Estimation of heavy metal exposure in workplace and health risk exposure assessment in steel industries in Iran. *Measurement*, 102, 286-290. 2017
- [23] Budi, D. S. (2020). Relations between Contact Duration, Type of Work Use of Personal Protective Equipment and Contact Dermatitis among Electroplaters. *The Indonesian Journal Of Occupational Safety and Health*, 9(2), 123-130. 2020

Potensi Senyawa Kulit Batang *Syzygium samarangense* sebagai Antijamur *Candida albicans* Kode PDB 6TZ6 Menggunakan Penambatan Molekular

Potential Compounds of *Syzygium samarangense* Stem Bark as Antifungal *Candida albicans* PDB 6TZ6 Code Using Molecular Docking

Alvira Rahmadani Putri, I Gusti Made Sanjaya*

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang Wiyata No. 62, Surabaya, Indonesia

*corresponding author: igmasanjaya@unesa.ac.id

Abstrak. *Candida albicans* merupakan salah satu spesies jamur dari genus *Candida* dan tergolong dalam jamur yang bersifat patogen yang dapat menyebabkan kandidiasis. Telah diketahui bahwa empat senyawa yang terkandung dalam ekstrak kulit batang tanaman *Syzygium samarangense* memiliki aktivitas antijamur terhadap spesies jamur *Candida albicans*. Sehingga penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk melihat afinitas pengikatan terbaik dari empat senyawa yang terkandung dalam hasil ekstrak kulit batang tanaman *Syzygium samarangense* yaitu senyawa aurentiacin, pinocembrin, stercurensin, dan uvangoletin, terhadap protein jamur penyebab kandidiasis yaitu *Candida albicans* kode PDB 6TZ6 menggunakan metode komputasi penambatan molekul. Hasil penambatan molekul dari keempat senyawa yang terkandung dalam ekstrak kulit batang tanaman *Syzygium samarangense*, senyawa pinocembrin memiliki afinitas pengikatan terbaik terhadap protein *Candida albicans* kode PDB 6TZ6 yang ditunjukkan dengan nilai energi ikat dan konstanta inhibisi paling rendah yaitu -6,06 Kkal/mol dan 0,036 mM. Residu asam amino yang berikatan dengan senyawa pinocembrin yaitu tirosin168, valin169, dan tirosin360.

Kata-kata kunci : *Candida albicans*, *Syzygium samarangense*, penambatan molekular

Abstract. *Candida albicans* is the one of fungal spesies of the genus *Candida* and belongs to the phatogenic fungi that can cause candidiasis. It has been known that four compounds contained in the *Syzygium samarangense* stem bark extract have antifungal activity against *Candida albicans*. So this study was conducted with the aim of looking at the best binding affinity of the four compounds contained in the *Syzygium samarangense* stem bark extract, namely aurentiacin, pinocembrin, stercurensin, and uvangoletin compounds against fungal protein that causes candidiasis, namely *Candida albicans* PDB code 6TZ6 using molecular docking computational method. The result of molecular docking of the four compounds contained in the *Syzygium samarangense* stem bark extract, pinocembrin has the best binding affinity for *Candida albicans* protein PDB code 6TZ6 which is indicates by the lowest binding energy and inhibition constants values, that is -6,06 Kkal/mol and 0,036 mM. The amino acid residues that bind to pinocembrin are tyrosine168, valine169, and tyrosine360.

Keywords : *Candida albicans*, *Syzygium samarangense*, molecular docking

1. Pendahuluan

Candida albicans merupakan salah satu spesies dari genus *Candida* yang dapat menginfeksi manusia [1]. *Candida albicans* dapat menyebabkan kandidiasis, yaitu suatu penyakit yang menginfeksi kulit, hingga organ dalam yang disebabkan oleh beberapa jenis spesies dari genus *Candida* [2], dan telah dilaporkan bahwa kandidiasis invasif banyak disebabkan oleh spesies *Candida albicans* [3].

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengetahui beberapa tanaman yang memiliki aktivitas sebagai antijamur terhadap *Candida albicans*, seperti tanaman *Syzygium polyanthum* [4], tanaman *Syzygium aromaticum* dan *Punica granatum* [5], serta tanaman *Syzygium samarangense* [6].

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Tukiran, dkk (2021) yang menyatakan bahwa pada ekstrak kulit batang tanaman *Syzygium samarangense* terdapat empat jenis senyawa flavonoid yaitu aurentiacin, pinocebrin, stercurensin, dan uvangoletin, memiliki aktivitas sebagai antijamur terhadap *Candida albicans*. Mengacu pada penelitian tersebut, pada penelitian ini dibuat suatu kajian teoritis menggunakan metode penambatan molekular untuk mengetahui potensi keempat senyawa tersebut sebagai senyawa antijamur serta mengetahui senyawa dengan afinitas pengikatan terbaik terhadap jamur *Candida albicans*.

Dikarenakan jamur adalah eukariota, untuk menentukan senyawa anti jamur yang tepat memerlukan penargetan yang selektif, sehingga dapat mencegah aktivitas jamur dalam meragikan inangnya [7]. Oleh karena itu pada penelitian ini menggunakan protein *Candida albicans* dengan kode PDB 6TZ6 yang mana merupakan struktur kristal kompleks calcineurin jamur *Candida albicans* dengan tacrolimus (FK506) dan protein ikat FK506 (FKBP12) [8]. Calcineurin merupakan protein fosfatase yang bergantung pada Ca^{2+} /calmodulin (CaM), serin, dan spesifik treonin, yang dapat mengontrol aktivasi sel-T dan sangat penting untuk berbagai fungsi seluler [9]. Sehingga calcineurin berperan penting bagi jamur untuk mengatur pertumbuhan, respon stress, resistensi obat, dan virulensi [7].

2. Material dan Metode

2.1. Material

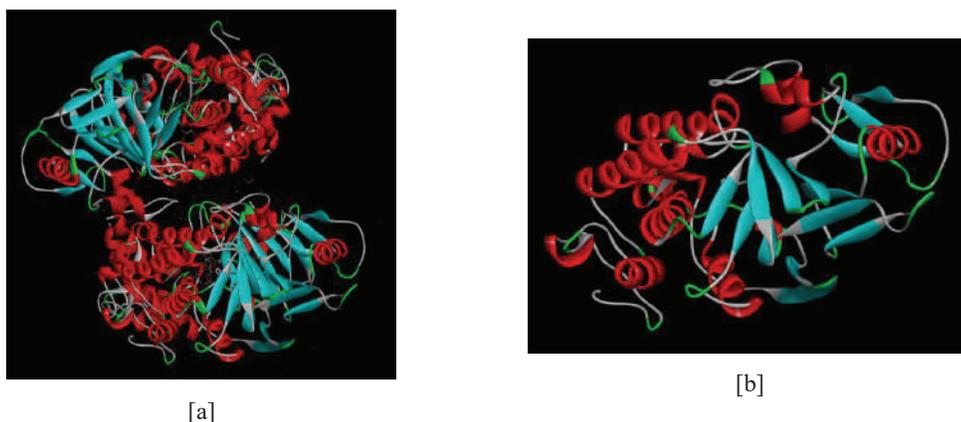
Software dan website yang digunakan dalam penelitian ini yaitu : autodocktools 1.5.6, autogrid, biovia discovery studio 2019 client, RCSB protein data bank, dan pubchem. Bahan yang digunakan yaitu struktur protein 6TZ6 sebagai protein target yang didapat dari website rcsb protein data bank dan struktur senyawa aurentiacin, pinocebrin, stercurensin, dan uvangoletin sebagai senyawa ligan yang didapat dari website pubchem.

2.2. Metode

Penambatan molekul merupakan teknik analisis untuk mengetahui potensi pengikatan suatu senyawa terhadap protein [10]. Struktur senyawa protein target dan senyawa ligan yang telah diunduh, dipreparasi menggunakan software biovia discovery studio 2019 client, kemudian dilakukan preparasi file untuk penambatan molekul dengan menggunakan file protein target dan file senyawa ligan sebagai input melalui software autodocktools 1.5.6, selanjutnya dilakukan proses penambatan molekul melalui software autogrid dan autodoks untuk mendapatkan hasil perhitungan konstanta inhibisi dan energi ikat, dan tahap terakhir yaitu visualisasi dan analisis pengikatan yang terjadi antara senyawa ligan dengan protein target menggunakan software biovia discovery studio 2019 client.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Struktur senyawa protein target *Candida albicans* yang digunakan dalam penelitian ini yaitu protein kode PDB 6TZ6. Protein kode PDB 6TZ6 merupakan struktur kristal kompleks calcineurin jamur *Candida albicans* dengan tacrolimus (FK506) dan protein ikat FK506 (FKBP12). Pada penelitian ini dilakukan penargetan terhadap calcineurin *Candida albicans* karena calcineurin merupakan bagian penting bagi jamur untuk mengatur pertumbuhan, respon stress, resistensi obat, dan virulensi [7]. Berikut struktur protein *Candida albicans* kode PDB 6TZ6 :

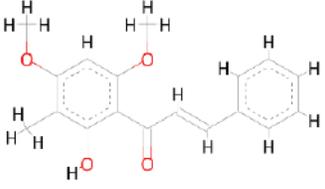
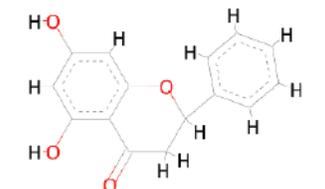


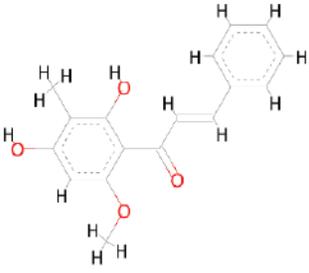
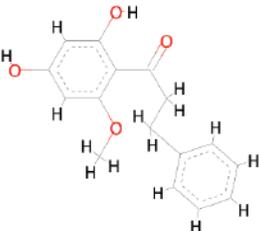
Gambar 1. [a] struktur protein *Candida albicans* kode PDB 6TZ6 sebelum preparasi, [b] struktur protein *Candida albicans* kode PDB 6TZ6 setelah preparasi

Mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Tukiran, dkk (2021), bahwa senyawa aurentiacin, pinocembrin, stercurensin, dan uvangoletin yang terkandung dalam ekstrak kulit batang tanaman *Syzygium samarangense* memiliki aktivitas sebagai antijamur terhadap *Candida albicans*, sehingga dalam penelitian ini keempat senyawa tersebut digunakan sebagai senyawa ligan dalam proses penambatan molekul untuk melihat afinitas pengikatan terbaik terhadap protein target *Candida albicans*.

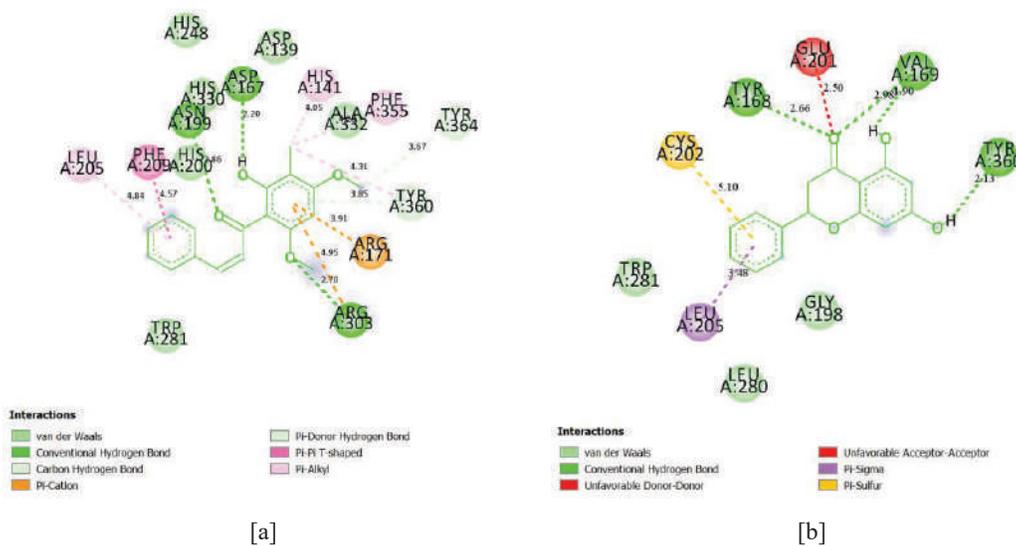
Afinitas pengikatan merupakan aspek penting dalam interaksi antara senyawa ligan dengan protein target. Afinitas pengikatan berkaitan dengan parameter konstanta inhibisi dan energi ikat [11]. Semakin rendah nilai energi ikat yang didapatkan, menunjukkan bahwa senyawa tersebut membutuhkan energi yang rendah untuk melakukan pengikatan, sehingga dengan nilai energi ikat yang rendah menunjukkan peningkatan potensi pengikatan terhadap protein target [12], dan semakin rendah nilai konstanta inhibisi menunjukkan penghambatan ligan terhadap protein target semakin baik, karena hanya dibutuhkan konsentrasi yang rendah untuk dapat menghambat protein target [13]. Melalui penambatan molekul akan diketahui nilai energi ikat, konstanta inhibisi, serta area ikatan antara ligan dengan protein target. Hasil penambatan molekul ditampilkan dalam tabel 1.

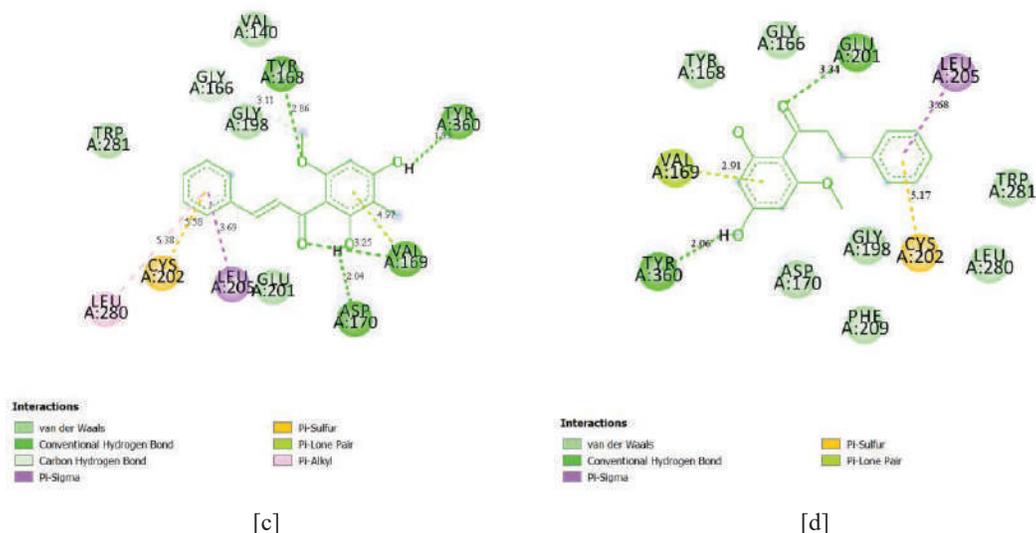
Tabel 2. Hasil Proses Penambatan Molekul

Ligan	Struktur Ligan	Energi Ikat (Kkal/mol)	Konstanta Inhibisi (mM)	Ikatan Hidrogen dengan Residu Asam Amino
Aurentiacin		-0,16	3	Arg303 Asn199 Asp167
Pinocembrin		-6,06	0,036	Tyr168 Val169 Tyr360

Ligan	Struktur Ligan	Energi Ikat (Kkal/mol)	Konstanta Inhibisi (mM)	Ikatan Hidrogen dengan Residu Asam Amino
Stercurensin		-5,69	0,068	Tyr168 Tyr360 Val169 Asp170
Uvangoletin		-4,77	0,318	Glu201 Tyr360

Dari proses penambatan molekul juga dapat diketahui interaksi-interaksi yang terjadi antara senyawa ligan dengan protein target. Berikut hasil visualisasi pengikatan senyawa ligan dengan protein target :





Gambar 2. Visualisasi pengikatan. [a] senyawa aurentiacin dengan protein target, [b] senyawa pinocembrin dengan senyawa target, [c] senyawa stercurensin dengan senyawa target, [d] senyawa uvangoletin dengan senyawa target

Berdasarkan hasil visualisasi pengikatan, dapat diketahui letak interaksi antara senyawa ligan dengan protein target. Interaksi ikatan hidrogen memberikan kestabilan konformasi pada hubungan interaksi antara senyawa ligan dengan protein target [14]. Pada senyawa aurentiacin terdapat tiga interaksi ikatan hidrogen dengan tiga residu asam amino, yaitu pada asparagin199 dengan jarak interaksi 2,86 Å, asam aspartat167 dengan jarak interaksi 2,20 Å, dan arginin303 jarak interaksi 2,70 Å. Pada senyawa pinocembrin terdapat empat interaksi ikatan hydrogen dengan tiga residu asam amino, yaitu tirosin201 dengan jarak interaksi 2,66 Å, valin169 dengan jarak interaksi 2,98 Å dan 1,90 Å, serta tirosin360 dengan jarak intraksi 2,13 Å. Pada senyawa stercurensin terdapat empat interaksi ikatan hidrogen dengan empat residu asam amino, yaitu pada asam aspartat170 dengan jarak interaksi 2,04 Å, valin169 dengan jarak interaksi 3,25 Å, tirosin360 dengan jarak interaksi 1,93 Å, dan tirosin168 dengan jarak interaksi 2,86 Å. Pada senyawa uvangoletin terdapat dua interaksi ikatan hidrogen dengan dua residu asam amino, yaitu asam glutamat201 dengan jarak interaksi 3,34 Å dan tirosin360 dengan jarak interaksi 2,06 Å.

Berdasarkan hasil penambatan molekuler, diketahui bahwa senyawa pinocembrin memiliki afinitas pengikatan terbaik yang ditunjukkan dengan rendahnya nilai energi ikat yaitu -6,06 kkal/mol dan konstanta inhibisi 0,036 mM serta memiliki empat interaksi ikatan hidrogen dengan protein target. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa pinocembrin memiliki kemampuan terbaik dalam mengikat protein target jamur *Candida albicans* dari pada ketiga senyawa lainnya.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis data penambatan molekuler senyawa aurentiacin, pinocembrin, stercurensin, dan uvangoletin terhadap protein jamur *Candida albicans* kode PDB 6TZ6, dapat disimpulkan bahwa senyawa pinocembrin memiliki afinitas pengikatan terbaik terhadap protein target jamur *Candida albicans* kode PDB 6TZ6 yang ditunjukkan dengan nilai energi ikat -6,06 kkal/mol dan konstanta inhibisi 0,036 mM.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Allah SWT karena atas karunia dan ridho-Nya yang dilimpahkan kepada penulis selama proses penelitian ini. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada jurusan kimia Universitas Negeri Surabaya yang telah menyediakan fasilitas sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] P. Uppuluri, A. Khan, and J. E. Edwards, "Current Trends in Candidiasis," in *Candida albicans: Cellular and Molecular Biology*, 2nd ed., R. Prasad, Ed. Gewerbestrasse: Springer Nature, 2017.
- [2] P. G. Pappas, M. S. Lionakis, M. C. Arendrup, L. Ostrosky-Zeichner, and B. J. Kullberg, "Invasive candidiasis," *Nat. Rev. Dis. Prim.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–20, Jun. 2018, doi: 10.1038/nrdp.2018.26.
- [3] T. P. McCarty and P. G. Pappas, "Invasive Candidiasis," *Infect. Dis. Clin. North Am.*, vol. 30, no. 1, pp. 103–124, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.idc.2015.10.013.
- [4] S. A. F. Kusuma, E. Purnamasari, and I. E. Herawati, "Syzygium polyanthum (Wight) Walp. leaves extract as the antifungal agent for oral candidiasis," *Drug Invent. Today*, vol. 12, no. 7, pp. 1339–13342, 2019.
- [5] A. Mansourian, N. Boojarpour, S. Ashnagar, J. Momen Beitollahi, and A. R. Shamshiri, "The comparative study of antifungal activity of Syzygium aromaticum, Punica granatum and nystatin on Candida albicans; An in vitro study," *J. Mycol. Med.*, vol. 24, no. 4, pp. e163–e168, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.mycmed.2014.07.001.
- [6] T. Tukiran, S. Suyatno, and F. N. Safitri, "Identification of the Chemical Constituents of the Selected Fraction of the Dichloromethane Extract of Syzygium samarangense Stem Bark Using LC-ESI-MS and Evaluation Its Potential as Antifungal Agent," *Indones. J. Chem.*, vol. 21, no. 2, pp. 340–349, Mar. 2021, doi: 10.22146/ijc.55366.
- [7] P. R. Juvvadi, S. C. Lee, J. Heitman, and W. J. Steinbach, "Calcineurin in fungal virulence and drug resistance: Prospects for harnessing targeted inhibition of calcineurin for an antifungal therapeutic approach," *Virulence*, vol. 8, no. 2, pp. 186–197, Feb. 2017, doi: 10.1080/21505594.2016.1201250.
- [8] P. R. Juvvadi *et al.*, "Harnessing calcineurin-FK506-FKBP12 crystal structures from invasive fungal pathogens to develop antifungal agents," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, p. 4275, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-12199-1.
- [9] J. Aramburu, A. Rao, and C. B. Klee, "Calcineurin: From structure to function," in *Current Topics in Cellular Regulation*, E. P. Stadtman and B. P. Chock, Eds. Academic Press, 2001, pp. 237–295.
- [10] N. S. A. Dewi and I. G. M. Sanjaya, "Sudy Komputasi Aktivitas Senyawa Turunan Mangiferin sebagai Anti Diabetes Tipe 1 Menggunakan Metode HKSA (Hubungan Kuantitatif Struktur dan Aktivitas) dan Penambatan Molekul," *Unesa J. Chem.*, vol. 7, no. 8–14, 2018.
- [11] F. Z. Muttaqin, M. F. Pratama, and F. Kurniawan, "Molecular Docking and Molecular Dynamic Studies of Stilbene Derivate Compounds as Sirtuin-3 (SIRT3) Histone Deacetylase Inhibitor on Melanoma Skin Cancer and Their Toxicities Prediction," *J. Pharmacopolium*, vol. 2, no. 2, pp. 112–121, 2019.
- [12] M. W. Pujiastuti and I. G. M. Sanjaya, "Penentuan Aktivitas Senyawa Turunan Mangiferin sebagai Antidiabetes pada Diabetes Mellitus Tipe 2 secara In Silico," *Unesa J. Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 172–176, 2017.
- [13] M. K. Rohmah, "Studi in Silico Potensi Senyawa Alliin Bawang Putih (*Allium sativum*) sebagai Inhibitor DPP-4 pada Diabetes Mellitus," *J. Ilm. Medicam.*, vol. 4, no. 1, pp. 13–17, 2018.
- [14] I. W. Sari, J. Junaidin, and D. Pratiwi, "Studi Molecular Docking Senyawa Flavonoid Herba Kumis Kucing (*Orthosiphon stamineus* B.) pada Reseptor α -Glukosidase sebagai Antidiabetes Tipe 2," *J. Farmagazine*, vol. 7, no. 2, p. 54, Aug. 2020, doi: 10.47653/farm.v7i2.194.

Artikel Review: Sintesis dan Karakterisasi Nanosilika dari Abu Sekam Padi (RHA)

Artikel Review: Synthesis and Characterization of Nanosilica from Rice Husk Ash (RHA)

Mukhamad Rojib Aminudin, Amaria amaria*

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Surabaya
Jl. Ketintang Wiyata No.62, Ketintang, Kec. Gayungan, Kota Surabaya, Indonesia

*corresponding author: Amaria@unesa.ac.id

Abstrak. Telah dilakukan penyusunan artikel review tentang sintesis dan karakterisasi nanosilika dari abu sekam padi (RHA). Nanosilika merupakan partikel silika berskala nanometer pada wujud padatan. Abu sekam padi merupakan limbah pertanian yang memiliki kadar silika (SiO_2) yang tinggi, sehingga dapat menjadi sumber alternatif untuk pembuatan nanosilika. Sebelum dilakukan sintesis, terlebih dahulu abu sekam padi dilakukan perlakuan awal (*pretreatment*). Sintesis nanosilika dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel yang meliputi ekstraksi dan gelifikasi silika. Karakterisasi padatan nanosilika dilakukan dengan menggunakan beberapa instrumen yaitu *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk mengetahui puncak serapan gugus fungsional siloksan (Si-O-Si) dan silanol (Si-OH), instrumen *Scanning electron microscopy* (SEM) dan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) untuk mengetahui ukuran dan morfologi nanosilika, instrumen *Energy Dispersive X-ray* (EDX) untuk mengetahui kemurnian nanosilika, instrumen *X-ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui derajat kristalinitas nanosilika. Hasil kajian literatur menunjukkan bahwa karakteristik nanosilika dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu *pretreatment* RH, pH pada proses sol-gel dan konsentrasi pengestrak serta proses pemurnian. Karakteristik nanosilika RHA adalah putih, bentuk bulat (*Spherical Shape*) seragam, teragregasi, berukuran 1-100 nm, memiliki kemurnian lebih dari 95%, dan berstruktur amorf, serta puncak serapan gugus fungsional silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si) muncul pada $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ dan 1033 cm^{-1} secara berturut-turut. Padatan nanosilika RHA memiliki banyak aplikasi di industri terutama pada industri elektronik dan farmasi, sehingga cocok dikembangkan di negara yang memiliki kelimpahan sekam padi yang besar seperti Indonesia.

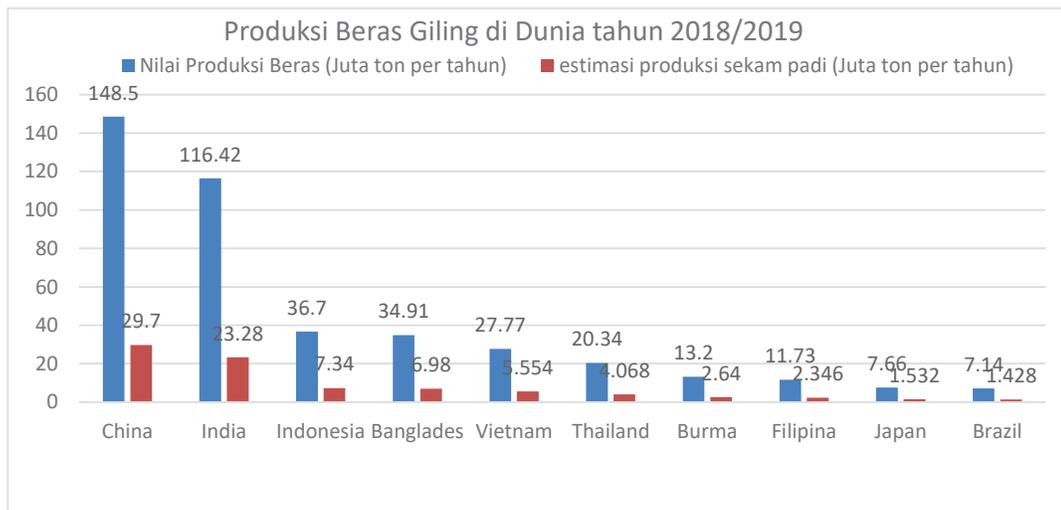
Kata-kata kunci: Abu Sekam Padi, Nanosilika, Metode Sol-Gel

Abstract. A review article has been prepared on the synthesis and characterization of nanosilica from rice husk ash (RHA). Nanosilica is a nanometer-scale silica particle in the solid state. Rice husk ash is an agricultural waste that has high levels of silica (SiO_2), so it can be an alternative source for the manufacture of nanosilica. Before the synthesis is carried out, the rice husk ash is first treated (*pretreatment*). The synthesis of nanosilica was carried out using the sol-gel method. The characterization of nanosilica solids was carried out using several instruments, namely *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) to determine the absorption peaks of siloxane (Si-O-Si) and silanol (Si-OH) functional groups, *Scanning electron microscopy* (SEM) and *Transmission Electron Microscopy* (TEM) to determine the size and morphology of nanosilica, *Energy Dispersive X-ray* (EDX) instrument to determine the purity of nanosilica, *X-ray Diffraction* (XRD) instrument to determine the degree of crystallinity of nanosilica. The results of the literature review show that the characteristics of nanosilica are influenced by several factors, namely RH *pretreatment*, pH in the sol-gel process and the concentration of the extractor as well as the purification process. The characteristics of RHA nanosilica are white, uniform spherical shape, aggregated, 1-100 nm in size, more than 95% purity, and amorphous structure, as well as absorption peaks of silanol (Si-OH) and siloxane (Si-O) functional groups. -Si) occurs at $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ and 1033 cm^{-1} , respectively. The RHA nanosilica solid has many industrial applications, especially in the electronics and pharmaceutical industries, making it suitable for development in a country with a large abundance of rice husks such as Indonesia.

Keyword: Rice Husk Ash, Nanosilica, Sol-Gel Method

1. Pendahuluan

Beras merupakan makanan pokok terbesar yang dikonsumsi masyarakat dunia. Beberapa tahun terakhir, jumlah produksi padi menjadi beras giling semakin meningkat seiring bertambahnya populasi penduduk dunia [1-2]. Berdasarkan gambar 1 tentang jumlah produksi beras giling berbagai negara di dunia pada tahun 2018/2019, China sebagai peringkat pertama disusul India pada posisi kedua dan Indonesia pada posisi ketiga dengan volume produksi beras giling sebesar 148,5; 116,42; 36,7 juta metrik ton per tahun secara berturut-turut. Total volume beras giling yang dihasilkan di seluruh dunia mencapai 495.900.000 metrik ton pada tahun panen tersebut [3]. Produksi beras giling menghasilkan produk samping berupa kulit keras yang menutupi bulir beras yang disebut sekam padi (RH) [4-5]. Komposisi sekam padi pada kebanyakan jenis padi sebesar 20% dari berat total padi, misalkan 1000 kg gabah dapat menghasilkan sekitar 200 kg sekam padi. China sebagai penghasil beras tertinggi, tentunya menghasilkan sekam padi paling banyak di dunia dengan nilai estimasi produksi sebesar 29,7 juta metrik ton pertahun, kemudian India dan Indonesia sebesar 23,28 dan 7,34 juta metrik ton pertahun secara berturut-turut. Berdasarkan data tersebut, Semakin besar jumlah produksi beras giling maka semakin besar juga jumlah limbah sekam padi yang dihasilkan pada suatu negara tersebut. sehingga, sekam padi menjadi limbah yang melimpah dinegara-negara penghasil beras giling terbesar di dunia [6]. Apabila sekam padi tersebut dibakar pada udara bebas dengan jumlah yang besar dan secara tidak terkontrol maka akan menyebabkan polusi atmosfer di lingkungan dan gangguan pernapasan manusia jika terhirup [7-8]. Oleh karena itu, perlu dilakukan beberapa pendekatan baru untuk manajemen dan memanfaatkan limbah sekam padi tersebut.



Gambar 1. Grafik produksi beras giling berbagai negara tahun 2018/2019 [3]

Pemanfaatan limbah pertanian menjadi menjadi material berguna adalah langkah yang tepat untuk mengurangi degradasi lingkungan. sekam padi yang diubah menjadi abu dapat dijadikan sebagai bahan baku pembuatan material berbasis silika yang berguna dan bernilai ekonomi. Hal ini dikarenakan abu sekam padi (RHA) memiliki kandungan silika (SiO_2) sebesar 85-97 % [9]. Komposisi utama silika dalam abu sekam padi berasal dari asam silikat (H_4SiO_2) dan spesi ionnya (H_3SiO_4^-) yang diserap oleh padi dari tanah yang kemudian disimpan sebagai silika amorf disekitar matriks sel dalam dinding sel [10]. Variasi komposisi kimia sekam padi bergantung pada jenis padi, tahun panen padi, kondisi iklim dan geografi [11]. Ekstraksi silika dalam abu sekam padi dilakukan dengan menggunakan larutan basa NaOH untuk menghasilkan natrium silikat (Na_2SiO_3) dan kemudian, larutan ini menjadi prekursor untuk sintesis berbagai material berbasis silika.

Salah satu material berbasis silika adalah padatan nanosilika yang mana memiliki keunggulan sifat dan banyak aplikasi pada berbagai bidang industri. Nanosilika memiliki sifat-sifat unik seperti luas permukaan tinggi, volume dan ukuran pori seragam, toksisitas rendah, biokompatibilitas yang baik, memiliki kemampuan enkapsulasi bahan hidrofobik maupun hidrofilik, dan lain sebagainya [12-13]. Nanosilika diproduksi dalam skala industri sebagai aditif untuk kosmetik [14], keramik [15], penghantar obat (*drug delivery*) [16], dan makanan [17]. Selain itu, nanosilika juga banyak digunakan dalam aplikasi bidang elektronik seperti: fabrikasi transistor, sel surya, detektor semikonduktor, dan perangkat semikonduktor lainnya [18-19]. Sintesis nanosilika biasanya dilakukan dengan menggunakan bahan prekursor *Tetraethoxysilane* (TEOS) dan *tetramethoxysilane* (TMOS), akan tetapi bahan tersebut bersifat toksik dan harganya relatif mahal sehingga, dapat menimbulkan permasalahan lingkungan [20].

Sintesis nanosilika dari abu sekam padi telah menjadi topik riset menarik yang telah dilakukan pada beberapa tahun terakhir dan terus dikembangkan lebih lanjut, hal ini didasari bahwa larutan natrium silikat RHA menjadi prekursor silika yang melimpah, ramah lingkungan, dan murah serta dapat menjadi pengganti prekursor yang bersifat toksik dan mahal. Lebih dari itu, nanosilika sendiri memiliki aplikasi yang luas diberbagai industri. Berdasarkan uraian diatas, Artikel review ini menggambarkan ringkasan perkembangan terkait sintesis nanosilika berbahan dasar sekam padi dan karakterisasinya yang selama ini pernah dilakukan oleh para peneliti. Sasaran studi ini menekankan pada kajian aspek metode sintesis nanosilika berbasis sekam padi. Pada akhir artikel ini, berfokus pada pembahasan prospek nanosilika dari abu sekam padi di Indonesia.

2. Sintesis nanosilika dari abu sekam padi (rha)

2.1 Preparasi Awal (*Pretreatment*) sekam padi

Sebelum dilakukan sintesis nanosilika, terlebih dahulu sekam padi (RH) dipreparasi untuk mendapatkan abu sekam padi yang kemudian siap dilakukan ekstraksi silika. Secara umum, proses preparasi sekam padi dilakukan dengan cara memisahkannya dari pengotor seperti partikel tanah, pasir, dan lain sebagainya. Setelah itu, dilanjutkan proses pirolisis atau pembakaran sekam padi menjadi abu sekam padi pada suhu diatas 500°C selama beberapa jam kemudian abu sekam padi dilakukan pencucian dengan asam pada kondisi panas untuk menghilangkan logam-logam pengotor yang terkandung didalam sekam seperti besi, kalsium, magnesium, aluminium dan sebagainya [21]. Abu sekam padi yang telah dipreparasi, siap dilakukan proses ekstraksi silika.

Le et al. [22] telah melakukan preparasi awal sekam padi yang terdiri dari perlakuan asam dan termal. Sekam padi dilakukan pencucian asam dengan 10% HCl dan larutan H₂SO₄ 30% dari beratnya, kemudian sekam ditanur pada suhu 600 °C selama 4 jam untuk menghapus semua hidrokarbon yang tergabung sehingga menjadi abu. Setelah itu, abu yang terkalsinasi (10 g) dicuci dengan asam HCl (perbandingan massa 9:1) dilanjutkan dengan larutan H₂SO₄ HCl (perbandingan massa 9:1) pada 100 °C selama 2 jam dalam Pyrex labu alas bulat leher tiga yang dilengkapi dengan refluks kondensor dalam mantel pemanas hemispherical. Kemudian, abu basah disaring dan dicuci dengan air suling untuk beberapa kali sampai nilai pH sama dengan 7. Komposisi kimia abu sekam sebelum dan setelah preparasi awal dianalisis dengan metode AAS yang disajikan pada tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia abu sekam padi sebelum dan setelah preparasi

Komponen(%berat)	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
Sebelum preparasi	0,39	0,48	0,15	0,73	0,55	0,12	96,15
Sesudah preparasi	0,01	0,06	0,04	0,04	0,06	0,01	99,08

Berdasarkan pada tabel 1, telah membuktikan bahwa proses preparasi awal mampu untuk mengurangi kadar logam-logam pengotor karena telah bereaksi dan larut dalam asam, sedangkan

silika sendiri tidak dapat larut dalam asam, sehingga kadar silika mengalami peningkatan dari 96,15 % menjadi 99,08 %. beberapa contoh preparasi awal sekam padi disajikan dalam tabel 2.

Tabel 2. Beberapa contoh preparasi awal sekam padi

No	Perlakuan pada Sekam Padi	Ref
1	Sekam padi dibakar pada kondisi terbuka sampai menjadi abu, kemudian abu dihaluskan dengan <i>Ball-mill</i> selama 4 jam dan dicuci dengan HCl 1,5 M pada suhu 85°C dengan pengadukan konstan.	[23]
2	Sekam padi dipirolisis pada suhu 550 °C dan didapatkan abu, kemudian abu disonikasi pada frekuensi 24 kHz selama 5 menit dan dicuci dengan HCl 1M pada kondisi panas.	[24]
3	Sekam padi dihaluskan dengan mesin grinder lalu dipirolisis pada suhu 400 °C selama 1 jam dan 600 °C selama 2 jam dalam tanur sampai menjadi abu, kemudian abu dicuci dengan HCl 6 N pada kondisi panas.	[25]
4	Sekam padi dipirolisis pada suhu 600 °C selama 4 jam dalam tanur dan didapatkan abu, kemudian abu dihaluskan menggunakan <i>Ball-mill</i> dan dicuci dengan HCl 6 N dengan pemanasan menggunakan <i>heating mantle</i> selama 4 jam.	[26]
5	Sekam padi dipirolisis pada suhu 700 °C selama 3 jam dalam tanur dan didapatkan abu, kemudian abu direfluks dengan HCl 6 N selama 1,5 jam.	[27]
6	Sekam padi dipirolisis pada suhu 700 °C selama 4 jam dalam tanur dan didapatkan abu, kemudian abu dicuci dengan HCl 3 N selama 4 jam pada suhu 80 °C.	[28]

Berdasarkan tabel 2, Penghalusan sekam padi dapat dilakukan terlebih dahulu sebelum proses pencucian dengan asam seperti pada contoh nomor 3. Hal ini dikarenakan, jika ukuran semakin halus maka luas permukaan sekam padi semakin besar sehingga efektifitas pencucian dengan asam akan semakin besar dan proses karbonisasi akan lebih efisien. Menurut Jingsong et al. [29] ukuran sekam padi optimal adalah 250-420 μm . Kemudian, pada proses pengubahan sekam padi menjadi abu dapat dilakukan melalui dua metode yaitu dibakar langsung diudara terbuka dan dipirolisis pada suhu 400-700 °C, Proses pirolisis mempengaruhi kualitas dari nanosilika, suhu pirolisis yang tinggi akan mengurangi kandungan karbon dan senyawa organik (selulosa, hemi-selulosa, lignin) sehingga meningkatkan kemurnian dan keputihan pada silika. Dalam proses ekstraksi silika dari RHA, untuk mendapatkan kemurnian tinggi dan silika amorf yang lebih disukai dalam berbagai aplikasi, maka temperatur pembakaran tidak boleh lebih dari 700 °C dan konsentrasi asam harus lebih dari 1 M [20]. Jingsong et al. [29] menemukan suhu optimal pirolisis sekam padi adalah 610 °C. Pada contoh perlakuan nomor 2 dalam tabel 1, telah melakukan sonikasi pada abu sekam padi yang bertujuan untuk menyeragamkan distribusi partikel abu dalam air [24]. Beberapa contoh pada tabel diatas, pencucian abu sekam padi dapat dilakukan dengan asam HCl dengan berbagai konsentrasi sama dengan atau lebih dari 1 M pada kondisi pemanasan ataupun refluk. Tujuan dari pemanasan ini untuk mempercepat reaksi dan mengoptimalkan pencucian abu dari logam-logam pengotor. Premaratne et al. [21] telah membuktikan bahwa pencucian abu sekam padi dengan HCl dapat meningkatkan kadar Si sebesar 13 % menjadi 40 %.

2.2 Metode Sintesis Nanosilika

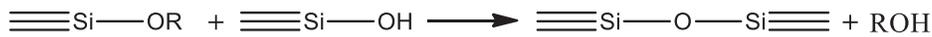
Setelah proses preparasi sekam padi, dilakukan proses ekstraksi silika dan sintesis nanosilika. Secara umum, metode yang paling cocok untuk membuat nanosilika dari abu sekam padi (RHA) adalah metode sol-gel [29]. Dalam metode ini, melibatkan sintesis jaringan polimer anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan prekursor silikat pada suhu rendah dimana proses pembentukan silika gel terjadi melalui reaksi pembentukan ikatan siloksan (-Si-O-Si-) didalam partikel dan ikatan silanol (Si-OH) diluar partikel dari silika gel [30]. Setelah terbentuk gel, kemudian dikeringkan sehingga menjadi padatan silika yang memiliki berdimensi nanometer. Proses sol-gel diawali dengan pembentukan sol silika melalui reaksi hidrolisis dan kondensasi

dari prekursor silikat. Sol silika adalah dispersi partikel berukuran nano dari SiO₂ terdispersi dalam air. Partikel solnya bermuatan negatif karena adsorpsi ion hidroksida pada permukaan yang membuat sistem koloid sol menjadi stabil [31]. Pada tahap ekstraksi Silika dari abu sekam padi, partikel SiO₂ terhidrolisis oleh larutan basa, yang kemudian dilanjutkan gelifikasi sol silika yang dibagi menjadi tiga fase: polimerisasi monomer untuk membentuk partikel, pertumbuhan partikel, dan penyatuan partikel dalam rantai bercabang yang meluas ke seluruh larutan sehingga meningkatkan viskositas kemudian terbentuklah gel [30]. Proses tersebut mengakibatkan terjadinya perubahan fasa dari koloid (sol) menjadi fasa cair kontinyu (gel). Proses gelifikasi dilakukan dengan penambahan larutan asam pada natrium silikat fungsi larutan asam sebagai pengatur kondisi pH dibawah 7 sehingga dapat terbentuk gel silika, larutan asam-asam yang selama ini digunakan yaitu HCl, HNO₃ [10], H₂SO₄ [32], asam sitrat, CH₃COOH, dan asam oksalat [33]. Reaksi kimia selama proses sol-gel adalah sebagai berikut

Hidrolisis :

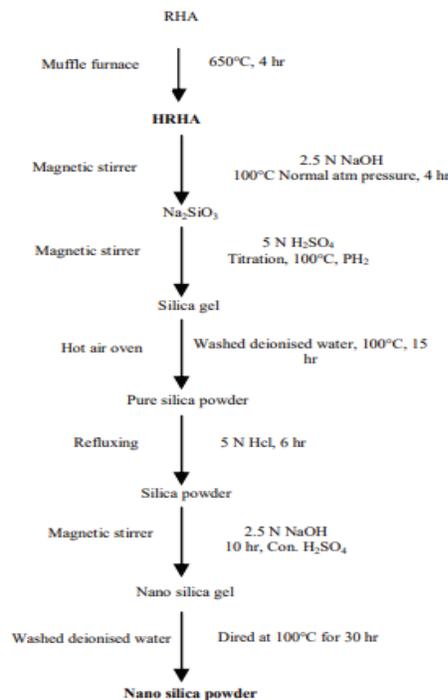


Kondensasi:



Gambar 2. Reaksi kimia proses sol-gel silika

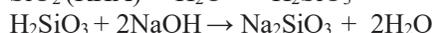
Menurut Ajeel et al. [28] untuk mendapatkan silika berukuran nanometer, harus dilakukan dua tahap pelarutan basa. Pelarutan pertama bertujuan untuk mengestraksi silika dari abu untuk mendapatkan silika murni dan dilanjutkan pelarutan kedua yang bertujuan untuk mendapatkan nanosilika dari padatan silika murni tersebut.



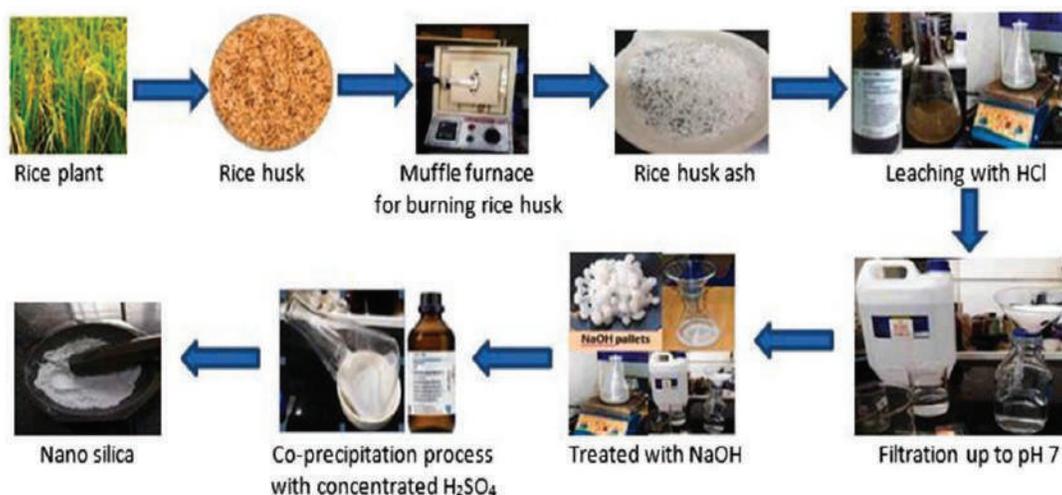
Gambar 3. Alur sintesis nanosilika dengan dua kali pelarutan basa [34]

Gambar 3 merupakan alur sintesis nanosilika yang dilakukan oleh Amutha et al. [34]. Berdasarkan gambar tersebut, terdapat dua tahap ekstraksi silika. Tahap pertama adalah ekstraksi silika dari abu sekam dengan langkah-langkah: 10 gram sampel abu sekam direndam kedalam 80 ml NaOH 2,5 N sambil dipanaskan pada suhu 100 °C selama 4 jam dengan pengadukan konstan untuk menghasilkan larutan natrium silikat yang transparan dan tidak berwarna. Larutan natrium silikat ditambahkan larutan H₂SO₄ 5N secara titrasi di bawah pengadukan konstan pada kisaran suhu 90 ° -100 ° C sampai pH 2 yang menunjukkan gelifikasi silika. Setelah itu, silika gel yang terbentuk dicuci dengan air suling hangat menghilangkan ion sulfat dan dioven pada 70 °C selama 15 jam untuk membentuk padatan silika amorf. Tahap kedua adalah pembuatan nanosilika dari silika murni direfluks dengan larutan HCl 6N selama 6 jam pada suhu 80 °C-90 °C. sampel silika kemudian dicuci bersih dengan air hangat. Setelah itu, ditambahkan 80 ml NaOH 2,5 N ke bubuk silika di bawah pengadukan konstan selama 10 jam. Kemudian larutan H₂SO₄ ditambahkan ke dalam larutan silikat sampai terbentuk gel nanosilika berwarna putih. lalu gel dicuci berulang kali dengan air suling hangat sampai filtrat menjadi bebas alkali. Nanosilika yang diperoleh dikeringkan di udara panas oven selama 30 jam. Dari percobaan ini, dihasilkan nanosilika berukuran 75-80 nm, berstruktur amorf, dan memiliki kemurnian 98%. Diagram alur dari prosedur di atas ditunjukkan pada gambar 3.

Disamping itu, percobaan lain membuktikan silika berdimensi nanometer didapatkan melalui sekali tahap pelarutan basa (ekstraksi silika) dan dilanjutkan proses gelifikasi. Oleh karena itu, proses pelarutan sekali dan dua kali tidak memiliki perbedaan signifikan terhadap ukuran dan struktur nanosilika yang dihasilkan. Jyoti et al. [32] Telah melakukan sintesis nanosilika dari abu sekam padi yang telah dipreparasi. Pertama, Abu sekam padi direndam kedalam larutan NaOH 2,5 N dengan pengadukan konstan pada suhu 80 °C selama 2 jam dan diperoleh filtrat natrium silikat. Reaksi kimianya sebagai berikut:



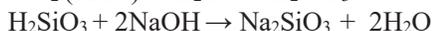
langkah selanjutnya natrium silikat yang diperoleh diasamkan dengan H₂SO₄ hingga pH mencapai 2 dan terbentuk gel nanosilika. Setelah itu gel dipanaskan pada suhu 400 °C selama 1 jam didalam muffle furnace. Nanosilika yang dihasilkan berstruktur amorf dan dalam skala nanometer. Skema sintesis disajikan dalam gambar 2 dibawah ini.



Gambar 4. Diagram skema sintesis nanosilika dari sekam padi menggunakan metode sol-gel [32]

Berikut merupakan beberapa contoh penelitian tentang sintesis nanosilika RHA menggunakan metode sol-gel dengan berbagai jenis pengestrak silika dan pengasaman:

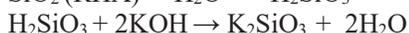
1. Panthi & Raut. [35] melakukan sintesis nanosilika dengan metode Sol-gel. Tahapan dalam metode ini, 50 g RHA yang telah dicuci kemudian didispersikan dalam 300 mL NaOH 1N dan direbus dengan pengadukan konstan selama 1 jam, Filtrat dititrasi dengan HCl 1N sampai pH filtrat menjadi netral. Ketika pH filtrat menjadi 7, diperoleh gel. Gelnnya dibiarkan menua selama 18 jam. Setelah itu, 500 mL air suling ditambahkan ke dalam labu takar berisi gel dan menghancurkan gel. Larutan dibiarkan beberapa saat, kemudian dua lapisan terlihat. Lapisan atas terdiri dari air disebut supernatan dan lapisan bawah terdiri dari gel. Supernatan dibuang dengan bantuan pipet dan proses pencucian diulang selama 3 kali lagi waktu. Gel yang diperoleh kemudian dioven selama 18 jam pada suhu 80 °C hingga menjadi bubuk nanosilika. Pada percobaan ini, dihasilkan nanosilika berukuran 23 nm dan rendemen nanosilika sebesar 52%. Reaksinya sebagai berikut:



2. Rusdianasari et al [36] telah melakukan sintesis nanosilika dengan dua tahap pelarutan basa. Pelarutan pertama menggunakan KOH dan kedua menggunakan NaOH. Pada percobaan ini menghasilkan nanosilika berukuran 44 nm dengan bentuk *lump* dan sebagian *spherical*.

Pelarutan tahap 1:

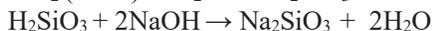
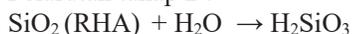
Langkah-langkah sintesis sebagai berikut: sebanyak 25 gram abu sekam padi dilarutkan dalam 200 ml KOH 1,5 M. Larutan dipanaskan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 85 °C selama 3 jam. Larutan didinginkan pada suhu kamar, disaring dan ditambahkan HCl 1,5 M secara perlahan sambil diaduk sampai pH larutan menjadi 7 dan gel silika terbentuk.



Pelarutan tahap 2:

Silika murni direfluks menggunakan HCl 6 M selama 4 jam kemudian dicuci hingga bebas asam menggunakan akuades. Murni silika dilarutkan dalam NaOH 2,5 M sambil diaduk menggunakan a pengaduk magnet selama 6 jam. H₂SO₄ pekat adalah ditambahkan ke pH 8. Endapan dicuci menggunakan air suling sampai bebas dari basa dan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60 , dihancurkan dengan mortar. Reaksi kimianya sebagai berikut:

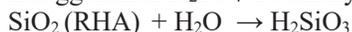
Pelarutan tahap 2 :

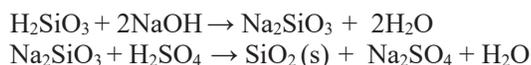


3. Adam et al. [37] telah berhasil mensintesis nanosilika yang memiliki ukuran pori meso dan morfologi *spherical* menggunakan ekstraksi pelarut dan teknik sol-gel. Pada percobaan ini, RHA dilakukan pencucian dengan asam HNO₃ sebelum proses pembuatan natrium silikat. Asam HNO₃ juga digunakan sebagai pengatur pH 9 dalam pembentukan gel silika. Padatan nanosilika yang dihasilkan memiliki diameter rata-rata 50,9 nm dan luas permukaan 245 m²g⁻¹. Reaksinya sebagai berikut

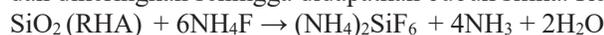


4. Yuvakkumar et al. [27] telah melaporkan bahwa berhasil mendapatkan bubuk nanosilika dengan kemurnian 99,9% dan ukuran partikel rata-rata 25 nm dari RHA melalui metode sol-gel dengan menggunakan NaOH 2,5 N sebagai larutan pengestrak SiO₂ dan pengasaman menggunakan H₂SO₄. Reaksinya sebagai berikut:

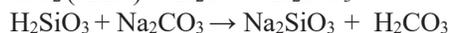




5. X Ma et al. [38] telah melakukan sintesis nanosilika yang mana menggunakan NH_4F sebagai senyawa pengestak SiO_2 dalam RHA kemudian dilakukan proses gel menggunakan NH_3 dan dikeringkan sehingga didapatkan bubuk silika. Reaksinya sebagai berikut:



6. Nayak dan Datta. [24] melakukan sintesis nanosilika yang mana ekstraksi silika dilakukan menggunakan Na_2CO_3 dengan bantuan gelombang ultrasonik. Metode ini menghasilkan nanosilika berukuran 17,71 nm dan berstruktur amorf. Reaksi kimianya sebagai berikut



2.3 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Sintesis Nanosilika

2.3.1. Pengaruh suhu pirolisis sekam padi

Proses pirolisis mempengaruhi kualitas dari nanosilika, suhu pirolisis yang tinggi akan mengurangi kandungan karbon dan meningkatkan warna keputihan pada silika. Suhu pirolisis untuk pembakaran sekam padi dapat mempengaruhi rendemen dan ukuran nanosilika yang diperoleh. Yadav et al. [39] telah melakukan percobaan variasi suhu pirolisis yaitu 700 °C, 750 °C, 800 °C. dan dihasilkan rendemen silika sebesar 87,02%, 91,82%, 87,94% serta rentang ukuran nanosilika sebesar 83-85 nm, 60-78 nm, 80-120 nm untuk masing-masingnya.

2.3.2. Pengaruh jenis dan konsentrasi pengestak

Selama ini, proses ekstraksi silika dari abu sekam padi dilakukan dengan menggunakan beberapa larutan basa seperti NaOH [40], Na_2CO_3 [27], dan KOH [36]. Hal ini dikarenakan Silika (SiO_2) dapat larut pada pH diatas 8 menjadi larutan silikat (SiO_3). Larutan basa NaOH merupakan larutan paling sering digunakan dalam mengestaksi Silika pada abu sekam padi karena senyawa NaOH lebih ekonomis dan lebih reaktif dibandingkan senyawa lainnya [41]. Konsentrasi NaOH yang digunakan sebagai pengestak, dapat mempengaruhi sifat-sifat nanosilika yang terbentuk. Jansomboon et al. [26] telah melakukan percobaan sintesis nanosilika dengan variasi tiga konsentrasi NaOH untuk menghasilkan natrium silikat dengan perlakuan yang sama. Dari hasil percobaan, didapatkan nanosilika dengan ukuran 47,67; 55,84; 55,67 nm pada konsentrasi 2; 2,5; 3 M secara berturut-turut. Ajeel et al. [28] juga telah melaporkan bahwa perbedaan konsentrasi NaOH yang digunakan untuk mengestaksi SiO_2 dalam abu sekam padi dapat mempengaruhi kemurnian, sifat morfologi dan diameter nanosilika yang terbentuk. Hasil percobaan ini disajikan pada tabel 3.

Tabel 3. Karakteristik nanosilika dengan perbedaan konsentrasi NaOH [28]

Konsentrasi NaOH (N)	diameter nanosilika (nm)	diameter rata-rata nanosilika (nm)	Kemurnian SiO_2 (%)
1,5	65-115	74,70	98,43
2	20-120	78,25	99,318
2,5	75-100	79,76	99,753
3	70-165	88,93	99,917

Berdasarkan pada tabel 3, telah menunjukkan peningkatan konsentrasi NaOH dari 1,5 sampai 3 N dapat menyebabkan kenaikan ukuran rata-rata serta kemurnian nanosilika.

Konsentrasi 3 N menghasilkan nanosilika dengan kemurnian tertinggi sebesar 99,917% dan ukuran rata-rata sebesar 88,93 nm.

Selain konsentrasi pengestrak, jenis senyawa pengestrak juga mempengaruhi kuantitas nanosilika yang diperoleh. Nayak et al. [42] telah melaporkan perbandingan perolehan kembali silika dari RHA menggunakan pelarut NaOH dan Na₂CO₃ yang masing-masing dihasilkan NaOH sebesar 99,13 % dan Na₂CO₃ 95,93% pada perlakuan yang sama. Hal ini dikarenakan, perolehan kembali silika menggunakan NaOH telah terbentuk struktur gel selama fase netralisasi sehingga terdapat kotoran yang terperangkap didalamnya. Sedangkan, pelarutan silika dengan Na₂CO₃ tidak terjadi pembentukan gel selama proses netralisasi sehingga selama proses pencucian dapat menghilangkan partikel-partikel silika berukuran kecil serta kotoran-kotoran halus lainnya.

2.3.3. Pengaruh pH Gelifikasi

Selain perbedaan konsentrasi pelarut yang digunakan untuk mengestraksi Silika, Nilai pH pada saat proses gelifikasi prekursor silikat juga dapat mempengaruhi muatan, ukuran dan kemurnian nanosilika yang diperoleh. Venkateswaran et al. telah melaporkan bahwa sintesis nanosilika dengan 3 titik pH yang berbeda yaitu 1, 3, 5 dapat mempengaruhi ukuran dan kemurnian nanosilika. Distribusi maksimal ukuran nanosilika (d_{50}) yang diperoleh sebesar 100 ± 3 , 109 ± 3 , 114 ± 3 nm dan kemurnian yang diperoleh sebesar 97,52%, 98,20%, 99,03%, untuk masing-masing pH 1, 3, 5. Yuvakkumar et al. [43] juga telah melaporkan tentang presipitasi nanosilika pada beberapa titik pH yang berbeda yaitu 1, 3, 7 pada suhu ekstraksi Si sebesar 600 °C. Distribusi maksimal ukuran nanosilika (d_{50}) yang diperoleh sebesar 62 ± 3 , 64 ± 3 , 84 ± 3 nm untuk masing-masing pH 1, 3, 7. Beberapa Hasil penelitian diatas membuktikan bahwa semakin tinggi pH maka semakin besar ukuran nanosilika yang diperoleh dan semakin bertambah juga kemurniannya. Hal ini didasarkan bahwa partikel silika teragregasi untuk membentuk gel koloid bermuatan negatif. partikel koloid ini menginduksi tolakan elektrostatis yang cukup kuat untuk menghindari gelasi dan aglomerasi [37].

2.3.4. Pengaruh proses pemurnian

Nanosilika dengan kemurnian tinggi bisa didapatkan dengan dilakukan proses pemurnian akhir yaitu menghilangkan kotoran yang masih berada dipori-pori permukaan nanosilika seperti garam-garam natrium, ion sulfat, ion klorida hasil samping proses presipitasi silika. Proses pencucian dapat dilakukan menggunakan air deionisasi dengan beberapa kali pengulangan ataupun menggunakan air panas. Namun bisa juga menggunakan pelarut anorganik untuk hasil yang lebih efektif.

Halim et al. [44] telah melaporkan bahwa nanosilika yang direndam dalam campuran air dan pelarut anorganik seperti etanol dan aseton lebih efektif untuk menghilangkan garam dengan menembus pori-pori nanosilika karena pelarut tersebut memiliki sifat tegangan permukaan yang rendah. Premaratne et al. [21] melakukan sintesis nanosilika dimana proses ekstraksi silika dari RHA dilakukan terlebih dahulu dengan NaOH, kemudian bubuk silika yang didapatkan dicuci dengan HCl untuk menghilangkan kation logam pengotor. Metode ini berhasil memurnikan silika dari 13% menjadi 40,58 %. nanosilika dibentuk pada saat setelah proses pencucian dengan HCl, kemudian bubuk silika direaksikan dengan NaOH untuk kedua kalinya. Setelah itu, campuran ditambahkan H₂SO₄ hingga pH 7,5-8,5, untuk mendapatkan gel silika. Pada percobaan ini menghasilkan nanosilika berukuran 50-70 nm.

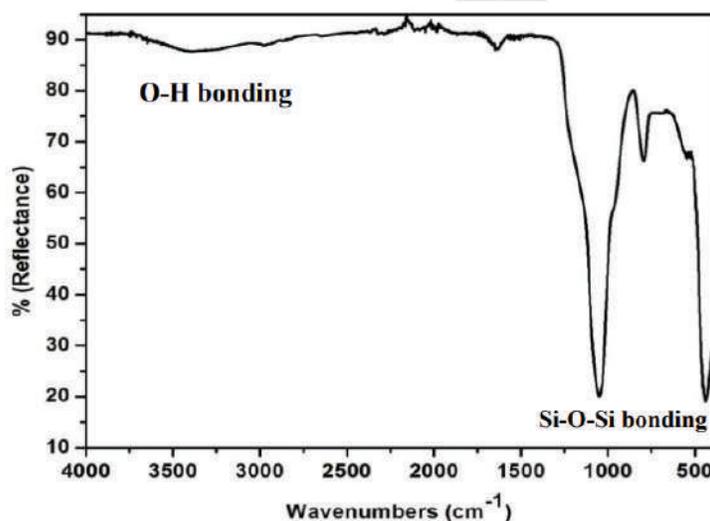
3. Karakterisasi Nanosilika dari Abu Sekam Padi (RHA)

Beberapa metode instrumentasi yang digunakan untuk mengetahui karakteristik dari nanosilika yang diperoleh yaitu *X-ray Diffraction* (XRD) digunakan untuk menentukan derajat kristalinitas dan

kandungan Si dalam nanosilika, *Scanning Electron Micrograph* (SEM) digunakan untuk memfoto morfologi silika dalam skala nanometer, *Fourier-transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR) digunakan untuk mengidentifikasi serapan gugus silanol dan siloksan pada silika, serta instrument BET untuk menganalisa ukuran dan volume pori nanosilika yang terbentuk.

3.1. *Fourier-transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR)

Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) merupakan instrument yang menggunakan prinsip spektroskopi inframerah dan dilengkapi transformasi fourier untuk mendeteksi dan menganalisis hasil spektrum. FTIR digunakan untuk mengidentifikasi jenis-jenis gugus fungsi suatu senyawa terutama senyawa organik [45]. Disamping itu, FTIR juga dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari senyawa-seyawa anorganik sebagai contoh gugus silanol dan siloksan pada senyawa silika. Salah satu contoh nanosilika yang disintesis dari abu sekam padi (RHA) kemudian dikarakterisasi menggunakan FT-IR. Hasil spektrum ditunjukkan dalam gambar 5. Berdasarkan gambar tersebut ada beberapa puncak serapan yang muncul. Puncak dominan pada 1033 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi asimetris dari gugus siloksan (Si-O-Si) dan pita lebar antara $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ disebabkan oleh gugus silanol (Si-OH). Kemudian puncak kecil didaerah 1600 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi tekuk molekul air (H_2O) yang masih terperangkap dalam nanosilika [46].

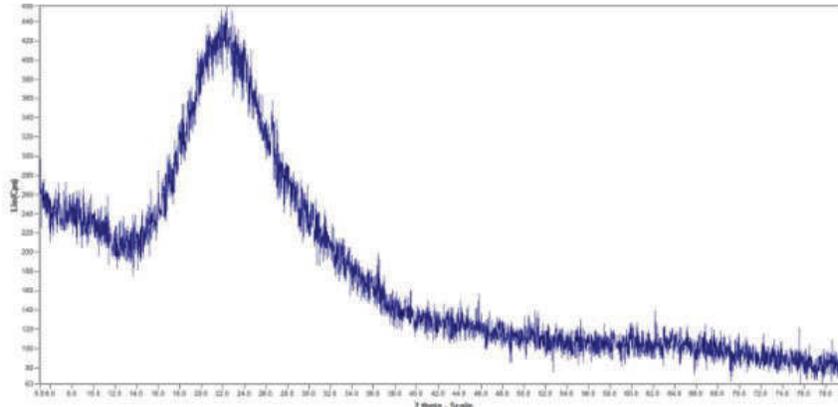


Gambar 5. Spektra FTIR dari nanosilika RHA [46]

3.2. *X-ray Diffraction* XRD

Metode analisis dengan *X-ray Diffraction* XRD memiliki prinsip penghamburan sinar-X yang diakibatkan tumbukan material sampel dengan sinar-X dimana material sampel tidak kehilangan energinya, radiasi hamburan konstruktif dan destruktif akan dihasilkan yang mengarah ke fenomena difraksi karakteristik, sehingga teknik ini dapat menentukan susunan sistem atom dalam material sampel (menyelidiki struktur Kristal bahan) secara kualitatif maupun kuantitatif [47].

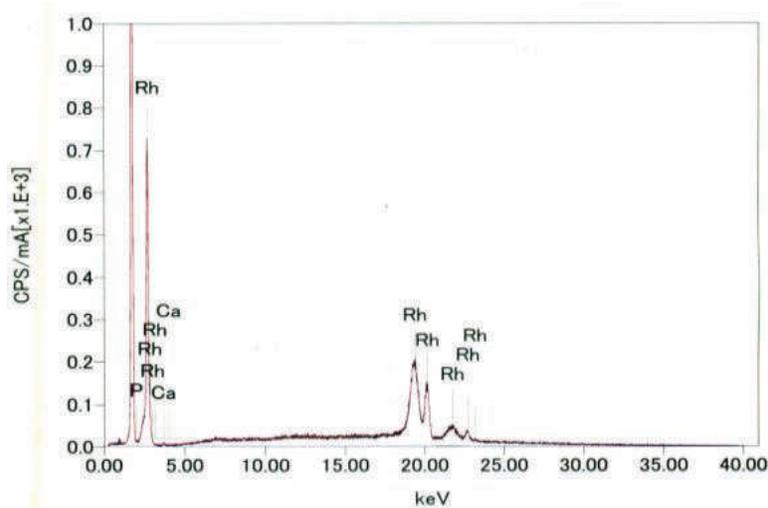
Hasil analisis dari metode ini disajikan dalam pola XRD. Nanosilika dapat dianalisis dengan metode XRD dan diperoleh pola XRD di Gambar 6 menunjukkan hanya satu puncak pada $2\theta \sim 22^\circ$ yang mengkonfirmasi bahwa fase nanosilika RHA memiliki struktur amorf. Hal ini menjadi ciri khas nanosilika RHA walaupun pada umumnya silika memiliki beberapa fase yang dipengaruhi oleh suhu sintesis dan preparasi.



Gambar 6. Diagram XRD nanosilika RHA [48]

3.3. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

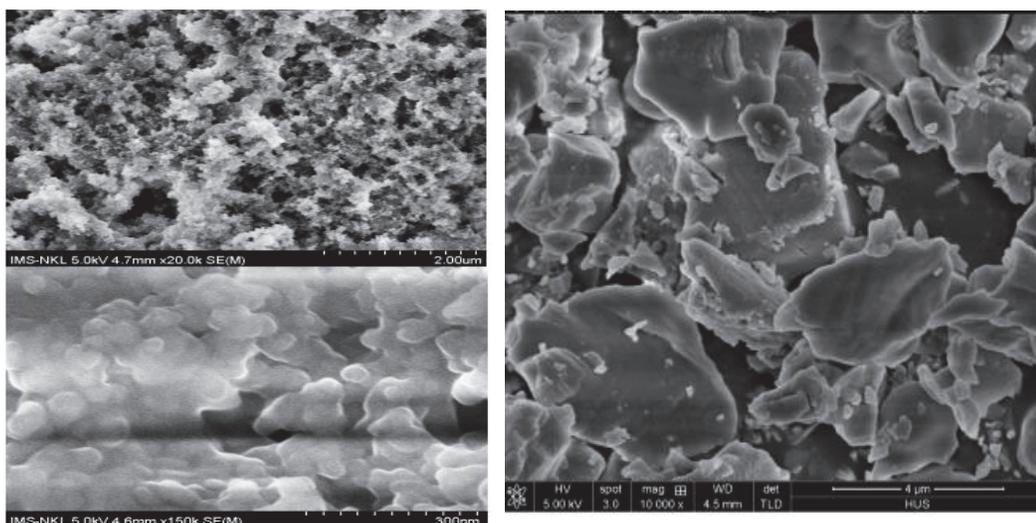
Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) merupakan instrument yang digunakan untuk menganalisis komposisi unsur kimia dari suatu spesimen atau sampel. Prinsip kerja instrumen ini adalah interaksi antara sampel dengan beberapa eksitasi sinar-X yang mana setiap unsur memiliki struktur atom yang khas, sehingga memungkinkan sinar-X untuk mengidentifikasinya. Jumlah dan energi dari sinar-X yang dipancarkan dari spesimen merepresentasikan karakteristik struktur atom dari unsur yang terpancar, sehingga memungkinkan komposisi unsur dapat diukur oleh spektrometer energi-dispersif [49]. Kemurnian nanosilika hasil sintesis dari abu sekam padi dapat diukur dengan instrumen ini yang ditunjukkan dalam gambar 7. Menurut Nguyan et al. [50] Spektrum unsur EDX sekam padi menunjukkan unsur utama silikon (Si) dan pengotor Rhodium (Rh), timbal (Pb), besi (Fe) dan Arsen (As). Kandungan silika dari xerogel diperkirakan dari data EDX berdasarkan asumsi bahwa semua silikon berada dibentuk silika. Kandungan silika xerogel yang dihasilkan dari RH yang dicuci adalah 99,5%. Ini menarik untuk dicatat bahwa elemen pengotor juga hadir dalam konsentrasi yang lebih rendah bahkan terdeteksi di nanosilika.



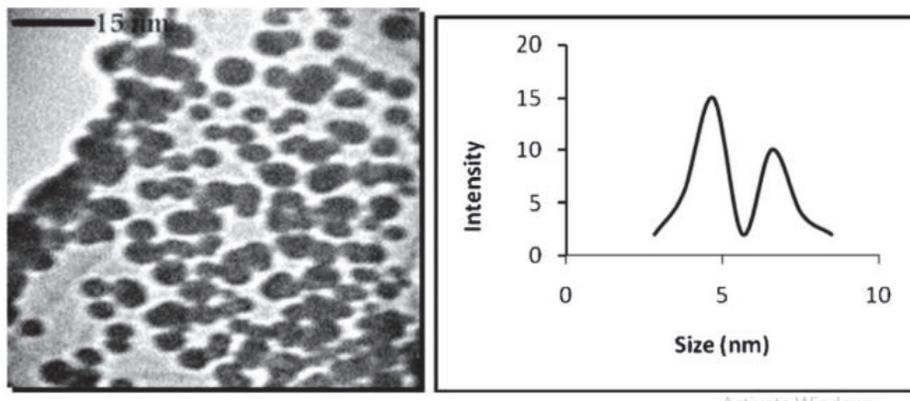
Gambar 7. Spektroskopi EDX nanosilika RHA [50]

3.4. *Scanning Electron Microscope (SEM)* dan *Transmission Electron Microscope (TEM)*

Bentuk dan morfologi nanosilika dapat dilihat dengan mikroskop dengan perbesaran tinggi atau biasanya disebut dengan *Scanning Electron Microscope (SEM)* yang merupakan mikroskop elektron yang menganalisis topografi sampel dengan cara memindai permukaan oleh sinar elektron yang terfokus dengan perbesaran hingga skala tertentu. Elektron berinteraksi dengan atom dalam sampel, menghasilkan berbagai sinyal yang berisi informasi tentang morfologi permukaan dan komposisi sampel [49]. SEM dan TEM memiliki persamaan prinsip kerja, namun ada perbedaan mendasar dari TEM dan SEM yaitu bagaimana elektron yang ditembakkan mengenai target pada sampel. Pada TEM, sampel yang disiapkan sangat tipis sehingga elektron dapat menembus atau melewati sampel tersebut, yang kemudian diolah menjadi gambar. Sedangkan pada SEM sampel tidak ditembus oleh elektron sehingga hanya pendaran hasil dari tumbukan elektron dengan permukaan sampel yang ditangkap oleh detektor kemudian diolah. Dari hasil analisis SEM membuktikan bahwa Nanosilika dari RHA memiliki bentuk bulat (*Spherical Shape*), seragam, dan teragregasi [27]. Huan et al. [51] telah melakukan karakterisasi Nanosilika dari RHA menggunakan SEM sesuai yang disajikan dalam gambar 8. Berdasarkan hasil yang ditunjukkan pada gambar tersebut bahwa nanosilika memiliki struktur spons. Kemudian, ukuran partikel dan morfologi nanosilika yang ditampilkan oleh FE-SEM dengan pembesaran tinggi menunjukkan bahwa nanosilika memiliki bentuk melingkar dengan rata-rata ukuran partikel 30-100 nm. Rafiee et al (2012) telah berhasil mensintesis nanosilika dari RHA dengan bentuk bulat dengan ukuran partikel rata-rata sebesar 6 nm berdasarkan rumus scheler yang sesuai ditunjukan pada gambar 9.



Gambar 8. *Scanning Electron Micrograph (SEM)* dan *Field emission scanning electron micrograph (FESEM)* nanosilika RHA [51]



Gambar 9. Hasil TEM dan diagram distribusi ukuran partikel partikel nanosilika RHA [50]

Prospek Nanosilika dari Abu Sekam Padi di Indonesia

Indonesia merupakan salah satu negara yang memiliki tingkat produksi padi tertinggi di dunia. Indonesia menempati peringkat ketiga dengan produksi beras terbesar didunia yaitu sebesar 36,7 juta ton pertahun dengan estimasi produksi sekam padi sebesar 7,34 juta ton pertahun pada tahun 2019 [3]. Fakta ini berbanding lurus dengan jumlah limbah sekam padi yang dihasilkan dari badan usaha maupun industri penggilingan beras. Menurut soltani et al. [52] ada beberapa alasan terkait pemanfaatan limbah sekam padi yang tidak optimal seperti kurangnya kesadaran petani maupun pelaku industri akan potensi sekam padi, masalah ekonomi sosial, penetrasi teknologi yang kurang memadai, kurangnya kepedulian terhadap lingkungan, dan lain sebagainya. Pemanfaatan sekam padi di Indonesia masih sebatas menjadi produk yang sederhana seperti sebagai briket, campuran pupuk kompos, dan adsorben alami [53]. Sekam padi pada skala industri belum dimanfaatkan secara optimal menjadi material bernilai tinggi seperti perangkat elektronik, baterai, *drug delivery*, dan lain sebagainya. Disisi lain, Silika amorf berukuran nanometer yang diekstrak dari bahan baku tumbuhan memiliki keunggulan tertentu dibandingkan dengan silika yang berasal dari mineral. Secara khusus, langkah-langkah proses ekstraksi silika dari tumbuhan adalah relatif sederhana karena setiap jenis tumbuhan memiliki komposisi kimia yang konstan, ditambah lagi silika yang diekstraksi dari tumbuhan memiliki kandungan pengotor oksida logam yang relatif kecil [54]. Berikut adalah analisis SWOT sintesis nanosilika berbahan dasar silika sekam padi di Indonesia:

S	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sekam padi merupakan limbah pertanian yang pemanfaatannya belum optimal ✓ Sekam padi memiliki kelimpahan yang besar di Indonesia ✓ Silika sekam padi relatif memiliki sedikit pengotor yang sangat cocok sebagai prekursor nanomaterial silika ✓ Silika sekam padi bersifat ramah lingkungan dan dalam proses ekstraksinya tidak menghasilkan zat-zat yang tidak beracun
W	<ul style="list-style-type: none"> ✓ proses pembakaran sekam padi menjadi abu sekam padi membutuhkan energi dan suhu yang besar dengan tujuan untuk mendapatkan rendemen silika yang besar dan murni. ✓ Proses ekstraksi silika dari abu sekam padi membutuhkan pelarut NaOH dan bahan HCl yang harganya relatif mahal dipasar Indonesia
O	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Limbah sekam padi dapat dimanfaatkan sehingga mengurangi populasinya di Indonesia

	✓ Silika yang berasal dari sekam padi yang digunakan untuk sintesis nanosilika akan menaikkan nilai ekonomi sekam padi
	✓ Menggantikan prekursor komersil yang bersifat toksik dan mahal
T	✓ Sifat dan kemurnian silika sekam padi yang masih kurang baik dibandingkan dengan silika komersil
	✓ Selama ini masih sedikit tentang pengaplikasian nanosilika berbahan dasar sekam padi pada skala besar diindustri, terutama pada Industri kimia di Indonesia

4. Kesimpulan

Abu sekam padi (RHA) yang memiliki kandungan silika cukup besar telah banyak digunakan sebagai bahan dasar dalam sintesis nanosilika. Proses preparasi awal (Pretreatment) sekam padi: dihaluskan, dibakar pada suhu 400-700 °C, dan dicuci dengan larutan asam. Selama ini sintesis nanosilika dari RHA dilakukan menggunakan metode Sol-gel yang meliputi 2 langkah utama yaitu ekstraksi dan gelifikasi silika. Secara umum, ekstraksi Si dalam RHA menggunakan beberapa larutan basa yaitu NaOH, Na₂CO₃, NH₄F. Pada proses gelifikasi menggunakan larutan asam seperti HCl, NH₃, dan H₂SO₄. Karakteristik Nanosilika berbahan dasar RHA yang terbentuk dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti *pretreatment* sekam padi, jenis dan konsentrasi pengestrak, pH gelifikasi, dan proses pemurnian. Nanosilika dari RHA berbentuk bulat teragregasi, berstruktur amorf, kemurnian diatas 90%, dan ukuran 5-100 nm. Sintesis nanosilika dari abu sekam padi sangat potensial diterapkan dinegara yang memiliki kelimpahan sekam padi yang besar seperti Indonesia karena nanosilika memiliki aplikasi yang begitu luas dibidang industri.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Ibu Dr. Amaria, M.Si. selaku pembimbing dari penulis dan bapak/ibu dosen yang telah mereview artikel ini, sehingga dapat dipublikasikan pada prosiding SNK 2021.

Daftar Pustaka

- [1] S. K. S. Hossain, L. Mathur, and P. K. Roy, "Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review," *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2018, doi: 10.1080/21870764.2018.1539210.
- [2] N. Bandumula, "Rice Production in Asia: Key to Global Food Security," *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. B - Biol. Sci.*, 2018, doi: 10.1007/s40011-017-0867-7.
- [3] Statista, "Top countries based on production of milled rice |," *Statista*, 2020. .
- [4] B. Singh, "Rice husk ash," in *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete: Characterisation, Properties and Applications*, 2018.
- [5] F. V. Riza and I. A. Rahman, "The properties of compressed earth-based (CEB) masonry blocks," in *Eco-efficient Masonry Bricks and Blocks: Design, Properties and Durability*, 2015.
- [6] R. Pode, "Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 53. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.09.051.
- [7] R. B. M. Cervera and E. A. Salamangkit-Mirasol, "Preparation of amorphous nanosilica from philippine waste rice hull via acid precipitation method," in *Materials Science Forum*, 2016, vol. 864, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.864.112.
- [8] J. A. Santana Costa and C. M. Paranhos, "Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes," *J. Clean. Prod.*, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.028.
- [9] S. A. A. Wahab *et al.*, "Effect of ZnO on the phase transformation and optical properties of silicate glass frits

- using rice husk ash as a SiO₂ source,” *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.08.005.
- [10] G. T. M. Kadja *et al.*, “The effect of structural properties of natural silica precursors in the mesopore-free synthesis of hierarchical ZSM-5 below 100 °C,” *Adv. Powder Technol.*, 2017, doi: 10.1016/j.apt.2016.10.017.
- [11] S. Chandrasekhar, K. G. Satyanarayana, P. N. Pramada, P. Raghavan, and T. N. Gupta, “Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk - An overview,” *Journal of Materials Science*. 2003, doi: 10.1023/A:1025157114800.
- [12] P. Singh, S. Srivastava, and S. K. Singh, “Nanosilica: Recent Progress in Synthesis, Functionalization, Biocompatibility, and Biomedical Applications,” *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2019, doi: 10.1021/acsbiomaterials.9b00464.
- [13] L. P. Singh *et al.*, “Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications,” *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.10.007.
- [14] U. Bernauer *et al.*, “Opinion of the Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) - Revision of the opinion on the safety of the use of Silica, Hydrated Silica, and Silica Surface Modified with Alkyl Silylates (nano form) in cosmetic products,” *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 74. 2016, doi: 10.1016/j.yrtph.2015.11.005.
- [15] H. El-Didamony, E. El-Fadaly, A. A. Amer, and I. H. Abazeed, “Synthesis and characterization of low cost nanosilica from sodium silicate solution and their applications in ceramic engobes,” *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 59, no. 1, 2020, doi: 10.1016/j.bsecv.2019.06.004.
- [16] U. V. Vo *et al.*, “Porous nanosilica hybrids biocompatible polymer for enhancing anticancer drugs loading efficiency and targeted delivery,” in *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 18, doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.360.
- [17] S. Dekkers *et al.*, “Presence and risks of nanosilica in food products,” *Nanotoxicology*, vol. 5, no. 3, 2011, doi: 10.3109/17435390.2010.519836.
- [18] S. Venkateswaran, R. Yuvakkumar, and V. Rajendran, “Nano Silicon from Nano Silica Using Natural Resource (Rha) for Solar Cell Fabrication,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, vol. 188, no. 9, 2013, doi: 10.1080/10426507.2012.740106.
- [19] D. Napierska, L. C. J. Thomassen, D. Lison, J. A. Martens, and P. H. Hoet, “The nanosilica hazard: Another variable entity,” *Part. Fibre Toxicol.*, vol. 7, 2010, doi: 10.1186/1743-8977-7-39.
- [20] S. M. T. Al-Abboodi, E. J. A. Al-Shaibani, and E. A. Alrubai, “Preparation and Characterization of Nano silica Prepared by Different Precipitation Methods,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 978, no. 1, doi: 10.1088/1757-899X/978/1/012031.
- [21] W. A. P. J. Premaratne, W. M. G. I. Priyadarshana, S. H. P. Gunawardena, and A. A. P. De Alwis, “Synthesis of Nanosilica from Paddy Husk Ash and Their Surface Functionalization,” *J. Sci. Univ. Kelaniya Sri Lanka*, vol. 8, no. 0, 2014, doi: 10.4038/josuk.v8i0.7238.
- [22] V. H. Le, C. N. H. Thuc, and H. H. Thuc, “Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method,” *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, doi: 10.1186/1556-276x-8-58.
- [23] O. Kamon-In, S. Srilomsak, and N. Meethong, “The utility of rice husk ash from biomass power plant of Nakhon Ratchasima Province for synthesis of nano-silica for using cathode material of lithium ion battery,” in *Key Engineering Materials*, 2018, vol. 766 KEM, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.766.51.
- [24] P. P. Nayak and A. K. Datta, “Synthesis of SiO₂-Nanoparticles from Rice Husk Ash and its Comparison with Commercial Amorphous Silica through Material Characterization,” *Silicon*, vol. 13, no. 4, 2021, doi: 10.1007/s12633-020-00509-y.
- [25] A. Moosa, A. A. Moosa, and F. Saddam, “Synthesis and Characterization of Nanosilica from Rice Husk with Applications to Polymer Composites Green synthesis of nanoparticles View project Exfoliated Graphite View project Synthesis and Characterization of Nanosilica from Rice Husk with Application,” *Am. J. Mater. Sci.*, vol. 2017, no. 6, pp. 223–231, 2017, doi: 10.5923/j.materials.20170706.01.
- [26] W. Jansomboon, K. Boonmaloet, S. Sukaros, and P. Prapainainar, “Rice hull micro and nanosilica: Synthesis and characterization,” in *Key Engineering Materials*, 2017, vol. 718, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.718.77.

- [27] R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajendran, and N. Kannan, "High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method," *J. Exp. Nanosci.*, 2014, doi: 10.1080/17458080.2012.656709.
- [28] S. A. Ajeel, K. A. Sukkar, and N. K. Zedin, "Chemical Extraction Process for Producing High Purity Nanosilica from Iraqi Rice Husk," *Eng. Technol. J.*, vol. 39, no. 1A, 2021, doi: 10.30684/etj.v39i1a.1696.
- [29] S. Gu, J. Zhou, Z. Luo, Q. Wang, and M. Ni, "A detailed study of the effects of pyrolysis temperature and feedstock particle size on the preparation of nanosilica from rice husk," *Ind. Crops Prod.*, vol. 50, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2013.08.004.
- [30] S. P. Buás De Lima *et al.*, "Production of silica gel using residual rice husk ash," *Quim. Nova*, 2011, doi: 10.1590/s0100-40422011000100014.
- [31] A. M. de Sousa, L. Visconte, C. Mansur, and C. Furtado, "Silica Sol Obtained from Rice Husk Ash," *Chem. Chem. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 321–326, 2009, doi: 10.23939/chcht03.04.321.
- [32] A. Jyoti, R. K. Singh, N. Kumar, A. K. Aman, and M. Kar, "Synthesis and properties of amorphous nanosilica from rice husk and its composites," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 263, 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114871.
- [33] N. Nuryono and N. Narsito, "EFFECT OF ACID CONCENTRATION ON CHARACTERS OF SILICA GEL SYNTHESIZED FROM SODIUM SILICATE," *Indones. J. Chem.*, 2010, doi: 10.22146/ijc.21834.
- [34] K. Amutha, R. Ravibaskar, G. Sivakumar, and S. G. Sivakumar, "Extraction, synthesis and characterization of nanosilica from rice husk ash," *Int. J. Nanotechnol. Appl.*, vol. 4, no. 1, 2010.
- [35] B. K. Raut and K. P. Panthi, "Extraction of Silica Nanoparticles from Rice Husk Ash (RHA) and Study of Its Application in Making Composites," *J. Nepal Chem. Soc.*, vol. 40, 2019, doi: 10.3126/jncs.v40i0.27285.
- [36] R. Rusdianasari, M. Taufik, Y. Bow, and M. S. Fitri, "Application of Nanosilica from Rice Husk Ash as Iron Metal (Fe) Adsorbent in Textile Wastewater," *Indones. J. Fundam. Appl. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 7–12, 2020, doi: 10.24845/ijfac.v5.i1.7.
- [37] F. Adam, T. S. Chew, and J. Andas, "A simple template-free sol-gel synthesis of spherical nanosilica from agricultural biomass," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 59, no. 3, 2011, doi: 10.1007/s10971-011-2531-7.
- [38] X. Ma *et al.*, "A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash," *Powder Technol.*, vol. 217, 2012, doi: 10.1016/j.powtec.2011.11.009.
- [39] A. Azhakesan, S. Yadav, and V. M. Rajesh, "Extraction of silica nanoparticles from Rice Husk Ash and its characterization," *J. Sci. Ind. Res. (India)*, vol. 79, no. 7, 2020.
- [40] U. Kalapathy, A. Proctor, and J. Shultz, "A simple method for production of pure silica from rice hull ash," *Bioresour. Technol.*, 2000, doi: 10.1016/S0960-8524(99)00127-3.
- [41] H. S. Ahmad, N. Bialangi, Y. K. Salimi, and J. Kimia, "Pengolahan Minyak Jelantah Menjadi Biodiesel," *Entropi*, vol. 11, 2016.
- [42] P. P. Nayak, S. Nandi, and A. K. Datta, "Comparative assessment of chemical treatments on extraction potential of commercial grade silica from rice husk," *Eng. Reports*, 2019, doi: 10.1002/eng2.12035.
- [43] K. Saravanan, R. Yuvakkumar, V. Rajendran, and P. Paramasivam, "Influence of sintering temperature and pH on the phase transformation, particle size and anti-reflective properties of RHA nano silica powders," *Phase Transitions*, vol. 85, no. 12, 2012, doi: 10.1080/01411594.2012.671322.
- [44] Z. A. A. Halim, M. A. M. Yajid, and M. Hasbullah Idris, "Effect of wash solvents on salt removal in rice husk derived nano-silica," in *AIP Conference Proceedings*, 2019, vol. 2068, doi: 10.1063/1.5089405.
- [45] G. M. K. Tolba *et al.*, "Effective and highly recyclable nanosilica produced from the rice husk for effective removal of organic dyes," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.03.025.
- [46] S. Mor, C. K. Manchanda, S. K. Kansal, and K. Ravindra, "Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology," *J. Clean. Prod.*, vol. 143, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.11.142.
- [47] J. Epp, "X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 2016.
- [48] L. N. Anh Tuan, L. T. Kim Dung, L. D. Thanh Ha, N. Q. Hien, D. Van Phu, and B. D. Du, "Preparation and characterization of nanosilica from rice husk ash by chemical treatment combined with calcination," *Vietnam J. Chem.*, vol. 55, no. 4, 2017, doi: 10.15625/2525-2321.2017-00490.

- [49] “Analisis Kegagalan Material Pipa Ferrule Nickel Alloy N06025 Pada Waste Heat Boiler Akibat Suhu Tinggi Berdasarkan Pengujian : Mikrografi Dan Kekerasan,” *J. Tek. Mesin Undip*, vol. 1, no. 4, 2013.
- [50] H. X. Nguyen, N. T. T. Dao, H. T. T. Nguyen, and A. Q. T. Le, “Nanosilica synthesis from rice husk and application for soaking seeds,” in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 266, no. 1, doi: 10.1088/1755-1315/266/1/012007.
- [51] X. H. Nguyen, N. A. Tran, T. T. H. Nguyen, T. T. N. Dao, and V. T. Nguyen, “Nanosilica synthesis and application for lead treatment in water,” *J. Vietnamese Environ.*, vol. 9, no. 5, 2018, doi: 10.13141/jve.vol9.no5.pp255-263.
- [52] N. Soltani, A. Bahrami, M. I. Pech-Canul, and L. A. González, “Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 264, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.11.056.
- [53] H. Yahya, “Kajian beberapa manfaat sekam padi di bidang teknologi lingkungan sebagai upaya pemanfaatan limbah pertanian bagi masyarakat Aceh di masa akan datang,” *Pros. Semin. Nas. Biot. 2017*, 2017.
- [54] L. A. Zemnukhova, A. G. Egorov, G. A. Fedorishcheva, N. N. Barinov, T. A. Sokol’nitskaya, and A. I. Botsul, “Properties of amorphous silica produced from rice and oat processing waste,” *Inorg. Mater.*, 2006, doi: 10.1134/S0020168506010067.

Pengaruh Konsentrasi *Lactobacillus plantarum* B1765 terhadap Mutu Produk Keju Analog Kacang Kecipir (*Psophocarpus tetragonolobus*)

Effect of Concentration of *Lactobacillus plantarum* B1765 on Product Quality of Winged Bean (*Psophocarpus tetragonolobus*) Analogue Cheese Products

Fidelia Yustisia Adriane, Prima Retno Wikandari*

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Kota Surabaya, Indonesia

*corresponding author: primaretno@unesa.ac.id

Abstrak. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi kultur starter *Lactobacillus plantarum* B1765 pada mutu mikrobiologi (total bakteri asam laktat), kimia (pH dan total asam tertitrasi), fisik (kekerasan dan daya lekat), serta organoleptik (warna, aroma, dan rasa) keju analog kacang kecipir (*Psophocarpus tetragonolobus*). Konsentrasi kultur starter yang digunakan sebesar 5%, 10%, dan 15%. Total bakteri asam laktat (BAL) diukur dengan metode *total plate count* (TPC), pH diukur menggunakan pH meter, total asam tertitrasi (TAT) diukur dengan metode titrasi asam basa. Kekerasan dan daya lekat diukur menggunakan *texture analyzer*. Hasil penelitian menunjukkan konsentrasi kultur starter berpengaruh terhadap total BAL, pH, TAT, kekerasan, daya lekat, serta rasa, namun tidak berpengaruh terhadap warna dan aroma. Total BAL meningkat 1 log *cycle* dari $2,77 \times 10^6$ CFU/mL menjadi $7,36 \times 10^7$ CFU/mL. pH menurun dari 4,81 menjadi 4,52 dan TAT meningkat dari 0,21% menjadi 0,37%. Kekerasan meningkat dari 14,63 gram menjadi 16,83 gram. Daya lekat menurun dari 1,78 mJ menjadi 1,60 mJ. Uji organoleptik menunjukkan tingkat kesukaan warna, aroma, dan rasa tertinggi pada konsentrasi kultur starter 5% dengan nilai masing-masing yaitu 3,33; 2,83; dan 3,13 yang menunjukkan kecenderungan pada parameter “suka”. Konsentrasi kultur starter terbaik yaitu 5%. Produk yang dihasilkan memenuhi syarat sebagai produk probiotik *L. plantarum* B1765.

Kata-kata kunci: keju analog, kacang kecipir, *L. plantarum* B1765, mutu produk.

Abstract. This study aimed to determine the effect of starter culture concentration *Lactobacillus plantarum* B1765 on product qualities including microbial (total lactic acid bacteria), chemical (pH and total titratable acidity), physics (hardness and cohesiveness), and organoleptic (colour, aroma, and taste) toward winged bean (*Psophocarpus tetragonolobus*) analogue cheese. The concentrations of starter culture used were 5%, 10% and 15%. Total lactic acid bacteria (LAB), pH and total titratable acidity (TTA) were measured by total plate count (TPC) method, pH meter, and acid-base method respectively. Hardness and cohesiveness were measured using a texture analyzer. The results showed the concentrations of the starter culture affected the total LAB, pH value, TTA, hardness and cohesiveness, but weren't affected colour and aroma. Total LAB increased 1 log cycle from $2,77 \times 10^6$ CFU/mL to $7,36 \times 10^7$ CFU/mL. pH decreased from 4,81 to 4,52 and TTA increased from 0,21% to 0,37%. Hardness increased from 14,63 gram to 16,83 gram. Cohesiveness decreased from 1,78 mJ to 1,60 mJ. Organoleptic test showed the highest level of preference colour, aroma, and taste at 5% starter culture concentration with respective values 3,33; 2,83; and 3,13, showed parameters “like”. The best starter culture concentration is 5%. The final products qualified as probiotic products *L. plantarum* B1765.

Keywords: analogue cheese, winged bean, *L. plantarum* B1765, product quality.

1. Pendahuluan

Keju adalah salah satu produk makanan yang populer ditengah masyarakat. Organisasi Agrikultur dan Pangan Global memperkirakan kebutuhan keju meningkat 12,5% hingga tahun 2025, disamping

itu angka impor keju di Indonesia pada tahun 2020 stabil dan meningkat sekitar 50% pada periode Oktober ke November [1], [2]. Keju adalah kelompok makanan hasil fermentasi susu, diproduksi di seluruh dunia, dalam berbagai rasa, tekstur, dan bentuk [3]. Keju biasanya terbuat dari dadih susu olahan yang diproduksi terutama dari susu sapi dibantu dengan enzim rennet [4]. Sebagai bahan dasar keju, susu sapi mempunyai kandungan lemak sebesar 3,5% sehingga akan menimbulkan resiko penyakit kardiovaskular, selain itu keju ini tidak dapat dikonsumsi oleh intoleran laktosa [5], [6]. Untuk mengatasi hal tersebut penelitian mengenai penggunaan bahan nabati sebagai pengganti bahan dasar susu sapi dalam proses pembuatan keju mendapatkan perhatian [2].

Keju analog merupakan keju dimana protein atau lemak susunya digantikan oleh bahan berbasis non-susu, terutama yang berasal dari sayuran dan kacang-kacangan baik sebagian maupun seluruhnya [7]. Pembuatan keju analog banyak dikembangkan dengan memanfaatkan bakteri asam laktat (BAL) antara lain *Lactobacillus bulgaricus*, *Lactobacillus plantarum* dan *Lactobacillus acidophilus* [8], [9]. Dalam proses pembuatan keju analog BAL akan memetabolisme karbohidrat menjadi berbagai macam asam yang menyebabkan pH substrat turun hingga mencapai titik isoelektrik protein, sehingga substrat mengalami denaturasi dan protein akan menggumpal membentuk *curd* [10]. Setelah menggumpal, *curd* dan *whey* kemudian dipisahkan, lalu dilanjutkan dengan penambahan garam dan pengocokan sehingga diperoleh keju analog bertekstur pasta yang stabil [11], [12].

Pembuatan keju analog dapat dikaitkan erat dengan pengembangan pangan fungsional. Pangan fungsional merupakan olahan makanan yang tidak hanya digunakan untuk memenuhi kebutuhan energi dan gizi, tetapi memberikan efek baik yang menunjang sistem kekebalan tubuh, memberikan pertahanan terhadap infeksi, dan menekan alergi serta peradangan [13], [14]. Pangan fungsional yang banyak dikembangkan saat ini adalah pangan probiotik. Keju analog dapat dibuat dengan memanfaatkan asam laktat sebagai hasil metabolisme BAL probiotik untuk menggedapkan protein pada titik isoelektriknya. Probiotik memberikan manfaat kesehatan terutama pemeliharaan mikroflora usus normal, perlindungan terhadap patogen gastrointestinal, peningkatan kekebalan tubuh, penurunan kadar kolesterol dan tekanan darah tinggi, aktivitas anti-karsinogenik, peningkatan pemanfaatan nutrisi serta peningkatan nilai gizi makanan [13], [15]. BAL disebut probiotik bila mampu bertahan pada kondisi saluran pencernaan yaitu suasana pH rendah dan tinggi, resisten terhadap garam empedu, antibiotik, serta menghasilkan antimikrobia [16].

BAL yang memiliki fungsi probiotik salah satunya adalah *Lactobacillus plantarum* B1765 yang merupakan salah satu isolat bekasam ikan bandeng (*Chanos chanos*), strain tersebut memiliki ketahanan hidup lebih dari 92% pada kondisi pH lambung (1; 2; 3) dan pH usus (7,5 dan 8). Selain itu *L. plantarum* B1765 mempunyai ketahanan terhadap garam empedu dan *Bile Salts Hydrolase* (BSH) lebih dari 90% [13]. Strain *L. plantarum* B1765 juga terbukti resisten terhadap antibiotik amoksilin hingga konsentrasi 50ppm [14]. Metabolisme dari *L. plantarum* B1765 menghasilkan bakteriosin yang menunjukkan aktivitas antagonis terhadap bakteri patogen di saluran pencernaan manusia seperti *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus*, dengan nilai aktivitas penghambatan sebesar 1577,392 AU/mL dan 2062,259 AU/mL [17]. Strain *L. plantarum* B1765 mampu menghasilkan peptida bioktif sebagai Inhibitor ACE (*Angiotensin-I-Converting-Enzyme*) sehingga menekan tekanan darah sistol pada hewan coba secara signifikan dalam jangka waktu berkelanjutan [18], [19]. Hasil metabolisme dari *L. plantarum* B1765 mampu menghasilkan SCFA (*Short Chain Fatty Acids*) yang berperan pada metabolisme glukosa hewan coba dalam meningkatkan produksi insulin secara signifikan sehingga berpotensi sebagai antidiabetes [15]. Selain memanfaatkan komponen probiotik, pangan fungsional juga diklasifikasikan berdasarkan komponen aktif yang ditambahkan atau terdapat secara alami seperti serat, flavonoid, mineral, vitamin, karotenoid, asam lemak dan oligosakarida [20].

Bahan nabati yang berpotensi untuk dikembangkan sebagai produk keju olahan adalah kacang kecipir (*Psophocarpus tetragonolobus*). Kecipir juga dikenal sebagai “soybean in the tropics” [21]. Kandungan protein dalam kecipir sebesar 29-37%, komposisi asam amino dalam kecipir identik

dengan kacang kedelai dengan jenis asam amino metionin dan sistein [22]. Kandungan protein dan lemak dalam kacang yang sebanding dengan kedelai belum banyak dimanfaatkan sebagai bahan dasar produk pangan fungsional [23]. Kandungan kacang kecipir yang tinggi protein dapat digumpalkan untuk membentuk *curd* oleh aktivitas *L. plantarum* B1765 yang memetabolisme karbohidrat menjadi asam-asam organik. Kecipir juga mengandung metabolit sekunder seperti flavonoid yang memiliki aktivitas antioksidan tinggi [22]. Pembuatan keju analog kacang kecipir dengan memanfaatkan *L. plantarum* B1765 probiotik tentunya akan dapat memberikan nilai tambah sebagai pangan fungsional antara lain menghasilkan bakteriosin, antihipertensi dan menurunkan kadar glukosa dalam darah.

Keju analog dari ekstrak nabati biasanya diolah menghasilkan keju jenis *Fresh/Soft Cheeses*, keju ini memiliki karakteristik bertekstur lunak, lembut, dan menyerupai pasta [24]. Pembuatan keju analog dari ekstrak nabati kacang kecipir dengan memanfaatkan BAL probiotik *L. plantarum* B1765 yang merupakan BAL lokal mampu menambah varietas baru dalam penyediaan pangan fungsional nabati. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi kultur starter pada mutu produk keju analog kacang kecipir (*Psophocarpus tetragonolobus*). Variabel konsentrasi BAL diperlukan untuk mendapatkan kondisi optimum yang mendekati titik isoelektrik sehingga menghasilkan produk keju yang memenuhi mutu fisik dan organoleptik. Oleh sebab itu diperlukan data meliputi mutu mutu mikrobiologi (total BAL), mutu kimia (total asam tertitrasi dan pH), mutu fisik (kekerasan dan daya lekat) dan mutu organoleptik.

2. Bahan dan Metode

2.1. Bahan

Kacang kecipir kering, aquademineral, NaHCO₃ (Nonik), MRS broth (Merck), CaCO₃ (PUDAK Scientific), agar serbuk *white plain* (Swallow), kultur starter *L. plantarum* B1765, NaCl (Merck), essence keju (Toffieco), garam, NaOH 1N (Merck), dan indikator phenolphthalein (Merck).

2.2. Preparasi kultur starter *L. plantarum* B1765

Isolat *L. plantarum* B1765 diambil sebanyak 1000µL kemudian diinokulasikan ke dalam 9 mL MRS broth dan diinkubasi pada 37°C selama 24 jam. Kultur yang tumbuh selanjutnya dipisahkan dengan cara *sentrifuge* selama 5 menit pada 3500 rpm. Selanjutnya supernatant didekantasi dan residu pellet disuspensi dalam 10mL larutan steril NaCl 0,85% dan di-*sentrifuge*. Pellet selanjutnya diresuspensi di dalam 10mL larutan NaCl 0,85% sehingga siap digunakan sebagai kultur starter.

2.3. Pembuatan ekstrak kacang kecipir

Kacang kecipir kering ±75 g disortir dan dicuci, kacang yang mengambang dibuang lalu ditiriskan. Kacang kecipir bersih direndam dalam larutan NaHCO₃ 0,5% selama 21-24 jam. Kacang kecipir yang telah direndam ditiriskan dan dipisahkan dari kulit arinya. Selanjutnya, kacang tersebut dihaluskan menggunakan *blender* dengan penambahan air 1:4 (b/v), kemudian diperas hingga menghasilkan ekstrak kacang kecipir.

2.4. Pembuatan keju pasta analog

Ekstrak kacang kecipir dipasteurisasi selama 30 menit lalu didinginkan hingga suhunya 37°C. Selanjutnya ditambahkan inokulum berkonsentrasi 5%, 10% dan 15% (v/v), ke dalam ekstrak kacang yang telah dingin. Ekstrak tersebut diinkubasi pada 37°C selama 24 jam. Setelah ekstrak kacang kecipir difermentasi, *curd* yang terbentuk disaring dan dikocok dengan *mixer* selama 30 menit. Setelah dikocok *curd* yang diperoleh diperam selama 24 jam pada suhu 2-4°C. Ketika proses pemeraman selesai *curd* ditambahkan dengan 1% garam (b/b)

kemudian dikocok ulang dengan *mixer* sehingga diperoleh keju analog dari kacang kecipir yang bertekstur pasta. Keju tersebut dikemas dalam wadah dan disimpan pada *refrigerator*.

2.5. Pengujian mutu Mikrobiologi

Uji total Bakteri Asam Laktat (BAL) dilakukan dengan metode *Total Plate Count* (TPC). Sampel keju analog kacang kecipir diambil 1 mL lalu diencerkan dengan larutan NaCl 0,85% pada nilai pengenceran 10^1 - 10^8 selanjutnya diambil 1 mL dan dilakukan *plating* pada media *MRS broth* agar yang ditambahkan CaCO_3 1%. Selanjutnya *plate* diinkubasi terbalik pada suhu 37°C selama 48 jam. Total BAL dihitung menggunakan metode TPC dengan menghitung koloni bakteri yang tumbuh ditandai dengan adanya zona lingkaran bening, total BAL dinyatakan dalam CFU/mL.

2.6. Pengujian mutu Kimia (pH dan TAT)

Besar pH ditentukan menggunakan pH meter yang telah distandarisasi dengan larutan *buffer* pH 6,86 dan 4,01. Total asam tertitiasi (TAT) pada keju analog kacang kecipir diukur dalam bentuk presentase asam laktat. Sebanyak 10 mL sampel keju diencerkan di dalam labu ukur 100 mL. Setelah diencerkan sampel dipipet sebanyak 20 mL lalu dimasukkan ke dalam erlenmeyer, dan ditambahkan indikator *phenolphthalein*, selanjutnya dititrasi dengan NaOH 1N hingga terjadi perubahan warna merah muda yang tetap.

2.7. Pengujian mutu Fisik dan Organoleptik

Uji mutu fisik pada keju analog dari kacang kecipir dilakukan menggunakan *texture analyzer* dengan metode *Teksture Profil Analyzer* (TPA), uji ini meliputi kekerasan dan daya lekat. Uji sensoris yang dilakukan meliputi uji hedonik atau tingkat kesukaan aroma, rasa dan warna. Pengujian ini menggunakan 30 panelis untuk memberikan kesan terhadap tingkat kesukaan aroma, rasa dan warna. Skala hedonik yang digunakan adalah skala numerik sebagai berikut:

1 = Sangat Tidak Suka 2 = Tidak Suka 3 = Suka 4 = Sangat Suka

2.8. Pengolahan Data

Data penelitian yang diperoleh selanjutnya diolah menggunakan program IBM Statistics SPSS 25. Data yang diperoleh dari pengujian total BAL, pH, TAT, kekerasan dan daya lekat diolah dengan uji *One Way ANOVA* dan dilanjutkan dengan uji *Post Hoc LSD (Least Significant Difference)*. Data organoleptik yang diperoleh diolah dengan uji *Kruskal-Wallis* dan dilanjutkan dengan uji *Post Hoc Mann-Whitney*.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

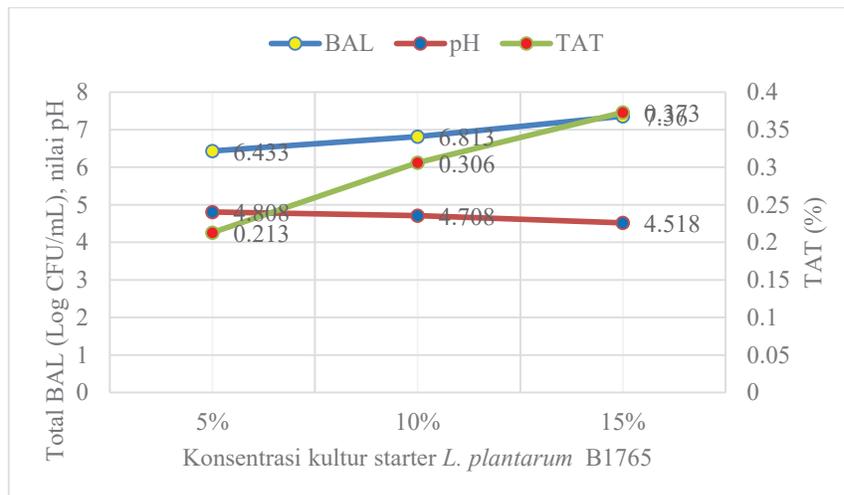
Data hasil pengujian mutu mikrobiologi (Total BAL), Kimia (pH, dan TAT), dan Fisik (Kekerasan dan Daya Lekat) ditunjukkan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Mutu Mikrobiologi, Kimia dan Fisik Keju Analog Kacang Kecipir (*Psophocorpus tetragonolobus*)

Konsentrasi Kultur Starter <i>L. plantarum</i> B1765	Rata-rata Total BAL (CFU/mL)	pH	TAT (%)	Kekerasan (gram)	Daya Lekat (mJ)
5%	2,770 x 10 ⁶ a	4,808 ^a	0,213 ^a	14,633 ^a	1,783 ^a
10%	6,813 x 10 ⁶ a	4,708 ^b	0,306 ^b	16,133 ^{a,b}	1,600 ^b
15%	7,360 x 10 ⁷ b	4,518 ^c	0,373 ^c	16,833 ^b	1,620 ^b

Keterangan: a, b, c dalam satu kolom menunjukkan perbedaan secara nyata pada taraf 5% dengan uji LSD (*Least Significant Difference*)

Hasil uji statistik menunjukkan bahwa data total (BAL), nilai pH, total asam tertitrasi (TAT), kekerasan dan daya lekat terdistribusi normal dan terbukti homogen sehingga memenuhi syarat untuk dilakukannya uji *One Way* ANOVA. Berdasarkan hasil uji *One Way* ANOVA diketahui bahwa konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1765 berpengaruh secara signifikan ($p < 0,05$) terhadap total BAL, pH, TAT, kekerasan dan daya lekat. Hasil uji *Post Hoc* LSD menunjukkan perbedaan secara signifikan antara perlakuan kultur starter konsentrasi 5% dengan 15% dan 10% dengan 15%, namun tidak berpengaruh secara signifikan antara perlakuan kultur starter konsentrasi 5% dengan 10%, terhadap total BAL keju analog kacang kecipir. Pada hasil uji *Post Hoc* LSD terhadap nilai pH dan TAT dapat dilihat bahwa terdapat perbedaan yang signifikan untuk setiap perlakuan konsentrasi kultur starter keju analog kacang kecipir. Selanjutnya hasil uji *Post Hoc* LSD terhadap parameter kekerasan menunjukkan adanya perbedaan secara signifikan antara perlakuan konsentrasi kultur starter 5% dengan 15%, namun tidak berpengaruh secara signifikan antara perlakuan konsentrasi kultur starter 5% dengan 10% dan 10% dengan 15% keju analog kacang kecipir. Pada parameter daya lekat keju analog kacang kecipir, hasil uji *Post Hoc* LSD menunjukkan bahwa adanya perbedaan secara signifikan antara perlakuan konsentrasi kultur starter 5% dengan 10% dan 5% dengan 15%, sedangkan antara perlakuan konsentrasi kultur starter 10% dengan 15% menunjukkan tidak adanya perbedaan yang signifikan. Hasil pengujian BAL, pH dan TAT terhadap keju analog dengan konsentrasi kultur starter 5%, 10% dan 15% ditunjukkan ada Gambar 1.



Gambar 1. Grafik Hubungan antara BAL, pH dan TAT

Gambar 1 menunjukkan bahwa bertambahnya konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1765 berbanding lurus dengan bertambahnya total bakteri asam laktat (BAL) dan total asam tertitrasi (TAT), sehingga semakin besar konsentrasi kultur starter yang ditambahkan pada keju analog kacang kecipir semakin tinggi juga total BAL dan total asam tertitrasi dalam keju. Selanjutnya diketahui bahwa bertambahnya konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1765 berbanding terbalik dengan nilai pH, sehingga dapat ditarik kesimpulan bahwa semakin besar konsentrasi kultur starter maka nilai pH akan semakin menurun, penurunan pH ini mengindikasikan bahwa keasaman keju analog kacang kecipir meningkat. Rata-rata total BAL minimum yang didapatkan dari penelitian ini sebesar $2,770 \times 10^6$ CFU/mL yaitu pada perlakuan konsentrasi kultur starter 5% keju analog kacang kecipir, serta maksimum sebesar $7,360 \times 10^7$ CFU/mL pada perlakuan konsentrasi kultur starter 15% keju analog kacang kecipir. Perolehan total BAL pada setiap perlakuan konsentrasi kultur starter keju analog kacang kecipir sudah memenuhi syarat untuk disebut sebagai produk probiotik karena memiliki nilai total BAL $\geq 10^6$ CFU/mL atau CFU/g bakteri asam laktat yang mampu hidup pada saat dikonsumsi oleh manusia sesuai dengan standart ISO 19344: 2015 [25].

Ekstrak kacang kecipir mengandung karbohidrat tinggi sehingga dapat menjadi media tumbuh yang baik bagi *L. plantarum* B1765, terbukti dengan total BAL keju analog kacang kecipir

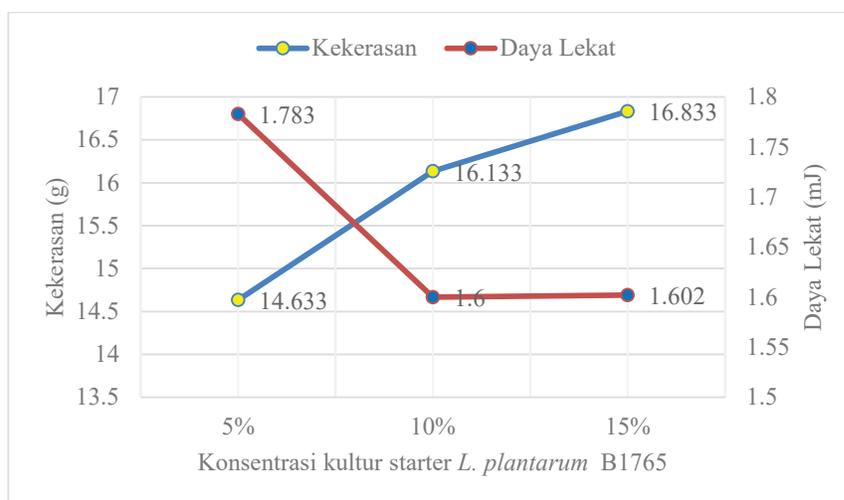
meningkat 1 log *cycle* dari perlakuan kultur starter 5% ke 15%. Kandungan karbohidrat dari kacang kecipir mencapai 41,71% [26]. Seiring dengan bertambahnya konsentrasi kultur starter, total BAL yang dihasilkan menjadi semakin meningkat, kecenderungan ini terjadi karena semakin banyak kultur starter yang hidup pada substrat sehingga semakin banyak karbohidrat yang diubah menjadi asam laktat [27]. Pada penelitian sebelumnya dijelaskan bahwa total BAL pada keju kedelai yang difermentasi dengan BAL yang diisolasi dari dadih total BAL mencapai $2,570 \times 10^6$ CFU/g pada konsentrasi kultur starter 15%, sehingga dapat disebut makanan probiotik [28]. Penelitian lain menyebutkan bahwa pembuatan keju nabati kedelai sinbiotik yang memanfaatkan *Lactobacillus acidophilus* KDLS 1.0738 sebanyak 5% menunjukkan total BAL sebesar $4,676 \times 10^8$ CFU/g, berdasarkan penelitian ini diketahui bahwa strain *Lactobacillus* memiliki potensi untuk di gunakan sebagai kultur starter keju nabati [9].

Asam laktat dan asam-asam organik lainnya sebagai hasil dari fermentasi mengakibatkan pH substrat menurun. Pada Gambar 1 ditunjukkan bahwa bertambahnya konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1756 dapat meningkatkan total BAL dan menurunkan nilai pH. Seiring dengan total BAL yang meningkat terjadi pula penurunan pH [10]. pH tertinggi terdapat pada perlakuan konsentrasi kultur starter 5% keju analog kacang kecipir senilai 4,808 dan pH terendah terdapat pada perlakuan konsentrasi kultur starter 15% keju analog kacang kecipir senilai 4,518. Nilai pH yang didapatkan dari setiap perlakuan pada keju analog kacang kecipir sesuai dengan standar SNI untuk produk makanan keju olahan yakni berada pada rentang antara 4,1 sampai 5,3 [29]. pH pada penelitian ini tidak memiliki perbedaan yang signifikan dengan pH hasil penelitian terdahulu yang menunjukkan bahwa nilai pH berkisar antara 4,17 sampai 4,52 untuk keju kedelai sinbiotik yang di fermentasi dengan *L. acidophilus* KLDS 1.0738 dengan waktu pemeraman selama 28 hari [9]. Selain itu, pada penelitian [28] dapat ditarik kesimpulan bahwa dalam 12 jam BAL yang diisolasi dari dadih berhasil menurunkan pH keju kedelai nabati hingga 4,5 dimana merupakan titik isoelektrik dari ekstrak kacang kedelai. Penurunan pH disebabkan oleh peningkatan aktivitas *L. plantarum* B1765 yang terus menerus menghidrolisis karbohidrat menjadi asam-asam organik, sehingga mencapai pH isoelektrik protein ekstrak kacang kecipir. Kacang kecipir mengandung protein tinggi yakni sekitar 29,65% [26], protein tersebut sebagian besar adalah albumin, globulin dan glutein. pH isoelektrik pada kacang kecipir dalam mengendapkan albumin adalah 4, globulin adalah 3,8 dan glutein 5,0. Ketika pH substrat mencapai pH isoelektrik maka terjadi penggumpalan protein pada ekstrak kacang kecipir [30]. Penggumpalan protein yang terjadi pada penelitian ini dinilai masih belum maksimal karena BAL hanya mampu menurunkan pH ekstrak kacang kecipir pada rentang 4,808 hingga 4,518, namun demikian *L. plantarum* B1765 mampu menurunkan pH substrat hingga pada rentang pH isoelektrik dan protein tetap dapat menggumpal menghasilkan *curd*. Penurunan pH kemungkinan dapat dimaksimalkan dengan tambahan waktu fermentasi, sedangkan pada penelitian ini penambahan konsentrasi kultur starter hanya mampu menambahkan pertumbuhan BAL sampai 1 log *cycle*. Selama proses fermentasi asam laktat akan diurai menjadi ion H^+ dan ion $CH_3CHOHCOO^-$, sehingga semakin tinggi total bakteri asam laktat semakin banyak pula ion H^+ yang dilepaskan. Pelepasan ion H^+ tersebut mengakibatkan pH substrat akan menurun hingga mencapai titik isoelektrik [31].

Seiring dengan total BAL yang meningkat terjadi pula peningkatan terhadap total asam tertitrasi (TAT). Hubungan antara total BAL dan TAT pada keju kacang kecipir ditunjukkan pada Gambar 1. Semakin besar konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1765 pada keju analog kacang kecipir semakin besar pula nilai TAT. Nilai TAT yang tertinggi ditunjukkan pada perlakuan konsentrasi kultur starter 15% keju analog kacang kecipir senilai 0,373%, selain itu nilai TAT yang terendah terdapat pada perlakuan konsentrasi kultur starter 5% keju analog kacang kecipir senilai 0,213%. Penelitian yang telah dilakukan sebelumnya menunjukkan nilai TAT sebesar 0,13% untuk keju dengan bahan dasar 60% ekstrak kacang kedelai, 0,09% untuk keju dengan bahan dasar 100% ekstrak kacang kedelai dan 0,12% untuk keju dengan bahan dasar ekstrak kacang mete yang difermentasi menggunakan *Lactobacillus bulgaricus* [8]. Data lain mengenai pembuatan keju analog dari ekstrak kacang kedelai dengan memanfaatkan *L. acidophilus* KLDS 1.0738 menunjukkan nilai TAT pada

rentang 0,5% sampai 0,7% dengan proses pemeraman selama 28 hari [9]. Peningkatan aktivitas BAL menyebabkan terjadinya peningkatan total asam tertitrasi, hal ini disebabkan oleh semakin banyak karbohidrat yang diuraikan seiring oleh kultur starter yang digunakan selama proses fermentasi [11]. Berdasarkan penelitian yang sudah dilakukan sebelumnya dilaporkan bahwa *L. plantarum* merupakan strain terbaik untuk meningkatkan total asam tertitrasi untuk produk keju pasta [32]. Strain *L. plantarum* WCFS1 menunjukkan kemampuan tumbuh yang baik pada substrat kacang-kacangan seperti kacang kedelai dan kacang hijau [33]. Selain itu, penelitian [34] menunjukkan bahwa *L. plantarum* B1765 mampu mendegradasi 95% karbohidrat menjadi asam laktat dan asam-asam organik lainnya. Oleh karenanya penambahan konsentrasi kultur starter akan memperbesar kesempatan karbohidrat untuk dipecah sehingga menghasilkan asam laktat yang meningkatkan nilai TAT.

Selain berpengaruh terhadap mutu mikrobiologi dan kimia, perlakuan konsentrasi kultur starter pada keju analog kacang kecipir berpengaruh juga terhadap mutu fisik yaitu kekerasan dan daya lekat. Hubungan antara kekerasan dan daya lekat dapat dilihat dalam Gambar 2.



Gambar 2. Grafik Hubungan Kekerasan dan Daya Lekat

Gambar 2 menunjukkan bahwa seiring dengan konsentrasi kultur starter yang semakin besar, kekerasan produk juga semakin meningkat. Kekerasan tertinggi terdapat pada perlakuan kultur starter 15% keju analog kacang kecipir dengan nilai kekerasan 16,833gram, sedangkan nilai kekerasan terendah adalah 14,633gram yaitu pada perlakuan kultur starter 5% keju analog kacang kecipir. Kekerasan atau *hardness* digunakan untuk mendeskripsikan ketidakhulusan dari produk. Kekerasan adalah nilai maksimum dari gigitan pertama atau gaya tekan pertama dari suatu produk pangan [35]. Kekerasan dapat meningkat karena polisakarida ekstraseluler atau bahan bioaktif yang dihasilkan dari proses fermentasi meningkatkan viskositas pada produk akhir. [9]. Berdasarkan uraian yang dibahas sebelumnya diketahui bahwa ketika konsentrasi kultur starter bertambah akan menyebabkan pH substat menurun sehingga memungkinkan semakin banyaknya protein yang digumpalkan. Banyaknya protein yang digumpalkan akan meningkatkan viskositas *curd* yang dihasilkan setelah proses fermentasi selesai [36]. Hal tersebut didukung oleh penelitian sebelumnya yang menyebutkan bahwa kekerasan *curd* yang dihasilkan setelah proses fermentasi pada ekstrak kacang kedelai bertambah seiring dengan meningkatnya konsentrasi kultur starter yang digunakan. Proses fermentasi tersebut memanfaatkan kultur starter *L. plantarum* JMC-1 [37]. Perbedaan viskositas pada setiap perlakuan konsentrasi kultur starter terhadap keju analog kacang kecipir dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Keju Analog Kacang Kecipir (*Psophocorpus tetragonolobus*)

Berbeda dengan kekerasan, daya lekat semakin menurun seiring dengan bertambahnya konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1765. Daya lekat terendah terdapat pada perlakuan kultur starter 15% keju analog kacang kecipir senilai 1,602mJ, sedangkan nilai daya lekat tertinggi terdapat pada perlakuan kultur starter 5% keju analog kacang kecipir senilai 1,783mJ. Daya lekat atau *cohesiveness* adalah area tekan dari kompresi kedua hingga kompresi pertama. Daya lekat merupakan tingkatan bahan saat dapat dihancurkan oleh gerakan mekanis. Daya lekat berbanding terbalik dengan kekerasan [35]. Daya lekat berhubungan erat dengan kandungan minyak [38]. Berdasarkan uraian sebelumnya, seiring dengan bertambahnya konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1765 pada proses fermentasi, diduga semakin besar juga kesempatan kandungan minyak dalam substrat yang diubah menjadi asam lemak bebas, hal ini menyebabkan turunnya daya lekat keju analog kacang kecipir. Hal ini didukung oleh penelitian mengenai pembuatan *spread-cheese* analog dengan memanfaatkan protein dan lemak kacang kedelai yang menunjukkan bahwa semakin tinggi nilai kekerasan yang diperoleh semakin rendah nilai daya lekat yang diperoleh [30].

Setelah dilakukan analisis terhadap profil tekstur meliputi kekerasan dan daya lekat untuk melihat pengaruh konsentrasi kultur starter terhadap mutu fisik dari keju analog kacang kecipir, sebagai produk pangan perlu dilakukannya uji organoleptik. Hasil uji organoleptik keju analog biji kecipir ditunjukkan pada Tabel 2.

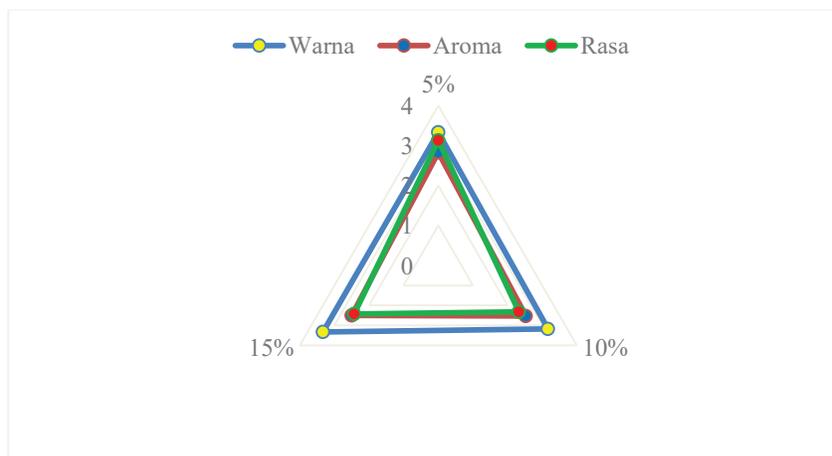
Tabel 2. Hasil Uji Organoleptik Keju Analog Kacang Kecipir (*Psophocorpus tetragonolobus*)

Parameter	Nilai Mean Uji Organoleptik Sampel		
	5%	10%	15%
Warna	3,33 ± 0,606 ^a	3,17 ± 0,461 ^a	3,33 ± 0,606 ^a
Aroma	2,83 ± 0,592 ^a	2,53 ± 0,571 ^a	2,50 ± 0,572 ^a
Rasa	3,13 ± 0,819 ^a	2,33 ± 0,711 ^b	2,43 ± 0,774 ^b

Keterangan: a dan b dalam satu baris menunjukkan perbedaan secara nyata pada taraf 5% dengan uji *Post Hoc Mann-Whitney*

Berdasarkan hasil uji statistik non-parametrik *Kruskal-Wallis* dapat diketahui bahwa konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1765 tidak berpengaruh secara signifikan terhadap parameter warna dan aroma, namun berpengaruh secara signifikan pada parameter rasa. Nilai rata-rata uji organoleptik pada sampel untuk parameter warna lebih besar dari 3 (suka). Secara umum warna pada ekstrak nabati erat kaitannya dengan reaksi *Maillard* [39]. Reaksi tersebut adalah reaksi dimana kondensasi karbonil dan amino membentuk senyawa melanoidin yang menyebabkan perubahan warna substrat menjadi coklat. Salah satu hal yang mempengaruhi reaksi *Maillard* secara langsung adalah suhu tinggi ($\geq 90^{\circ}\text{C}$) [40]. Proses pemanasan pada penelitian ini dilakukan hingga suhu $\leq 80^{\circ}\text{C}$ selama proses pasteurisasi, sehingga reaksi *Maillard* masih belum terjadi. Warna dari ekstrak kacang kecipir yang digunakan untuk produksi keju berwarna putih kekuningan, sehingga keju yang dihasilkan juga berwarna putih kekuningan. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa hal utama yang mempengaruhi warna produk keju hasil fermentasi dengan memanfaatkan BAL adalah warna asli dari ekstrak kacang-kacangan terkait [38]. Selanjutnya, nilai rata-rata parameter aroma lebih besar atau sama dengan 2,5 (tidak suka-suka). Semakin banyak kultur starter yang digunakan dalam penelitian ini semakin kecil juga skor kesukaan parameter aroma keju analog kacang kecipir. BAL yang digunakan selama proses fermentasi mampu menghidrolisis protein dan lemak dari ekstrak kacang kecipir. Protein akan dihidrolisis menjadi biopeptida dan lemak

dihidrolisis menjadi asetaldehid. Asetaldehid adalah senyawa yang membuat aroma keju analog kacang kecipir menjadi semakin tajam [28]. Hasil yang sama diperoleh dari penelitian [41], yang menyatakan bahwa keju nabati kedelai yang difermentasi dengan *L. bulgaricus* memiliki profil aroma yang tajam dan kurang disukai. Sesuai dengan hasil yang diperoleh dari uji *Kruskal-Wallis*, selanjutnya dilakukan uji *Post Hoc Mann-Whitney* terhadap parameter rasa dari setiap perlakuan konsentrasi kultur starter keju analog kacang kecipir. Uji *Post Hoc Mann-Whitney* bertujuan untuk menginterpretasi perlakuan konsentrasi kultur starter mana yang menghasilkan keju analog kacang kecipir yang paling disukai oleh panelis. Hasil interpretasi data tersebut digambarkan sesuai pada Gambar 4.



Gambar 4. Uji Hedonik terhadap Warna, Aroma, dan Rasa Keju Analog Kacang Kecipir

Pada Gambar 4 dapat dilihat bahwa keju dengan tingkat kesukaan tertinggi adalah keju dengan konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1765 sebesar 5%. Semakin besar konsentrasi kultur starter pada keju analog kacang kecipir maka cita rasa keju akan semakin pahit. Hal ini disebabkan oleh senyawa pahit yang terdapat pada kacang kecipir. Diketahui kacang kecipir (*Psophocarpus tetragonolobus*) banyak mengandung asam amino essensial seperti valin dan leusin [22]. Jenis asam amino valin dan leusin tersebut merupakan *bitter compound* yang mempengaruhi rasa pahit pada produk keju analog kacang kecipir [42]. Rasa pahit tersebut disebabkan oleh semakin banyaknya kultur starter yang ditambahkan sehingga asam amino yang terhidrolisis menjadi biopeptida semakin meningkat. Biopeptida seperti valin dan leusin juga akan ikut terhidrolisis dalam jumlah yang semakin besar sehingga akan menghasilkan rasa yang semakin pahit [28].

Hasil interpretasi data organoleptik menunjukkan keju analog kacang kecipir dengan konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1765 5% adalah konsentrasi terbaik yang disukai berdasarkan parameter warna, aroma, dan rasa. Selain dari penilaian organoleptik, konsentrasi terbaik kultur starter pada keju analog kacang kacang kecipir dapat ditinjau dari mutu mikrobiologi, kimia dan fisiknya. Keju analog kacang kecipir dengan konsentrasi kultur starter 5% memiliki total BAL $2,770 \times 10^6$ CFU/mL hasil tersebut memenuhi standar makanan olahan probiotik berdasarkan ISO 19344: 2015 [25]. Berdasarkan mutu kimia dan fisik, keju analog kacang kecipir dengan konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1765 5% memiliki nilai pH yang berada pada rentang 4,1-5,3 sehingga memenuhi syarat SNI [34]. Nilai TAT, kekerasan dan daya lekat juga telah sesuai dengan penelitian pengembangan keju vegan sebelumnya. Konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1765 5% pada proses pembuatan keju analog kacang kecipir juga dapat menghemat biaya produksi namun tidak mengurangi manfaatnya sebagai makanan probiotik berdasarkan mutu mikrobiologi, kimia, dan fisik.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan disimpulkan bahwa bertambahnya konsentrasi kultur starter *L. plantarum* B1765 selama proses fermentasi berpengaruh pada mutu mikrobiologi (total BAL), kimia (pH dan TAT), fisik (kekerasan dan daya lekat), dan organoleptik (rasa), tetapi tidak berpengaruh pada warna dan aroma pada keju analog kacang kecipir (*Psophocorpus tetragonolobus*). Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi kultur starter terbaik untuk keju analog kacang kecipir yaitu sebesar 5% dengan total BAL sebesar $2,770 \times 10^6$ CFU/mL, pH senilai 4,808, total asam tertitrasi (TAT) sebesar 0,213%, kekerasan senilai 14,633gram dan daya lekat senilai 1, 783mJ. Tingkat kesukaan terhadap warna, aroma, dan rasa berturut-turut sebesar 3,33; 2,83; dan 3,13.

Daftar Pustaka

- [1] Badan Statistik Nasional, "Impor Komoditi Pertanian Berdasarkan Negara Asal Subsektor : Peternakan (Segar, Olah, Hidup)," *Kementrian Pertanian*, 2020. <http://database.pertanian.go.id/eksim2012/hasilimpornegaraasal.php> (accessed Sep. 23, 2021).
- [2] F. Wang, N. Liu, K. Li, T. Ma, F. Ren, and J. Luo, "Effects of Enzyme-Modified Soybean Beverage on the Composition, Yield, Functionality and Microstructure of Cheddar Cheese-Like Products," *LWT*, vol. 116, p. 108498, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.lwt.2019.108498.
- [3] P. F. Fox, T. P. Guinee, T. M. Cogan, and P. L. H. McSweeney, *Fundamentals of Cheese Science*. Boston, MA: Springer US, 2017. doi: 10.1007/978-1-4899-7681-9.
- [4] I. S. I and A. O., "Production of Soy Cheese from Vegetable Protein Using Different Coagulants," *Journal of Nutrition and Health Sciences*, vol. 5, no. 1, p. 5, 2018.
- [5] P. J. Huth and K. M. Park, "Influence of Dairy Product and Milk Fat Consumption on Cardiovascular Disease Risk: A Review of the Evidence," *Advances in Nutrition*, vol. 3, no. 3, pp. 266–285, May 2012, doi: 10.3945/an.112.002030.
- [6] Kementrian Kesehatan, "Data Komposisi Pangan Indonesia - Susu sapi, segar," 2018. <https://www.panganku.org/id-ID/view> (accessed Sep. 23, 2021).
- [7] T. P. Guinee, "Chapter 46 - Pasteurized Processed and Imitation Cheese Products," in *Cheese (Fourth Edition)*, P. L. H. McSweeney, P. F. Fox, P. D. Cotter, and D. W. Everett, Eds. San Diego: Academic Press, 2017, pp. 1133–1184. doi: 10.1016/B978-0-12-417012-4.00046-6.
- [8] A. T. Oyeyinka, J. O. Odukoya, and Y. S. Adebayo, "Nutritional Composition and Consumer Acceptability of Cheese Analog from Soy and Cashew Nut Milk," *J Food Process Preserv*, vol. 43, no. 12, Dec. 2019, doi: 10.1111/jfpp.14285.
- [9] X. Zhang *et al.*, "The Effects of Inulin Combined with Galacto-Oligosaccharide on the Various Properties of Synbiotic Soy Cheese Containing *Lactobacillus acidophilus* KLDS 1.0738," *QAS*, vol. 12, no. 3, pp. 46–54, Jul. 2020, doi: 10.15586/QAS2019.740.
- [10] M. Othman, A. B. Ariff, L. Rios-Solis, and M. Halim, "Extractive Fermentation of Lactic Acid in Lactic Acid Bacteria Cultivation: A Review," *Front. Microbiol.*, vol. 8, p. 2285, Nov. 2017, doi: 10.3389/fmicb.2017.02285.
- [11] R. K. C. Jeewanthi and H.-D. Paik, "Modifications of Nutritional, Structural, and Sensory Characteristics of Non-Dairy Soy Cheese Analogs to Improve their Quality Attributes," *J Food Sci Technol*, vol. 55, no. 11, pp. 4384–4394, Nov. 2018, doi: 10.1007/s13197-018-3408-3.
- [12] E. M. A. El-Wahed and M. F. R. Hassanien, "Chemical, Rheological and Sensory Characteristics of Processed Cheese Spread Analogues," p. 15, 2019.
- [13] W. K. K. Y. Sujadmiko, "Uji Potensi Probiotik Strain *Lactobacillus plantarum* B1765 secara In Vitro," Universitas Negeri Surabaya, Surabaya, 13. Accessed: Sep. 23, 2021. [Online]. Available: <https://digilib.unesa.ac.id/lists/fakultas/Matematika%20dan%20Ilmu%20Pengetahuan%20Alam>

- [14] W. K. K. Y. Sujadmiko and P. R. Wikandari, "Resistensi Antibiotik Amoksisilin pada Strain *Lactobacillus plantarum* B1765 sebagai Kandidat Kultur Probiotik," vol. 6, no. 1, p. 5, 2017.
- [15] N. K. Puspitasari and P. R. Wikandari, "Potensi *Lactobacillus plantarum* B1765 sebagai Penghasil SCFA dalam Proses Fermentasi Pikel Umbi Yakon (*Smallanthus sonchifolius*)," presented at the Seminar Nasional Kimia dan Pembelajarannya, Jurusan Kimia FMIPA UNESA, Sep. 2016.
- [16] J. A. Mora-Villalobos *et al.*, "Multi-Product Lactic Acid Bacteria Fermentations: A Review," *Fermentation*, vol. 6, no. 1, p. 23, Feb. 2020, doi: 10.3390/fermentation6010023.
- [17] A. Hasan and P. R. Wikandari, "Determination of Optimum Bacteriocin Production Time From," vol. 7, no. 1, p. 6, 2018.
- [18] D. Prima Retno Wikandari, "Potensi Bakteri Asam Laktat Indigenous sebagai Penghasil *Angiotensin I Converting Enzyme* Inhibitor pada Fermentasi Bekasam," Universitas Gadjah Mada, 2011. Accessed: Sep. 23, 2021. [Online]. Available: http://etd.repository.ugm.ac.id/home/detail_pencarian/53183
- [19] P. R. Wikandari and L. Yuanita, "Potensi Bekasam yang Difermentasi dengan *Lactobacillus plantarum* B1765 dalam Menurunkan Tekanan Darah Tikus Hipertensi.," p. 5, 2014.
- [20] T. J. Ashaolu, "Immune Boosting Functional Foods and Their Mechanisms: A Critical Evaluation of Probiotics and Prebiotics," *Biomedicine & Pharmacotherapy*, vol. 130, p. 110625, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.biopha.2020.110625.
- [21] Q. N. Wong, F. Massawe, K. Mayes, M. Blythe, and S. Mayes, "Molecular Genetic Tools to Support Genetic Improvement of Winged Bean (*Psophocarpus tetragonolobus*) for Food and Nutrition Security," *Acta Hort.*, no. 1110, pp. 1–6, Feb. 2016, doi: 10.17660/ActaHortic.2016.1110.1.
- [22] C. S. Mohanty, V. Singh, and M. A. Chapman, "Winged Bean: An Underutilized Tropical Legume on the Path of Improvement, to Help Mitigate Food and Nutrition Security," *Scientia Horticulturae*, vol. 260, p. 108789, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.scienta.2019.108789.
- [23] O. B. Ojuederie, N. A. Nkang, K. A. Odesola, and D. O. Igwe, "Genetic Diversity Assessment of Winged Bean (*Psophocarpus tetragonolobus*) Accessions Revealed by Inter-Simple Sequence Repeat (ISSR) markers," p. 7.
- [24] B. Ozer and G. Akdemir-Evrendilek, *Dairy Microbiology and Biochemistry*. London: CRC Press, 2015.
- [25] International Organization for Standardization, "ISO 19344," 2015. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:19344:ed-1:v1:en> (accessed Sep. 29, 2021).
- [26] A. Cheng, M. N. Raai, N. A. M. Zain, F. Massawe, A. Singh, and W. A. A. Q. I. Wan-Mohtar, "In Search of Alternative Proteins: Unlocking the Potential of Underutilized Tropical Legumes," *Food Sec.*, vol. 11, no. 6, pp. 1205–1215, Dec. 2019, doi: 10.1007/s12571-019-00977-0.
- [27] A. Reale, T. Di Renzo, and R. Coppola, "Factors Affecting Viability of Selected Probiotics during Cheese-Making of Pasta Filata Dairy Products Obtained by Direct-to-Vat Inoculation System," *LWT*, vol. 116, p. 108476, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.lwt.2019.108476.
- [28] K. Syamsu, K. Elshahida, and Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB, "Pembuatan Keju Nabati dari Kedelai Menggunakan Bakteri Asam Laktat Yang Diisolasi dari Dadih," *j.tek.ind.pert*, vol. 28, no. 2, pp. 154–161, Aug. 2018, doi: 10.24961/j.tek.ind.pert.2018.28.2.154.
- [29] Badan Standarisasi Nasional, *SNI 2980 : 2018-Keju Olahan*, vol. ICS 67.100.30. 2018.
- [30] M. U. Makeri, S. A. Mohamed, R. Karim, Y. Ramakrishnan, and K. Muhammad, "Fractionation, Physicochemical, and Structural Characterization of Winged Bean Seed Protein Fractions with Reference to Soybean," *International Journal of Food Properties*, pp. 1–17, Dec. 2017, doi: 10.1080/10942912.2017.1369101.
- [31] S. Bhavaniramy, R. Vanajothi, S. Vishnupriya, and D. Baskaran, "Study of Plant Microbial Interaction in Formation of Cheese Production: A Vegan's Delight," in *Soil Microenvironment for Bioremediation and Polymer Production*, 1st ed., N. Jamil, P. Kumar, and R. Batool, Eds. Wiley, 2019, pp. 55–74. doi: 10.1002/9781119592129.ch4.
- [32] L. L. Alves *et al.*, "Cream Cheese as A Symbiotic Food Carrier Using *Bifidobacterium animalis* Bb-12 and *Lactobacillus acidophilus* La-5 and Inulin," *Int J Dairy Technol*, vol. 66, no. 1, pp. 63–69, Feb. 2013, doi: 10.1111/j.1471-0307.2012.00880.x.

- [33] R.-Y. Gan, N. P. Shah, M.-F. Wang, W.-Y. Lui, and H. Corke, “*Lactobacillus plantarum* WCFS1 Fermentation Differentially Affects Antioxidant Capacity and Polyphenol Content in Mung bean (*Vigna radiata*) and Soya Bean (*Glycine max*) Milks: Antioxidant Polyphenols in Fermented Bean Milks,” *Journal of Food Processing and Preservation*, vol. 41, no. 1, p. e12944, Feb. 2017, doi: 10.1111/jfpp.12944.
- [34] A. Zummah and P. R. Wikandari, “Pengaruh Waktu Fermentasi dan Penambahan Kultur Starter Bakteri Asam Laktat *Lactobacillus plantarum* B1765 terhadap Mutu Bekasam Ikan Bandeng,” *UNESA Journal Of Chemistry*, vol. 2, no. 3, Sep. 2013.
- [35] Universitas Sumatera Utara, J. A. Iswara, E. Julianti, Universitas Sumatera Utara, M. Nurminah, and Universitas Sumatera Utara, “Karakteristik Tekstur Roti Manis dari Tepung, Pati, Serat dan Pigmen Antosianin Ubi Jalar Ungu,” *JPA*, vol. 7, no. 4, pp. 12–21, Feb. 2020, doi: 10.21776/ub.jpa.2019.007.04.2.
- [36] A. Medved’ová, M. Koňuchová, K. Kvočiková, I. Hatalová, and L. Valík, “Effect of Lactic Acid Bacteria Addition on the Microbiological Safety of Pasta-Filata Types of Cheeses,” *Front. Microbiol.*, vol. 11, p. 612528, Dec. 2020, doi: 10.3389/fmicb.2020.612528.
- [37] C. Li, X. Rui, Y. Zhang, F. Cai, X. Chen, and M. Jiang, “Production of Tofu by Lactic Acid Bacteria Isolated from Naturally Fermented Soy Whey and Evaluation of Its Quality,” *LWT - Food Science and Technology*, vol. 82, pp. 227–234, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.lwt.2017.04.054.
- [38] F. Ferawati, M. Hefni, K. Östbring, and C. Witthöft, “The Application of Pulse Flours in the Development of Plant-Based Cheese Analogues: Proximate Composition, Color, and Texture Properties,” *Foods*, vol. 10, no. 9, p. 2208, Sep. 2021, doi: 10.3390/foods10092208.
- [39] S. Caballero and G. Davidov-Pardo, “Comparison of Legume and Dairy Proteins for the impact of Maillard Conjugation on Nanoemulsion Formation, Stability, and Lutein Color Retention,” *Food Chemistry*, vol. 338, p. 128083, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.128083.
- [40] M. Starowicz and H. Zieliński, “How Maillard Reaction Influences Sensorial Properties (Color, Flavor and Texture) of Food Products?,” *Food Reviews International*, vol. 35, no. 8, pp. 707–725, Nov. 2019, doi: 10.1080/87559129.2019.1600538.
- [41] A. A. Anggraini and T. Ardyati, “Pengaruh Kombinasi Starter Bakteri Asam Laktat (BAL) pada Pembuatan Keju Kedelai (*Soy Cheese*),” *Jurnal Biotropika*, vol. 5, no. 3, 2017.
- [42] S. A. O. Adeyeye, O. T. Bolaji, T. A. Abegunde, H. K. Tihamiyu, A. O. Adebayo-Oyetero, and F. Idowu-Adebayo, “Effect of Natural Fermentation on Nutritional Composition and Anti-Nutrients in Soy-Wara (A Nigerian Fried Soy-Cheese),” *Food Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 152–160, Sep. 2019, doi: 10.26656/fr.2017.4(1).187.

Artikel Review : Pemanfaatan Katalis CaO Untuk Pembuatan Biodiesel Menggunakan Metode Transesterifikasi dari *Non Edible Oil*

Article Review: Utilization of CaO Catalyst to Produce Biodiesel by Transesterification Method from Non-Edible Oil

Nita Sutanto and Samik Samik*

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Negeri Surabaya

*The Corresponding Author: email: samik@unesa.ac.id

Abstrak. Studi literatur dilakukan dengan menggunakan metode mereview artikel mengenai pemanfaatan katalis CaO untuk pembuatan biodiesel menggunakan metode transesterifikasi dari *non edible oil*. Umumnya biodiesel diproduksi menggunakan metode transesterifikasi. Namun, dalam metode transesterifikasi diperlukan penambahan katalis agar menghasilkan produk yang lebih banyak. CaO merupakan katalis yang telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi. Nilai % hasil biodiesel dibandingkan dari beberapa jenis bahan baku biodiesel yang direaksikan dengan katalis CaO menggunakan metode transesterifikasi. Jenis bahan baku biodiesel yang digunakan yaitu berasal dari minyak biji buta-butua, castor, nyamplung, pangi, jarak, dan kapuk. Katalis CaO dari cangkang kerang darah dan cangkang telur menghasilkan % hasil biodiesel tertinggi pada transesterifikasi dari minyak biji kapuk dan pangi secara berturut-turut sebesar 98,54% dan 97,98%. Berdasarkan hasil studi literatur, dapat diketahui bahwa metode transesterifikasi menggunakan katalis CaO menghasilkan nilai % hasil biodiesel yang baik sehingga katalis CaO direkomendasikan sebagai katalis biodiesel minyak yang tidak dapat dikonsumsi. Adapun faktor-faktor yang memengaruhi reaksi transesterifikasi dan nilai % hasil biodiesel yaitu suhu reaksi, rasio molar minyak:alkohol, waktu reaksi, konsentrasi katalis, kadar air dan asam lemak bebas, serta kecepatan pengadukan.

Kata kunci: Biodiesel, katalis CaO, *non edible oil*, transesterifikasi.

Abstract. The literature study was conducted using method of reviewing articles on the utilization of CaO catalysts to produce biodiesel using transesterification method from non-edible oil. Generally, biodiesel is produced using the transesterification method. However, in the transesterification method, it is necessary to add a catalyst to produce more products. CaO is a catalyst that has been widely used in various applications. % value of biodiesel yield compared from several types of biodiesel feedstock that are reacted with a CaO catalyst using the transesterification method. CaO catalyst from blood collar shell and egg shell produced 98.54% and 97.98% biodiesel yield on transesterification of kapok and pangi seed oils, respectively. Based on the results of a literature study, it can be seen that the transesterification method using a CaO catalyst produces a good % value of biodiesel yield so CaO catalyst is recommended as a catalyst for biodiesel that cannot be consumed. The factors that affect the transesterification reaction and the value of % biodiesel yield are reaction temperature, oil: alcohol molar ratio, reaction time, catalyst concentration, water content and Free Fatty Acid, and stirring speed.

Keywords: Biodiesel, CaO catalyst, non edible oil, transesterification.

1. Pendahuluan

Akhir-akhir ini cadangan BBM mengalami penurunan. Hal ini dibuktikan dengan banyaknya jumlah kendaraan bermotor di Indonesia yang mencapai 126 juta unit [1]. Hal ini akan berdampak langsung terhadap konsumsi BBM yang tiap tahunnya akan meningkat sehingga jumlah cadangan

minyak bumi yang tersedia lama kelamaan akan habis. Berdasarkan data BPH MIGAS tahun 2018, konsumsi BBM sepanjang tahun 2018 mencapai 75 juta kilo liter [2].

Seiring dengan meningkatnya CO₂ dan polutan lainnya di atmosfer menyebabkan diperlukannya pengembangan bahan bakar alternatif. Salah satu contoh energi alternatif yang berpotensi sebagai bahan bakar alternatif yaitu biodiesel [3]. Biodiesel dapat diproduksi menggunakan bahan baku yang berasal dari *non edible oil*.

Non edible oil merupakan minyak yang diproduksi dari bahan baku yang tidak dapat dikonsumsi. *Non edible oil* mempunyai energi tinggi dan jumlahnya yang melimpah sebagai sumber terbarukan. Akan tetapi, *non edible oil* sebagai bahan bakar minyak tidak dapat digunakan secara langsung dikarenakan memiliki viskositas yang cukup tinggi. Oleh karena itu, untuk mengurangi tingginya viskositas pada minyak digunakan metode transesterifikasi [4].

Transesterifikasi merupakan metode terbaik dalam pembuatan biodiesel dengan mereaksikan antara trigliserida dengan alkohol (metanol) menggunakan katalis menghasilkan biodiesel dan gliserol [5]. Namun, dalam metode transesterifikasi diperlukan penambahan katalis agar memperbesar jumlah produk yang dihasilkan.

Dalam pembuatan biodiesel lebih baik jika menggunakan katalis heterogen dikarenakan lebih ramah lingkungan dibandingkan katalis homogen. Katalis homogen mempunyai fasa yang sama dengan reaktan dan produk sehingga lebih susah dipisahkan dari hasil reaksi sehingga menyebabkan lingkungan menjadi tercemar meskipun memiliki aktivitas katalisator yang tinggi [6]. Dalam pembuatan biodiesel lebih baik menggunakan katalis heterogen yang dapat didapatkan dari pemanfaatan limbah cangkang kepiting [7], cangkang kerang darah [8], cangkang siput gonggong [9], cangkang telur [10] yang mengandung CaCO₃ yang dapat dimanfaatkan sebagai katalis CaO. Oleh karena itu, akan dilakukan studi literatur terhadap pemanfaatan katalis CaO untuk pembuatan biodiesel dari *non edible oil* menggunakan metode transesterifikasi.

1.1 Biodiesel

Biodiesel merupakan campuran monoalkil ester rantai panjang asam lemak yang digunakan sebagai bahan bakar alternatif pengganti solar [11]. Biodiesel dapat dibuat dari *edible oil*, *non edible oil* serta minyak jelantah. Keunggulan yang dimiliki biodiesel yaitu ramah lingkungan karena emisi pembakarannya dapat diserap oleh tumbuhan, tidak mengandung SO_x [12], tidak menghasilkan toksik, memiliki titik nyala dan angka setana yang tinggi [13] serta proses pembentukannya yang sederhana dan lebih cepat jika dibandingkan dengan pembuatan metana dan etanol [14]. Biodiesel juga memiliki kelemahan yaitu memiliki nilai kalori yang lebih rendah, volatilitas rendah, tidak bisa digunakan pada suasana yang sangat dingin, karakteristik semprotan yang buruk dan viskositas yang tinggi [15] sehingga diperlukan metode transesterifikasi untuk menurunkan viskositasnya.

1.2. Non Edible Oil (Minyak yang Tidak Dapat Dikonsumsi)

Menurut laporan EASAC 2012, biodiesel biasanya diklasifikasikan sebagai generasi pertama, kedua dan ketiga yang terutama didasarkan pada asal usul minyak yang digunakan untuk produksi biodiesel [16]. Biodiesel generasi pertama merupakan biodiesel yang diproduksi dari bahan baku minyak yang dapat dikonsumsi (*edible oil*). Contohnya yaitu minyak kelapa, minyak lobak, minyak jagung, minyak sawit, dll. Biodiesel generasi pertama memiliki resiko pada keterbatasan pasokan pangan karena berdampak langsung pada rantai makanan yang merupakan kerugian utama dalam penggunaan bahan baku ini dan dapat meningkatkan biaya makanan produk [17]. Kelemahan biodiesel generasi pertama ini membatasi pengguna untuk bergeser pada sumber alternatif lebih lanjut untuk produksi biodiesel [18].

Biodiesel generasi kedua merupakan biodiesel yang diproduksi dari bahan baku minyak yang tidak dapat dikonsumsi (*non edible oil*). Contohnya yaitu minyak biji jarak pagar, minyak biji kapuk, minyak biji karanja, dan lain-lain [19]. Keuntungan utama dari biodiesel generasi kedua yaitu ramah lingkungan, biaya produksi lebih rendah, memberantas ketimpangan pangan, berkurangnya kebutuhan lahan untuk bertani [20]. Namun biodiesel generasi kedua memiliki kerugian yaitu

persyaratan jumlah alkohol tambahan dan adanya jumlah yang lebih tinggi dari asam lemak bebas (FFA) [18]. Kandungan FFA yang tinggi dalam suatu minyak dapat menyebabkan reaksi penyabunan.

Di bawah ini disajikan tabel kandungan asam lemak yang terkandung dalam berbagai jenis *non edible oil* yang digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan biodiesel dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kandungan Asam Lemak pada Berbagai Jenis *Non Edible Oil* Sebagai Bahan Baku Biodiesel

Jenis Minyak <i>Non Edible Oil</i>	Kandungan (%)					Referensi
	Asam Palmitat (C16:0)	Asam Stearat (C18:0)	Asam Oleat (C18:1)	Asam Linoleat (C18:2)	Asam Linolenat (C18:3)	
Minyak Biji Jarak Pagar	15,20%	6,80 %	44,60%	32,20%	-	[21]
Minyak Biji Kapuk	22,3%	3,36%	-	70,71%	-	[22]
Minyak Biji Karanja	19,68%	5,33%	38,13%	14,19%	0,19%	[23]
Minyak Biji Rami	4,72%	4,59%	17,97%	12,25%	39,90%	[24]
Minyak Biji Buta-Buta	16,92%	1,76%	-	81,31%	-	[25]
Minyak Neem	-	24%	54%	16%	-	[26]
Minyak Biji Karet	-	-	24,6%	39,6%	16,3%	[27]
Minyak Biji Malapari	12,85%	13,37%	26,27%	20,94%	0,92%	[28]
Minyak Kemiri Sunan	29,97%	-	38,03%	27,55%	1,23%	[29]
Minyak Biji Nyamplung	17%	16%	50 %	24%	-	[30]
Minyak Biji Bintaro	25,91%	-	53,92%	20,16%	-	[31]

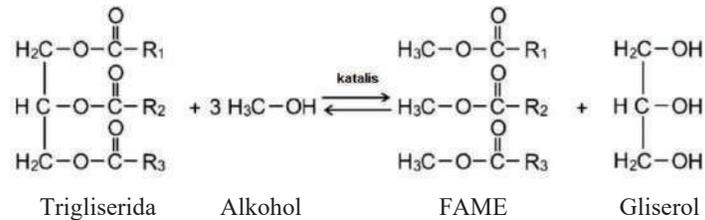
Tabel di atas menunjukkan kandungan asam lemak yang terdapat pada berbagai jenis *non edible oil*. Alasan menggunakan minyak *non edible* karena jumlah bahan bakunya yang melimpah dan biaya produksinya yang lebih murah dibandingkan jika menggunakan minyak *edible*. Kandungan asam lemak tertinggi yaitu terdapat pada minyak biji buta-buta, bintaro dan nyamplung. Kandungan asam lemak tersebut menjadi salah satu faktor penentu % hasil biodiesel yang diproduksi dan memiliki pengaruh terhadap viskositas serta aktivitas katalisnya [32].

2. Metode Transesterifikasi

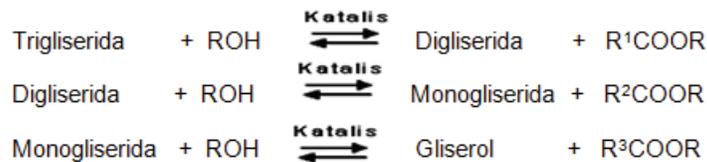
2.1 Transesterifikasi

Transesterifikasi disebut sebagai reaksi pertukaran gugus alkohol dari suatu ester dengan alkohol lain [33]. Metode transesterifikasi dapat mengubah trigliserida menjadi biodiesel menggunakan bantuan alkohol primer seperti metanol dan katalis. Metanol merupakan alkohol rantai alkil terpendek yang memiliki reaktivitas yang tinggi, jenis alkohol yang paling tidak mahal dan kepolarannya paling tinggi dibandingkan dengan jenis alkohol primer lainnya [14]. Transesterifikasi merupakan reaksi bertahap yaitu trigliserida dikonversi secara bertahap menjadi digliserida, kemudian menjadi monogliserida, dan akhirnya menjadi gliserol. Hasil dari transesterifikasi adalah terbentuk 2 fasa, yaitu pada lapisan atas terbentuk biodiesel, sedangkan pada lapisan bawah terbentuk

gliserol, sisa metanol, dan katalis [34]. Reaksi transesterifikasi pada produksi biodiesel digambarkan sebagai berikut :



Gambar 1. Reaksi Transesterifikasi secara Keseluruhan [35].



Gambar 2. Tahapan Reaksi Transesterifikasi dari Trigliserida [36].

Walaupun reaksi transesterifikasi terjadi secara bolak balik, namun reaksi ini berlangsung lambat (laju reaksinya kecil) dan pada awal reaksi laju reaksi ke kanan tidak sama dengan laju ke kiri, sehingga diperlukan waktu yang lama untuk terbentuknya kesetimbangan dinamis.

Jika kadar FFA dalam minyak melebihi 2% maka dilakukan tahap pendahuluan terlebih dahulu berupa reaksi esterifikasi. Esterifikasi berfungsi untuk menurunkan kadar FFA dalam minyak karena jika kadar FFA lebih dari 2% maka dapat terjadi proses saponifikasi / membentuk sabun pada reaksi transesterifikasi. Proses saponifikasi dalam reaksi transesterifikasi akan mengganggu pembentukan produk yaitu biodiesel dan dapat menyebabkan peningkatan viskositas dari biodiesel serta menghambat proses pemisahan gliserol. Oleh karena itu, jika kadar FFA lebih dari 2% harus dilakukan reaksi esterifikasi terlebih dahulu menggunakan bantuan katalis asam [34].

2.2. Faktor – Faktor yang Memengaruhi Reaksi Transesterifikasi

2.2.1. Pengaruh Kandungan Air dan FFA

Reaksi transesterifikasi diperlukan kandungan air dan FFA < 2% untuk produksi biodiesel. Keberadaan air yang berlebihan dan kadar asam lemak bebas melebihi 2% pada reaksi transesterifikasi dapat mengakibatkan terjadinya reaksi penyabunan yang disertai berlangsungnya reaksi hidrolisis terhadap trigliserida [37] sehingga mengakibatkan peningkatan viskositas, terbentuknya gel dan dapat menyebabkan kesulitan dalam proses pemisahan antara gliserol dan metil ester [38].

2.2.2. Pengaruh Rasio Molar

Untuk setiap 1 mol trigliserida dibutuhkan jumlah alkohol sebanyak 3 mol agar dapat dihasilkan 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol [39]. Rasio molar antara minyak dan alkohol sangat memengaruhi biodiesel yang terbentuk. Semakin banyak jumlah rasio molar antara minyak dan alkohol yang digunakan maka akan dihasilkan % hasil biodiesel yang semakin tinggi [38]. Untuk perbandingan rasio molar antara minyak dan alkohol akan memengaruhi kualitas dan % hasil biodiesel yang dihasilkan karena semakin besar jumlah rasio molar antara minyak dan alkohol yang diberikan maka semakin besar juga % hasil biodiesel yang terbentuk [40].

2.2.3. Waktu Reaksi

Peningkatan waktu reaksi yang terus menerus maka akan menyebabkan tereduksinya % hasil biodiesel yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan reaksi transesterifikasi merupakan reaksi *reversible* yang mengakibatkan hilangnya ester dan pembentukan sabun [41].

2.2.4. Suhu Reaksi

Ketika suhu reaksi ditingkatkan maka akan meningkatkan kecepatan molekul-molekul reaktan dan meningkat kemungkinan terjadinya tumbukan sehingga % hasil biodiesel yang dihasilkan akan mengalami peningkatan. Namun ketika suhu melebihi suhu optimal (75°C), ternyata % hasil biodiesel yang terbentuk akan mengalami penurunan. Hal ini dikarenakan pada suhu 75°C telah melebihi titik didih metanol, sehingga sebagian metanol mengalami perubahan fasa dari cair menjadi uap [38]. Perubahan fasa metanol ini menyebabkan jumlah metanol dalam fasa cair menjadi berkurang. Berkurangnya jumlah metanol dalam larutan mengakibatkan % hasil biodiesel yang terbentuk juga akan semakin sedikit [42].

2.2.5. Konsentrasi Katalis

Katalis mempengaruhi laju reaksi dengan cara memberi mekanisme reaksi yang lain yang energi aktivasi reaksinya lebih rendah (untuk katalis positif) atau lebih besar (untuk katalis negatif). Katalis tanpa dikonsumsi oleh reaksi, namun bukannya katalis tanpa bereaksi. Oleh karena katalis tidak dikonsumsi, maka tiap katalis bisa mengkatalisis dalam beberapa siklus reaksi, sehingga hanya dibutuhkan konsentrasi katalis yang sedikit dalam suatu proses [43]. Semakin tingginya konsentrasi katalis, maka % hasil biodiesel yang dihasilkan akan semakin besar. Namun, penambahan katalis yang berlebih (lebih dari 5%) akan menyebabkan penurunan % hasil biodiesel yang dihasilkan dikarenakan terjadinya pembentukan sabun / reaksi saponifikasi yang sangat reaktif terhadap air [44].

2.2.6. Kecepatan Pengadukan

Kecepatan pengadukan yang terlalu tinggi akan menyebabkan terjadi pembentukan sabun. Hal ini disebabkan reaksi *reversible* dari reaksi transesterifikasi [41].

3. Katalis

Katalis merupakan suatu senyawa kimia yang dapat menyebabkan reaksi menjadi lebih cepat untuk mencapai kesetimbangan tanpa mengalami perubahan kimiawi di akhir reaksi. Suatu katalis berperan dalam suatu reaksi namun bukan sebagai pereaksi ataupun produk. Ada atau tidaknya katalis, komposisi kesetimbangan akan tetap sama [45]. Katalis positif memberi mekanisme reaksi yang lain yang energi aktivasi reaksinya lebih rendah sehingga lebih banyak fraksi molekul reaktan yg memiliki energi yg cukup untuk menghasilkan produk [43].

Terdapat 3 jenis katalis yang dapat digunakan dalam produksi biodiesel yaitu katalis asam dan katalis basa baik berupa katalis homogen maupun heterogen, serta katalis enzim. Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan reaktan dan produknya. Sedangkan katalis heterogen merupakan katalis berada dalam fasa yang berbeda dengan reaktan dan produknya. Katalis homogen mempunyai aktivitas katalitik yang besar dalam pembuatan biodiesel dengan waktu reaksi yang singkat. Akan tetapi, penggunaan katalis homogen mempunyai beberapa kelemahan yaitu menyebabkan korosi, terbentuknya sabun dan limbah dalam jumlah yang banyak, dan masalah *recovery* katalis [46], konsumsi energi tinggi yang memerlukan modal yang besar, membutuhkan keamanan yang lebih, serta sensitif terhadap air [5]. Sedangkan pemanfaatan enzim sebagai katalis pembuatan biodiesel juga memiliki kekurangan yaitu laju reaksi yang relatif lambat, biaya katalis yang tinggi, dan terjadi deaktivasi enzim [47].

Katalis heterogen lebih menguntungkan bila dimanfaatkan sebagai katalis dalam rangka mendukung upaya *green technology* dengan biaya rendah. Hal ini dikarenakan katalis heterogen dapat digunakan kembali selama beberapa kali, mudah dipisahkan dari campuran reaksinya, lebih stabil, ramah lingkungan, dan mempunyai toksitas yang rendah [48]. Namun, sebagai katalis heterogen yang baik harus memenuhi beberapa syarat kualitas yaitu stabil, dapat mengkatalisis reaksi baik transesterifikasi maupun esterifikasi, dapat aktif pada suhu rendah, mempunyai selektivitas yang tinggi, tidak memerlukan pencucian produk dan tidak terjadi deaktivasi dengan keberadaan air dalam campuran [49]. Beberapa jenis katalis heterogen yang telah banyak digunakan dalam reaksi konversi minyak menjadi biodiesel diantaranya adalah SrO, TiO₂, CaO yang menunjukkan aktivitas katalitik yang baik [50].

3.1. Katalis CaO (Kalsium Oksida)

Katalis basa mempunyai aktivitas katalisator yang tinggi dan harganya relatif lebih murah dibandingkan dengan katalis asam [6]. Salah satu jenis katalis basa heterogen terbaik yaitu kalsium oksida (CaO) karena memiliki sifat kebasahan yang tinggi. Kebasaan CaO yang tinggi mengakibatkan katalis ini banyak digunakan sebagai katalis untuk reaksi transesterifikasi [51]. Katalis CaO merupakan katalis heterogen dengan aktivitas katalitik yang baik, mempunyai kelarutan yang kecil dalam metanol, lebih ekonomis, serta penggunaannya yang lebih mudah karena tidak memerlukan pencucian air yang banyak sehingga baik digunakan dalam pembuatan biodiesel [52]. Katalis CaO berbentuk padatan sehingga katalis ini lebih mudah diaplikasikan karena pemisahan hasil biodiesel dapat dilakukan hanya dengan penyaringan [53].

Katalis CaO dapat disintesis dari proses kalsinasi CaCO₃ yang diperoleh dari limbah cangkang kepiting [7], cangkang kerang darah [8], cangkang siput gonggong [9], cangkang telur [10] dan lain – lain yang didasarkan pada pola difraksi dan diasumsikan bahwa cangkang tersebut mempunyai kandungan CaCO₃ yang besar dan setelah dikalsinasi pada suhu sekitar 900 - 1000°C maka akan diperoleh CaO dengan kemurnian yang besar [7]. Urutan aktivitas katalitik CaO untuk proses transesterifikasi dilaporkan berturut-turut sebagai berikut : CaCO₃ < Ca(OH)₂ < CaO [54].

Cangkang kepiting, kerang darah, cangkang siput gonggong, dan cangkang telur merupakan sumber CaO dengan jumlah ketersediaan yang sangat melimpah di seluruh Indonesia dan sangat menjanjikan untuk dimanfaatkan sebagai katalis heterogen. Komponen utama yang terdapat dalam limbah cangkang ini adalah kalsium karbonat (CaCO₃) dimana ketika kalsium karbonat dikalsinasi dengan suhu yang sesuai dan optimum maka akan mengkonversi CaCO₃ tersebut menjadi CaO. Beberapa jenis katalis berbasis CaO telah banyak dimanfaatkan sebagai katalis dikarenakan katalis ini menunjukkan aktivitas yang baik dan tinggi untuk pembuatan biodiesel pada suhu yang besar [55].

3.2. Produksi Biodiesel *Non Edible Oil* Menggunakan Katalis CaO

Tabel 2. Hasil Konversi atau *Yield* Biodiesel Menggunakan Katalis CaO Pada Berbagai Jenis *Non Edible Oil* dengan Metode Transesterifikasi.

Jenis Minyak	Katalis dan Suhu Reaksi	Rasio Molar Minyak : Alkohol	Waktu Reaksi (Menit)	Konversi (K) Atau <i>Yield</i>	Referensi
Minyak Castor	CaO dari cangkang telur/kaolin 5%, 65°C	1:15	480	K = 97,36%	[56]

Minyak Nyamplung	CaO dari cangkang telur 1,25%, 60°C	1:30	120	Y = 48,75%	[57]
Minyak Biji Pangi	CaO dari cangkang telur 3%, 60°C	1:6	90	Y = 97,98%	[58]
Minyak Jarak	CaO dari cangkang telur/K ₂ O 3%, 60°C	1:12	180	Y = 96,07%	[51]
Minyak Nyamplung	CaO dari cangkang keong mas 2%, 65°C	1:12	180	Y = 80,12%	[59]
Minyak Biji Kapuk	CaO dari cangkang kerang darah 2%, 65°C	1:6	120	Y = 98,54%	[60]
Minyak Biji Buta - Buta	CaO dari cangkang kerang 6%, 65°C	1:12	180	Y = 96,7%	[61]

Tabel di atas memaparkan % hasil biodiesel pada berbagai jenis *non edible oil* menggunakan bantuan katalis CaO dengan metode transesterifikasi. Suhu reaksi, rasio molar minyak:alkohol, waktu reaksi, berat katalis yang digunakan dan jenis minyak yang digunakan akan memengaruhi % hasil biodiesel. Berdasarkan data pada Tabel 2 dengan jenis *non edible oil* yang berbeda dan jenis katalis CaO yang berbeda, maka akan didapatkan % hasil biodiesel tertinggi yaitu sebesar 98,54% pada transesterifikasi biodiesel dari minyak biji kapuk [60]. Sedangkan % hasil biodiesel yang terendah yaitu sebesar 48,75% pada transesterifikasi biodiesel dari minyak biji nyamplung [57].

4. Kesimpulan

1. Katalis CaO menunjukkan aktivitas yang baik untuk mendapatkan % hasil biodiesel yang baik menggunakan metode transesterifikasi terhadap beberapa jenis minyak *non edible*. Hal tersebut dibuktikan dengan data % hasil biodiesel yang telah diperoleh yaitu sebesar 98,54% dan 97,98% pada transesterifikasi biodiesel dari minyak biji kapuk dan pangi secara berturut-turut.
2. Faktor-faktor yang dapat memengaruhi reaksi transesterifikasi dan nilai % hasil biodiesel yaitu rasio molar minyak:alkohol, suhu reaksi, waktu reaksi, konsentrasi katalis, kadar air dan FFA, serta kecepatan pengadukan.

Daftar Pustaka

- [1] Badan Pusat Statistik. (2018). Jumlah Kendaraan Bermotor di Indonesia. <https://doi.org/https://www.bps.go.id/indicator/17/57/1/jumlah-kendaraan-bermotor.html>

- [2] BPH MIGAS. (2018). Konsumsi BBM Nasional Per Tahun. <https://doi.org/https://www.bphmigas.go.id/konsumsi-bbm-nasional/>
- [3] Parahita, I. G. A. A., Mirzayanti, Y. W., Gunardi, I., Roesyadi, A., & Prajitno, D. H. (2018). Production of Biofuel via catalytic Hydrocracking of Kapuk (Ceiba pentandra) seed oil with NiMo/HZSM-5 Catalyst *Matecweb of Conferences*, 156,06001. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815606001>.
- [4] Sari, R., Dewi, R., & Hakim, L. (2021). Pemanfaatan Tempurung Kelapa sebagai Katalis pada Sintesa Biodiesel dari Minyak Jelantah. *Jurnal Teknos Vol. 1, No. 1*.
- [5] Talebian-Kiakalaieh, A., A. N. A. S., & Mazaheri, H. (2013). A Review on Novel Processes of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil. *Applied Energy*, 104, 683–710.
- [6] Santoso, H., Kristianto, I., & Setyadi, A. (2013). Pembuatan Biodiesel Menggunakan Katalis Basa Heterogen Berbahan Dasar Kulit Telur. *Research Report – Engineering Science*, 8.
- [7] Kesic, Z., Lukic, I., Zdujic, M., Mojovic, L., & Skala, D. (2016). Calcium Oxide Based Catalysts For Biodiesel Production : A Review. *Chem Ing Chem Eng Q.*, 22 (4) : 391-408.
- [8] Nurhayati, Mukhtar, A., & Abdul, G. (2014). Transesterifikasi Crude Palm Oil (CPO) Menggunakan Katalis Heterogen CaO dari Cangkang Kerang Darah (Anadara Granosa) Kalsinasi 900°C. *Ind.Che.Acta.* 5 (1) : 23-29.
- [9] Asriza, R. O., & Fabiani, V. A. (2018). Transesterifikasi Minyak Jelantah Menggunakan Katalis CaO dari Cangkang Siput Gonggong (Strombus Canarium). *Prosiding Seminar Nasional Penelitian & Pengabdian Masyarakat*.
- [10] Ayodeji, Ayoola, A., Modupe, E. O., Rasheed, B., & Ayodele., J. M. (2018). Data on CaO and Eggshell Catalysts Used for Biodiesel Production. *Data in Brief* 19: 1466–73.
- [11] Nurdyaningrum, F. D., & Nasrudin, H. (2013). Pemurnian dan Karakterisasi Biodiesel Dari Minyak Biji Kelor (Moringa oleifera) dengan Menggunakan Adsorben Bentonit. *UNESA Journal of Chemistry Vol. 2, No. 1*.
- [12] Marjaya, A., Achmad, R., & Murniati, D. (2015). Efektivitas berat katalis dari abu kulit kelapa pada reaksi transesterifikasi minyak sawit menjadi metil ester. *Jurnal Kajian Ilmiah UBJ, Volume 15 Nomor 1*.
- [13] Boey, P., Maniam, G. P., & Hamid, S. A. (2011). Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A Review. *Chemical Engineering Journal*, 168, 15-22.
- [14] Thanh, L. T., Okitsu, K., Boi, L. Van, & Maeda, Y. (2012). Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: A Review. *Catalysts*, 2(1), 191–222. <https://doi.org/10.3390/catal2010191>
- [15] Demirbas, A. (2009). Progress And Recent Trends In Biodiesel Fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14–34. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>
- [16] Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Sharma, S., & Kumari, D. (2019). Chemical Compositions, Properties, And Standards For Different Generation Biodiesels : A Review. *Fuel*, 253(March), 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.174>
- [17] Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F., & Ikhu-Omoregbe, D. I. O. (2014). A Review Of Current Technology For Biodiesel Production: State Of The Art. *Biomass And Bioenergy*, 61, 276–297. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>
- [18] Tariq, M., Ali, S., & Khalid, N. (2012). Activity Of Homogeneous And Heterogeneous Catalysts, Spectroscopic And Chromatographic Characterization Of Biodiesel : A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 6303–6316. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.005>
- [19] Shameer, M., Kasimani, R., Rajamohan, S., & Ramakrishnan, P. (2017). Experimental Evaluation On Oxidation Stability Of Biodiesel/Diesel Blends With Alcohol Addition By Rancimat Instrument And FTIR Spectroscopy. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 31(1), 455–463. <https://doi.org/10.1007/s12206-016-1248-5>
- [20] Mahdavi, M., Abedini, E., & Darabi, A. H. (2015). Biodiesel synthesis from oleic acid by nano-catalyst (ZrO₂/Al₂O₃) under high voltage conditions. *RSC Advances*, 5(68), 55027–55032. <https://doi.org/10.1039/c5ra07081c>
- [21] Ismail, A., Mansour, S., Yossif, M., Bekhit, M., & Negm, N. (2018). Production of Jet Biofuels from Catalytic Cracking of Vegetable Oils Using Acidic Catalysts. *Journal of Applied Science and Technology*, 27(4), 1–9. <https://doi.org/10.9734/CJAST/2018/41162>.
- [22] Putri, E. M. M., Rachimoellah, M., Santoso, N., & Pradana, F. (2012). Biodiesel Production from Kapok Seed Oil (Ceiba Pentandra) Through the Transesterification Process by Using CaO as Catalyst. *Global Journal of Research in Engineering (12) Issue 2:1-5*.

- [23] Hendra, D., Wibowo, S., Hastuti, N., & Wibisono, H. S. (2016). Karakteristik Biodiesel Biji Bintaro (Cerbera manghas L) Dengan Proses Modifikasi. *Penelitian Hasil Hutan Vol. 34 No. 1, Maret 2016: 11-21.*
- [24] Guimaraes, R., Macedonia, M., Claudia, L., Wender, F., Luis, H., Vanesa, T., & Priscila, A. (2013). Sesame and Flaxseed Oil. *Food Sci Technol 33(1):209-217.*
- [25] Ezech, I. E., Umoren, S. A., Essien, E. E., & Udoh, A. P. (2012). Studies on the utilization of Hura crepitans L. seed oil in the preparation of alkyd resins. *Industrial Crops and Products, 36: 94-99.*
- [26] Anyanwu, C. N., Mbajjorgu, C. C., Ibeto, C. N., & Ejikeme, P. M. (2013). Effect of reaction temperature and time on neem methyl ester yield in a batch reactor. *Energy Conversion and Management, 74, 81-87.* <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.04.029>
- [27] Ghazali, W. N. M., Mamat, R., Masjuki, H. H., & Najafi, G. (2015). Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 51, 585-602.* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.031>
- [28] Dwitama, M. I., Nazib, M., Sitepu, O. C., Suandi, D. A. P., & Simpen, I. N. (2016). Konversi Minyak Biji Malapari (Pongamia Pinnata L.) Menjadi Biodiesel Melalui Pemanfaatan Katalis Heterogen Abu Sekam Padi Termomodifikasi Li. *Jurnal Kimia 10 (2), 236-244.*
- [29] Djenar, N. S., & Lintang, N. (2012). Esterifikasi Minyak Kemiri Sunan (Aleurites trisperma) Dalam Pembuatan Biodiesel. *Bionatura Jurnal Ilmu Hayati Dan Fisik Vol.14, No.3.*
- [30] Haryono, Solihudin, R., & Susi, S. (2016). Biodiesel dari Minyak Nyamplung Terzonisasi melalui Esterifikasi dan Transesterifikasi dengan Bantuan Gelombang Ultrasonik. *J. Sains Dasar 5 (2) 148-153.*
- [31] Armalita, R. D., Bahri, S., & Yusminar. (2015). Pembuatan Biodiesel dari Minyak Biji Bintaro dengan Reaksi Transesterifikasi dan Katalis Lempung. *JOM FTEKNIK Volume 2 No.2.*
- [32] Zhao, X., Wei, L., Cheng, S., & Julson, J. (2017). Review of heterogeneous catalysts for catalytically upgrading vegetable oils into hydrocarbon biofuels. *Catalysts, 7 (3).* <https://doi.org/10.3390/catal7030083>
- [33] Mirzayanti, Y. W., Ningsih, E., Lillahulhaq, Z., Ma'sum, Z., Renova, C., & Wijaya, Y. (2020). Pemanfaatan Tempurung Kelapa sebagai Katalis pada Proses Konversi Minyak Curah Menjadi Biodiesel. *Journal Universitas NU Vol. VI No.2.*
- [34] Aini, F., & Tjahjani, S. (2013). Hubungan Antara Waktu Penyimpanan dan Nilai Viskositas Biodiesel Minyak Biji Kapuk. *UNESA Journal of Chemistry Vol. 2, No 2.*
- [35] Singh, A.P., Chouhan, Sarma, A.K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*
- [36] Samik, Ediati, R., & Prasetyoko, D. (2011). Review : Pengaruh Kebasaan dan Luas Permukaan Katalis Terhadap Aktivitas Katalis Basa Heterogen untuk Produksi Biodiesel. *Prosiding Seminar Nasional Kimia Unesa.*
- [37] Andalia, W., & Pratiwi, I. (2018). Kinerja Katalis Naoh dan KOH ditinjau dari Kualitas Produk Biodiesel yang dihasilkan dari Minyak Goreng Bekas. *Jurnal Tekno Global Volume 7 No 2.*
- [38] Arpiwi, N. L. (2015). Produksi Biodiesel dari Biji Malapari (Pongamia pinnata (L.) Pierre). *Karya Tulis Jurusan Biologi Fakultas MIPA Universitas Udayana.*
- [39] Hikmah, Nurul, M., & Zuliyana, D. (2015). Pembuatan Metil Ester (Biodiesel) Dari Minyak Dedak Dan Metanol Estrans. *Jurnal Teknik Kimia 3 (6): 1-43.*
- [40] Desiyana, V., Haryanto, A., & Hidayati, S. (2014). Pengaruh Rasio Molar Dan Waktu Reaksi Terhadap Hasil Dan Gelombang Ultrasonik. *Effect of Molar Ratio and Reaction Time on the Yield and Quality of Biodiesel Produced By Ultrasonic-Aided Transesterification of Waste Cooking Oil. 3(1), 49-58.*
- [41] Mathiyazhagan, M., & Ganapathi, a. (2011). Factors Affecting Biodiesel Production. *Research in Plant Biology, 1(2), 1-5.*
- [42] Prihanto, A., & Irawan, B. (2017). Pengaruh Temperatur, Konsentrasi Katalis dan Rasio Molar Metanol-Minyak terhadap Yield Biodiesel dari Minyak Goreng Bekas Melalui Proses Netralisasi-Transesterifikasi. *Metana, Vol. 13, No. 1.*
- [43] Rothenberg, G. (2008). *Catalysis Concepts and Green Applications.* Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [44] Zamhari, M., Junaidi, R., Rachmatika, N., & Oktarina, A. (2021). Pembuatan Katalis Berbasis Karbon Aktif Dari Tempurung Kelapa (Cocos Nucifera) Diimpregnasi KOH Pada Reaksi Transesterifikasi Sintesis Biodiesel. *Jurnal Kinetika Vol. 12, No. 01 (Maret 2021): 23-31.*
- [45] Purnami, Wardana, I., & Veronika, K. (2015). Pengaruh Penggunaan Katalis Terhadap Laju Dan Efisiensi Pembentukan Hidrogen. *Jurnal Rekayasa Mesin Vol.6, No.1.*

- [46] Zuhra, Husin, H., Hasfita, F., & Rinaldi, W. (2015). Preparasi Katalis Abu Kulit Kerang untuk Transesterifikasi Minyak Nyamplung menjadi Biodiesel. *Agritech, Vol. 35, No. 1, Februari*, 73-74
- [47] Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances, 28(4)*, 500–518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>
- [48] Husin, H., Abubakar, A., Ramadhani, S., Sijabat, C. F. B., & Hasfita, F. (2018). Coconut husk ash as heterogenous catalyst for biodiesel production from cerbera manghas seed oil. *Matec Web of Conference, 197: 09008*.
- [49] Saifuddin, Samiuddin, & Kumaran. (2015). A Review on Processing Technology for Biodiesel Production. *In Trends in Applied Sciences Research (Vol. 10, Issue 1, pp. 1–27)*.
- [50] Roschat, W., Siritanon, T., Kaewpuang, T., Yoosuk, B., & Promarak, V. (2016). Economical and Green Biodiesel Production Process Using River Snail Shells-Derived Heterogeneous Catalyst and Co-Solvent Method. *Bio Tech 209*, 343-350.
- [51] Oko, S., & Feri, M. (2019). Pengembangan Katalis CaO Dari Cangkang Telur Ayam Dengan Impregnasi KOH Dan Aplikasinya Terhadap Pembuatan Biodiesel Dari Minyak Jarak. *Jurnal Teknologi Volume 11*.
- [52] Hidayati, N., Ariyanto, T. S., & Septiawan, H. (2017). Transesterifikasi Minyak Goreng Bekas Menjadi Biodiesel Dengan Katalis Kalsium Oksida. *Jurnal Teknologi Bahan Alam, 1(1), 1–5*. <http://journals.ums.ac.id/index.php/jtba/article/view/JTBA-0001>
- [53] Rachim, S. A. G., Raya, I., & Zakir, M. (2017). Modifikasi Katalis Cao Untuk Produksi Biodiesel Dari Minyak Bekas. *Indo. J. Chem. Res., 2017, 5(1), 47-52*.
- [54] Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A., & Jai-In, S. (2011). A comparative study of KOH/Al₂O₃catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renewable Energy 34: 1145-1150*.
- [55] Boro, J., Thakur, A. J., & Deka, D. (2011). Solid oxide derived from waste shells of turbonilla striatula as a renewable catalyst for biodiesel production. *Fuel Processing Technology, 92(10)*.
- [56] Setiadji, S., Tanyela, N., Sudiarti, T., Prabowo, E., & Wahid, B. (2017). Alternatif Pembuatan Biodiesel Melalui Transesterifikasi Minyak Castor (*Ricinus communis*) Menggunakan Katalis Campuran Cangkang Telur Ayam dan Kaolin. *Jurnal Kimia VALENSI: Jurnal Penelitian Dan Pengembangan Ilmu Kimia*.
- [57] Enggawati, E. R., & Ediati, R. (2013). Pemanfaatan Kulit Telur Ayam dan Abu Layang Batubara sebagai Katalis Heterogen untuk Reaksi Transesterifikasi Minyak Nyamplung (*Calophyllum Inophyllum Linn*). *Jurnal Sains Dan Seni Pomits Vol. 2, No.1*.
- [58] Effendi, S., Hamzah, F.H., & Ali, A. (2018). Konsentrasi Katalis CaO dari Cangkang Telur Ayam pada Proses Transesterifikasi Biodiesel Minyak Biji Pangi. *JOM FAPERTA Vol.5 No.1*.
- [59] Syamsuddin, Y., Husin, H., Zuhra, & Suraiya. (2012). Kajian Awal Produksi Biodiesel Dari Minyak Nyamplung Menggunakan Katalis Cangkang Keong Mas. *Prosiding Seminar Nasional Hasil Riset Dan Standarisasi Industri II Vol. 1 No.1*.
- [60] Nugroho, K. S., Retnaningtyas, H., & Hardjono. (2019). Pengaruh Rasio Massa Katalis CaO dan Suhu Pada Proses Transesterifikasi Minyak Randu Menjadi Biodiesel. *Distilat. 5 (2), 76-80*.
- [61] Zaki, M., Husin, H., Darmadi, Alam, P. N., Rosnelly, C. M., & Nurhazanah. (2019). Transesterifikasi Minyak Biji Buta-Buta menjadi Biodiesel pada Katalis Heterogen Kalsium Oksida (CaO). *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan Vol. 14, No.1*.

Pemanfaatan Pelarut Organik dari Limbah Hasil Evaporasi dalam Rangka Pengurangan Limbah Cair di Laboratorium Kimia

Utilization of Organic Solvent Waste from Evaporation in Efforts to Reduce Liquid Waste in Chemical Laboratories

Rachmawati* dan Idah Dianah Wati

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Kota Surabaya, Indonesia

*corresponding author: rachmawatirachmawati@unesa.ac.id

Abstrak. Kegiatan laboratorium tidak dapat dipisahkan dari penggunaan pelarut terutama pelarut organik pada di laboratorium kimia. Pelarut organik banyak digunakan dalam kegiatan ekstraksi, dimana setelah proses ekstraksi selesai pelarut organik hasil ekstraksi tidak dipergunakan kembali dan dianggap sebagai limbah cair dikarenakan dianggap pelarut sudah tidak memiliki karakteristik yang baik. Limbah cair yang dihasilkan dari proses ekstraksi tidak sedikit, sehingga dalam pembuangannya ataupun penyimpanannya menimbulkan masalah. Pada penelitian ini bertujuan untuk melakukan pengolahan limbah pelarut organik yang paling sering digunakan yaitu *n*-heksana, etanol dan metanol dengan menggunakan metode evaporasi. Hasil dari evaporasi tersebut diukur karakteristiknya dengan parameter indeks bias, HPLC dan FT-IR, dengan menggunakan pelarut pro analysis (pa) dan teknis sebagai standar. Hasil pengujian titik didih dan indeks bias menunjukkan pelarut hasil evaporasi memiliki indeks bias yang mendekati pelarut teknis. Hal tersebut didukung dengan hasil pengujian HPLC dan FTIR yang menunjukkan kemurnian pelarut hasil evaporasi mendekati pelarut teknis. Hasil uji HPLC menunjukkan pelarut metanol hasil evaporasi memiliki tingkat kemurnian sebesar 90,43%, etanol hasil evaporasi 68,23% dan *n*-heksana hasil evaporasi 90,94%. Hasil uji korelasi FTIR menunjukkan nilai korelasi tertinggi pada pengujian metanol teknis-metanol hasil evaporasi sebesar 0,999362, etanol teknis-etanol hasil evaporasi sebesar 0,9992090, *n*-heksana teknis- *n*-heksana hasil evaporasi sebesar 0,992174.

Kata-kata kunci: evaporasi; laboratorium; pelarut organik

Abstract. Laboratory activities cannot be separated from the use of solvents, especially organic solvents in the chemistry laboratory. Organic solvents are widely used in extraction activities, where after the extraction process is complete the organic solvent extracted is not reused and is considered as liquid waste because it is considered that the solvent does not have good characteristics. The liquid waste generated from the extraction process is not small so that its disposal or storage causes problems. In this study, the aim of this study was to treat the organic solvents most frequently used, namely *n*-hexane, ethanol and methanol by using the evaporation method. The results of the evaporation were characterized by the parameters of refractive index, HPLC, and FT-IR, using pro analysis (pa) and technical solvents as standards. The boiling point and refractive index test results show that the evaporated solvent has a refractive index that is close to that of the technical solvent. This is supported by the results of HPLC and FTIR tests which show the purity of the evaporated solvent is close to that of the technical solvent. The HPLC test results showed that the evaporated methanol solvent had a purity level of 90.43%, 68.23% evaporated ethanol, and 90.94% *n*-hexane. The results of the FTIR correlation test showed the highest correlation value in the technical methanol-evaporated methanol test of 0.999362, the evaporated technical ethanol-ethanol of 0.9992090, *n*-hexane technical-*n*-hexane evaporated at 0.992174.

Keywords: evaporation; laboratory; organic solvent

1. Pendahuluan

Laboratorium Kimia terletak di gedung C5 dan C6 Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Negeri Surabaya (Unesa). Laboratorium Kimia selain melayani praktikum bagi mahasiswa S-1 Jurusan Kimia juga melayani penelitian bagi mahasiswa dan dosen.

Dalam pelaksanaan kegiatan praktikum maupun penelitian tidak lepas dari menggunakan bahan kimia dan alat laboratorium.

Kegiatan laboratorium kimia tidak dapat dilepaskan dari berbagai macam senyawa kimia, salah satunya pelarut. Pelarut merupakan cairan yang melarutkan zat lain yang umumnya padatan tanpa mengalami perubahan kimia. Pelarut dan padatan saling terikat molekulnya akibat adanya gaya tarik menarik antar molekul yang akan mempengaruhi pembentukan larutan. Zat terlarut dalam suatu pelarut akan menyebar sehingga menyebabkan zat terlarut menyesuaikan dengan bentuk pelarutnya [1].

Pelarut organik adalah senyawa kimia yang mengandung atom karbon dalam molekulnya. Pelarut organik dibedakan berdasarkan sifat kepolaran, yaitu pelarut bersifat polar dan non-polar. Proses kelarutan zat terlarut dengan pelarut didasarkan pada kemampuan koordinasi dan konstanta dielektriknya. Dalam beberapa keadaan, reaksi yang terjadi lambat sehingga diperlukan energi dengan cara pemanasan untuk mengoptimalkan kondisi kelarutan. Larutan yang dihasilkan bukan merupakan konduktor elektrik. Pelarut organik diantaranya alkohol, eter, ester, etil asetat, keton dan sebagainya [2].

Pelarut organik banyak dipergunakan dalam proses ekstraksi bahan alam. Salah satu alat yang sering dipakai pada proses ekstraksi adalah evaporator, alat laboratorium yang memiliki fungsi untuk memisahkan suatu pelarut (*solvent*) dari sebuah larutan, sehingga akan menghasilkan ekstrak dengan kandungan atau konsentrasi lebih pekat atau sesuai kebutuhan. Proses evaporasi merupakan pemekatan larutan dengan menghilangkan zat-zat khususnya pelarut yang bersifat volatil [3]. Pelarut organik hasil ekstraksi menghasilkan limbah pelarut yang relative banyak dan tidak termanfaatkan. Hal tersebut menjadi suatu masalah yang besar di laboratorium, karena pengolahan limbah juga memerlukan biaya tidak sedikit. Namun jika tidak diolah limbah dapat merusak lingkungan sekitar.

Berdasarkan permasalahan ini menyetak peneliti untuk mengolah limbah bekas evaporasi lalu mengkaji karakteristik nya. Penelitian ini akan mengkaji beberapa pelarut hasil ekstraksi bahan alam yang sering digunakan mahasiswa dan juga penghasil limbah terbanyak, melalui karakterisasi titik didih, indeks bias, HPLC dan FTIR yang nantinya akan dibandingkan dengan pelarut murni (p.a) dan teknis. Dengan harapan hasil penelitian dapat menjadi solusi dalam pengurangan limbah kimia di laboratorium FMIPA Unesa.

2. Metode

2.1. Alat dan Bahan

Penelitian ini menggunakan alat sebagai berikut : gelas ukur, gelas kimia, neraca analitik, pipet tetes, botol kaca, botol jirigen, termometer, corong kaca, labu dasar bulat, batu didih, penangas listrik, *rotatory evaporator (Buchi R-100)*, refraktometer (*Atago*), HPLC (*Hewlett Packard S-1050*) dan FT-IR (*Perkin Elmer*).

Penelitian ini menggunakan bahan sebagai berikut : limbah pelarut organik hasil ekstraksi (metanol, etanol dan n-heksana), methanol p.a, methanol teknis, etanol p.a, etanol teknis, n-heksana p.a, n-heksana teknis dan aquades.

2.2. Prosedur Penelitian

Penelitian yang akan dilakukan adalah dengan melakukan sampling limbah hasil evaporasi mahasiswa penelitian yang menggunakan pelarut organik etanol, metanol dan n-heksana. Sampel yang diambil yaitu limbah hasil evaporasi yang sebelumnya dilakukan proses maserasi. Setelah melalui maserasi kemudian disaring sehingga filtrate yang dihasilkan dimasukkan ke alat rotary evaporator. Alat rotary evaporator akan menghasilkan ekstrak dan pelarut hasil evaporator. Pelarut ini yang nantinya akan digunakan sebagai sampel. Selanjutnya sampel tersebut akan dibandingkan dengan pelarut murni (pro analis) dan pelarut teknis melalui pengujian titik didih, indek bias dengan refractometer, kadar kemurnian dengan pengujian HPLC dan korelasi spektrum masing-masing pelarut dengan pengujian FT-IR.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Pelarut organik merupakan bahan kimia yang sering digunakan dilaboratorium kimia organik untuk mengekstrak bahan alam. Ekstrak yang diperoleh selanjutnya dipisahkan dengan pelarutnya menggunakan *rotary vacuum evaporator*. Sebagian besar pelarut hasil ekstraksi jarang digunakan kembali dikarenakan dianggap kemurnian pelarut tersebut telah berkurang. Limbah pelarut hasil ekstraksi yang diuji dalam penelitian ini adalah metanol, etanol dan n-heksan. Limbah pelarut tersebut dilakukan penguapan kembali dengan evaporator sehingga dihasilkan pelarut evaporasi ke-2. Pelarut-pelarut hasil evaporasi ke-2 dibandingkan dengan pelarut p.a dan teknis melalui uji karakterisasi dengan titik didih, indeks bias, HPLC dan FTIR.

3.1. Titik Didih

Analisis kualitatif banyak digunakan untuk mengidentifikasi karakteristik dari zat tertentu. Dalam mengidentifikasi zat organik yang berupa sampel cair dapat dimulai dengan penentuan sifat fisik dengan mengamati titik didih dan indeks bias. Titik didih merupakan suhu yang menunjukkan tekanan uap diatas permukaan zat cair sama dengan tekanan udara luar. Penentuan titik didih zat cair secara makro dilakukan pada saat pemurnian zat cair dengan menggunakan metode destilasi sederhana. Pemurnian merupakan suatu proses memurnikan suatu campuran untuk memperoleh zat-zat murni. Jarang sekali ditemukan suatu reaksi organik yang dapat memberikan hasil yang murni, yaitu suatu senyawa yang antara lain adalah hasil sampingan bahan baku yang tidak larut [4].

Tabel 1. Perbandingan Titik Didih Pelarut Hasil Evaporasi Dengan Pelarut Murni dan p.a

Sampel	Titik didih (°C)
Metanol	
Metanol p.a	64,7
Metanol teknis	65
Metanol hasil evaporasi	65
Etanol	
Etanol p.a	78
Etanol teknis	79,7
Etanol hasil evaporasi	79,8
n-heksana	
n-heksana p.a	69
n-heksana teknis	69
n-heksana hasil evaporasi	69

Berdasarkan data pengukuran titik didih menunjukkan bahwa pelarut metanol, etanol dan n-heksana dari hasil evaporasi memiliki titik didih yang hampir dengan titik didih pelarut p.a atau teknis. Hal tersebut menunjukkan karakterisasi berdasarkan titik didih dari pelarut hasil evaporator hampir sama dengan pelarut p.a dan teknis.

3.2. Indeks Bias

Analisis kualitatif dalam karakterisasi pelarut organik berdasarkan sifat fisik adalah penentuan indeks bias pelarut organik. Pengukuran indeks bias dilakukan dengan alat refraktometer. Prinsip dari refraktometer ini berdasarkan refraksi cahaya. Indeks bias pada medium didefinisikan sebagai perbandingan antara kecepatan cahaya dalam ruang hampa udara dengan cepat rambat cahaya pada suatu medium. Nilai dari indeks bias tidak pernah lebih kecil dari satu. Seberkas cahaya yang datang dan membentuk sudut terhadap permukaan, maka berkas cahaya akan dibelokkan sewaktu memasuki medium baru, dimana pembelokan cahaya tersebut dikatakan sebagai pembiasan [5].

Tabel 2. Perbandingan Indeks Bias Pelarut Hasil Evaporasi Dengan Pelarut Murni (p. a.) dan Teknis.

Pelarut	Indeks Bias		
	Murni (p.a)	Sebelum evaporasi (Teknis)	Hasil Evaporasi
Metanol	1,33154	1,33119	1,33115
Etanol	1,36141	1,36012	1,36009
n-heksana	1,37297	1,37253	1,37250

Berdasarkan data indeks bias dari beberapa pelarut organik pada tabel 2 menunjukkan bahwa pelarut n-heksana, metanol dan etanol hasil evaporasi memiliki indeks bias yang hampir sama dengan sebelum evaporasi/teknis. Hal tersebut menunjukkan bahwa karakteristik dan kemurnian pelarut hasil evaporasi hampir sama dengan pelarut teknis berdasarkan nilai indeks biasnya.

Selanjutnya, analisis secara kuantitatif pelarut organik dilakukan dengan pengujian menggunakan instrumen HPLC dan FTIR untuk mengetahui lebih lanjut karakterisasi serta kemurnian pelarut organik hasil evaporasi dibandingkan dengan pelarut p.a dan teknis.

3.3. HPLC

HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) adalah teknik pemisahan. Prinsip dasar pengujian dengan HPLC yaitu pemisahan analit berdasarkan tingkat kepolarannya. HPLC terdiri dari kolom yang bertindak sebagai fasa diam dan larutan sampel yang diuji bertindak sebagai fasa gerak. Perbedaan HPLC dengan alat kromatografi yang lain terletak pada tekanan tinggi yang difungsikan untuk mendorong fasa gerak. Campuran analit akan terpisah berdasarkan kepolaran dan kecepatan suatu analit untuk sampai ke detektor detektor (waktu retensinya) akan berbeda, hal ini akan teramati pada spektrum yang puncak-puncaknya terpisah [6].

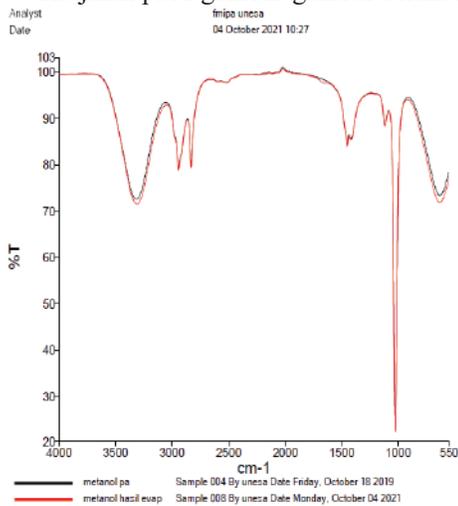
Tabel 3. Hasil HPLC dari masing-masing pelarut

Pelarut	Hasil HPLC
Heksan p.a	96,48%
Heksan teknis	90.24%
Heksan hasil evap	90,94%
Metanol p.a	98,52%
Metanol teknis	98.49%
Metanol hasil evap	98.43%
Etanol p.a	98.65%
Etanol Teknis	68,74 %
Etanol hasil evap	68,23 %

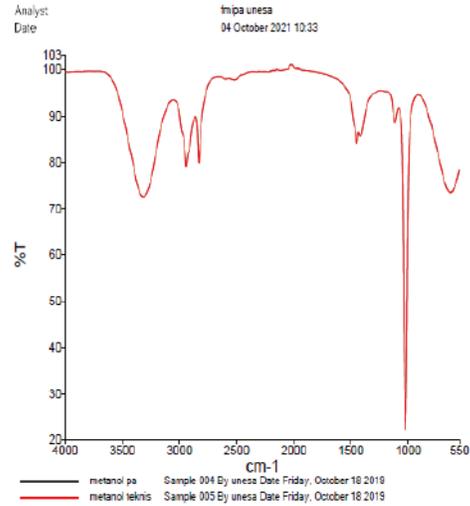
Hasil uji HPLC terhadap pelarut *n*-heksana diperoleh bahwa *n*-heksana hasil evaporasi memiliki karakteristik dan kemurnian mendekati pelarut *n*-heksana teknis. Begitu juga dengan pelarut metanol dan etanol hasil evaporasi memiliki kemurnian mendekati metanol teknis dan etanol teknis. Hal tersebut menunjukkan bahwa karakteristik dan kemurnian pelarut hasil evaporasi hampir sama dengan pelarut teknis berdasarkan hasil uji HPLC.

3.4. FT-IR

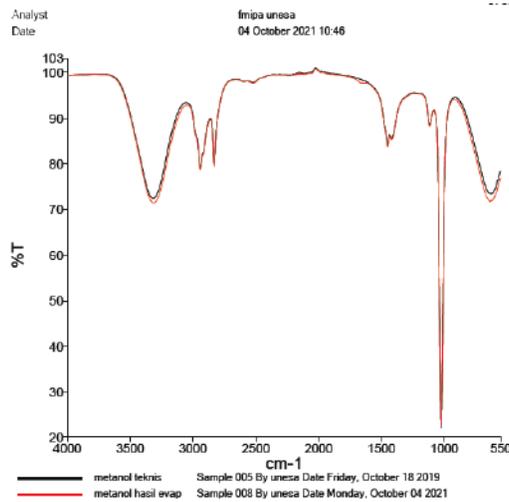
FT-IR singkatan dari *Fourier Transform Infra Red*, merupakan salah satu instrument yang berprinsip spektroskopi inframerah yang dilengkapi transformasi fourier untuk mendeteksi dan menganalisis hasil spektrum yang berguna dalam identifikasi senyawa organik karena spektrum yang dihasilkan sangat kompleks yang terdiri dari beberapa puncak. Selain itu, setiap kelompok fungsional akan menyerap sinar inframerah pada frekuensi yang spesifik. Pelarut hasil evaporasi dianalisis dengan FTIR untuk melihat gugus fungsi berdasarkan pada intensitas cahaya inframerah yang diserap selanjutnya dibandingkan dengan hasil analisis FTIR dari pelarut p.a atau teknis sehingga diperoleh angka korelasi yang menunjukkan terdapat linieritas antara pelarut hasil evaporasi dengan pelarut p.a dan teknis. Adapun hasil pembacaan spektrum dengan FTIR disajikan pada gambar-gambar berikut :



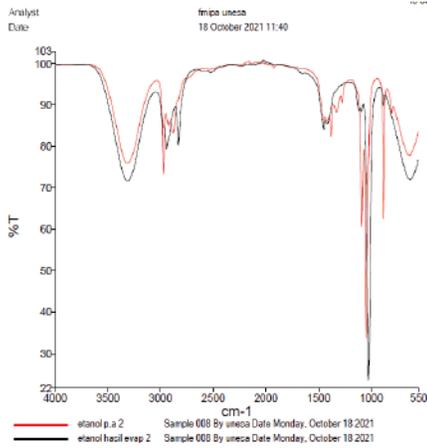
Gambar 1. Spektrum IR Metanol p.a-hasil evap



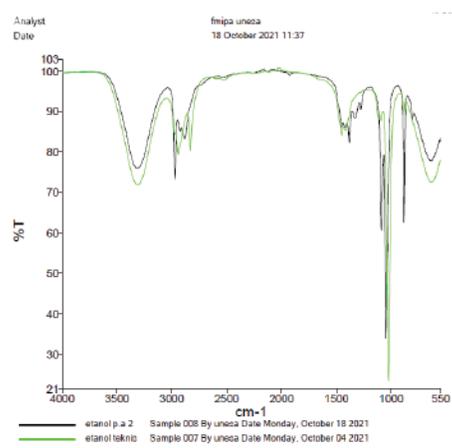
Gambar 2. Spektrum IR Metanol p.a-teknis



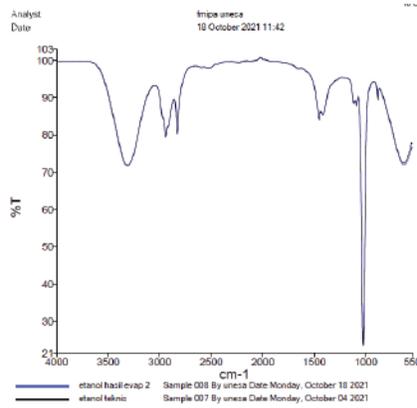
Gambar 3. Spektrum IR Metanol teknis-hasil evap



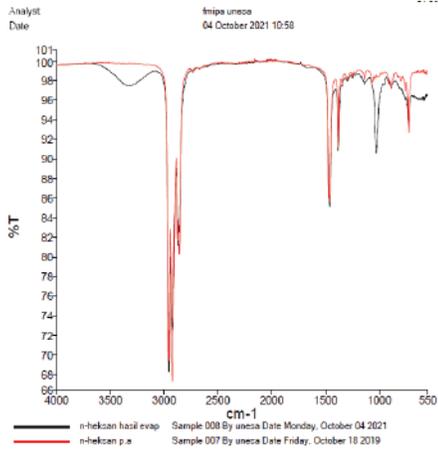
Gambar 4. Spektrum IR Etanol p.a-hasil evap



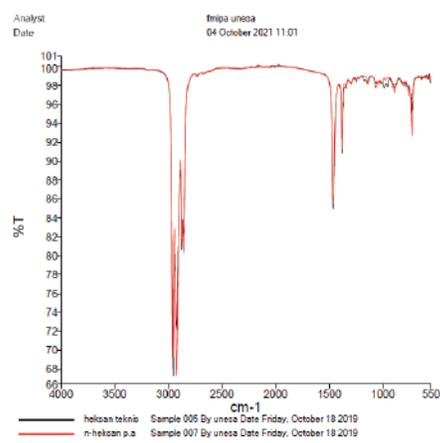
Gambar 5. Spektrum IR Etanol p.a-teknis



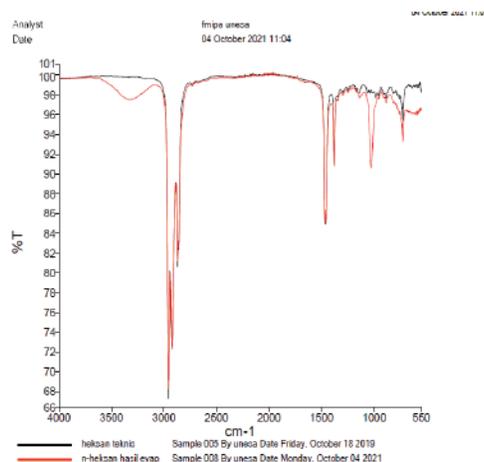
Gambar 6. Spektrum IR Etanol teknis-hasil evap



Gambar 7. Spektrum IR n-heksana p.a-hasil evap



Gambar 8. Spektrum IR n-heksana p.a-teknis



Gambar 9. Spektrum IR n-heksana teknis-hasil evaporasi

Data spektrum yang diperoleh hasil pembacaan di daerah serapan utuh (4000-550 cm⁻¹) yang disajikan pada gambar 1-3 menunjukkan pola spektrum inframerah yang dihasilkan dari pelarut metanol p.a, teknis dan hasil evaporasi memberikan pola serapan yang hampir sama dan hanya berbeda sedikit pada nilai kuantitatif absorbansi pada masing-masing spektrumnya. Hal tersebut juga terjadi pada data spektrum pada gambar 3-6 yang menunjukkan pola spektrum inframerah yang dihasilkan dari pelarut etanol teknis-hasil evaporasi memberikan pola serapan yang mirip dan hanya berbeda pada nilai kuantitatif absorbansi masing-masing spektrumnya. Sedangkan pada pola spektrum inframerah pelarut etanol p.a-teknis dan etanol p.a-hasil evaporasi terdapat puncak-puncak lain menunjukkan adanya pengotor pada pelarut yang diuji. Begitupun dengan data spektrum yang dihasilkan pada gambar 7-9 juga menunjukkan pola spektrum inframerah yang dihasilkan dari pelarut n-heksana p.a-teknis memberikan pola serapan yang hampir sama dan hanya berbeda pada nilai kuantitatif absorbansi masing-masing spektrumnya. Sedangkan pada pola spektrum inframerah antara pelarut n-heksana p.a-hasil evaporasi dan etanol teknis –hasil evaporasi terdapat puncak-puncak lain yang menunjukkan adanya pengotor pada pelarut yang diuji. Penentuan kemurnian dari pelarut hasil evaporasi dengan pelarut p.a dan teknis dapat diketahui dari angka korelasi yang disajikan pada tabel 4.

Tabel 4. Hasil analisis FTIR Terkait Korelasi Antara Pelarut p.a, Teknis dan Hasil Evaporasi

Jenis Pelarut	Pembandingan	Angka korelasi
Metanol	Metanol p.a- teknis	0,999723
	Metanol p.a-hasil evaporasi	0,999319
	Metanol teknis-hasil evaporasi	0,999362
Etanol	Etanol p.a- teknis	0,0815532
	Etanol p.a-hasil evaporasi	0,1030900

Jenis Pelarut	Pembandingan	Angka korelasi
	Etanol teknis-hasil evaporasi	0,9992090
n-Heksana	n-Heksan p.a- teknis	0,949431
	n-Heksan p.a-hasil evaporasi	0,955294
	n-Heksan teknis-hasil evaporasi	0.992174

Pada table 4. dapat diketahui bahwa pelarut metanol memiliki karakteristik yang hampir sama antara methanol p.a, teknis dan hasil evaporasi. Hal tersebut ditunjukkan dengan uji FTIR yang menyatakan nilai korelasi menunjukkan angka mendekati satu. Akan tetapi, nilai korelasi tertinggi berasal dari penujian korelasi antara metanol p.a dengan teknis yaitu 0.999362. Hal tersebut menunjukkan bahwa karakteristik dan kemurnian metanol hasil evaporator yang hampir sama dengan metanol teknis.

Pada tabel 4 juga diketahui bahwa pelarut etanol hasil evaporasi memiliki karakteristik yang sama dengan etanol teknis ditunjukkan dengan nilai korelasi dari uji FTIR yaitu 0,9992090 yang mendekati angka satu. Sedangkan nilai korelasi antara etanol p.a dengan etanol teknis maupun etanol hasil evaporasi sangat kecil atau jauh dari nilai satu. Hal tersebut dapat dipengaruhi oleh kemurnian pelarut etanol teknis yang digunakan selama proses ekstraksi sebelum dilakukan evaporasi. Berdasarkan hasil uji FTIR dapat diketahui bahwa dalam pelarut teknis mengandung campuran atau impuritis yang mempengaruhi kemurnian etanol teknis. Impuritis yang terkandung dalam etanol seperti air memberikan pengaruh signifikan pada konsentrasi etanol. Kecurangan yang dilakukan oleh penjual etanol adalah berjualan etanol teknis 96% yang ditambahkan dengan air sehingga konsentrasi etanol teknis yang diperjualbelikan pada konsumen menurun. Kecurangan tersebut didukung dengan sulitnya membedakan antara etanol teknis dengan konsentrasi tinggi atau rendah karena massa jenis etanol ($0,8 \text{ gr/cm}^3$) [7] yang mendekati air (1 gr/cm^3) [8], sehingga sangat sulit dibedakan hanya dengan pengamatan mata.

Pada tabel 4. juga dapat diketahui bahwa pelarut n-heksana hasil evaporasi memiliki nilai korelasi dengan n-heksana p.a dan teknis dari uji FTIR yang mendekati angka satu. Namun, angka korelasi terbaik ditunjukkan pada hasil FT-IR dari n-heksana teknis-hasil evaporasi yaitu 0.992174. Hal tersebut menunjukkan pelarut n-heksana hasil evaporasi memiliki karakteristik dan kemurnian yang mendekati n-heksana teknis.

Berdasarkan hasil uji karakterisasi dengan FT-IR terkait korelasi pelarut etanol, metanol dan n-heksana dari hasil evaporasi dengan pelrut p.a dan teknis menunjukkan bahwa pelarut hasil evaporasi memiliki karakteristik dan kemurnian yang hampir sama dengan pelarut teknis. Hal tersebut didukung dengan nilai korelasi dari uji FT-IR antara pelarut hasil evaporasi dengan pelarut teknis yang mendekati angka satu dan paling tinggi dibandingkan nilai korelasi pelrut hasil evaporasi dengan pelarut p.a maupun pelarut p.a dengan pelarut teknis.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil uji karakterisasi pelarut metanol, etanol dan n-heksana dari hasil evaporasi melalui pengujian titik didih, indeks bias, HPLC dan FTIR dengan dibandingkan pelarut p.a dan teknis menunjukkan bahwa pelarut hasil evaporasi memiliki karakterisasi dan kemurnian yang mendekati pelarut teknis. Hasil uji HPLC menunjukkan pelarut metanol hasil evaporasi memiliki tingkat kemurnian sebesar 90,43%, etanol hasil evaporasi 68,23% dan n-heksana hasil evaporasi

90,94%. Hasil uji korelasi FTIR menunjukkan nilai korelasi tertinggi pada pengujian metanol teknis-metanol hasil evaporasi sebesar 0.999362, etanol teknis-etanol hasil evaporasi sebesar 0,9992090, n-heksana teknis- n-heksana hasil evaporasi sebesar 0.992174. Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa pelarut hasil evaporasi dapat dipergunakan kembali dan diharapkan mampu mengurangi limbah cair dari laboratorium kimia.

Daftar Pustaka

- [1] A. Pudjaatmaka and Hadyana, *Kamus Kimia*. Jakarta: Balai Pustaka, 2002.
- [2] Anonim, “Pelarut dalam reaksi kimi,” 2019. https://id.wikipedia.org/wiki/Pelarut_dalam_reaksi_kimia (accessed Jul. 30, 2021).
- [3] Sugito Bambang,dkk. 2017. Pengolahan Limbah Radioaktif cair Secara Evaporasi di Instansi pengelolaan Limbah radioaktif.PTLR Batan Gd. 50 kawasan Puspiptek Serpong. ISSN. 0852 – 2979.
- [4] M. Chandra, “Pemurnian,” *Jurnal Kimia FMIPA Unes*, vol. 8, no. 1, p. 26, 2016.
- [5] M. Schulze, K. Rüdiger, M. Jung, and R. Grossfeld, “Use of refractometry as a new management tool in AI boar centers for quality assurance of extender preparations,” *Animal reproduction science*, vol. 152, no. 1, pp. 77–82, 2015.
- [6] R. Ardianingsih, “Penggunaan High Performance Liquid Cromatography (HPLC) Dalam Proses AnalisaDeteksi ion,” *Berita digantara*, vol. 10, no. 4, pp. 101–104, 2009.
- [7] R. Kurniawan, Salafudin, H. Nugraha, and F. Sandi, “Produksi Etanol Secara Sinambung Dengan Sel Tertambat Menggunakan Bioreaktor Tangki Berpengaduk,” Semarang, 2010, vol. 9, pp. 1–8.
- [8] Nurlaili and M. Haiyum, “Mengukur Massa Jenis Air Dan Minyak Tanah Dengan Menggunakan Hukum Archimedes,” Lhokseumawe, 2012, pp. 331–336.

Pengaruh Variasi Komposisi Polimer Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Dengan Metode Cetak Sebagai Komponen Penjebak Elektrolit dan Peningkatan Kinerja *Dye-Sensitized Solar Cell* (DSSC)

The Effect of Variations in Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Polymer Composition Using the Casting Method as an Electrolyte Trapping Component and Improved *Dye-Sensitized Solar Cell* (DSSC) Performance

Amalina Nur Fidiyah*, Nita Kusumawati

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang Wiyata No.62, Kota Surabaya, Indonesia

*corresponding author: nitakusumawati@unesa.ac.id

Abstrak. Sel surya tersensitasi warna (DSSC) merupakan energi terbarukan sebagai upaya mengatasi kebutuhan energi listrik. DSSC memiliki komponen utama yaitu counter elektroda, photo elektroda, elektrolit, dan pewarna. Zat pewarna alami digunakan sebagai sensitizer yaitu klorofil dari daun suji pH optimum. Pada komponen elektrolit mengalami kebocoran elektrolit disebabkan oleh penggunaan elektrolit cair sehingga mempengaruhi stabilitas DSSC. Dari permasalahan tersebut dilakukan pembuatan elektrolit polimer Polyvinylidene Fluoride (PVDF) yang diharapkan untuk memperbaiki stabilitas dan meningkatkan nilai efisiensi. Pembuatan polimer PVDF menggunakan metode cetak variasi komposisi 16%, 18%, 20% dan didapatkan variasi komposisi terbaik yaitu 18%. Adapun analisis yang digunakan yaitu spektrofotometri UV-Visible, voltametri siklik, dan pengukuran multimeter. Hasil analisis UV-Visible serapan panjang gelombang klorofil a sebesar 464,5 nm dan klorofil b sebesar 664,5 nm. Hasil analisis voltametri menunjukkan energi HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) sebesar -4,315 eV dan energi LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sebesar -3,1201 eV, dan band gap sebesar 1,19581 eV. Hasil studi folvotaiik didapatkan efisiensi sebesar 0.688%. Hasil ini menunjukkan bahwa polimer PVDF berpotensi sebagai penjebak elektrolit pada DSSC.

Kata-kata kunci: DSSC, polimer PVDF

Abstract. Color-sensitized solar cells (DSSC) are renewable energy as an effort to overcome the need for electrical energy. DSSC has main components, namely counter electrode, photo electrode, electrolyte, and dye. Natural dye is used as a sensitizer, namely chlorophyll from suji leaves at optimum pH. In the electrolyte component, electrolyte leakage is caused by the use of liquid electrolyte so that it affects the stability of the DSSC. From these problems, Polyvinylidene Fluoride (PVDF) polymer electrolyte was made which is expected to improve stability and increase efficiency. The manufacture of PVDF polymer using the method of composition variation of 16%, 18%, 20% and the best composition variation is 18%. The results of UV-Visible analysis showed that the absorption wavelength of chlorophyll a was 464.5 nm and chlorophyll b was 664.5 nm. The results of voltammetric analysis showed that the HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) energy was -4.315 eV and the LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) energy was -3.1201 eV, and the band gap was 1.19581 eV. The results of the folivotaic study showed an efficiency of 0.688%. These results indicate that PVDF polymer has potential as an electrolyte trap in DSSC.

Keyword: DSSC, PVDF Polymer

1. Pendahuluan

Saat ini energi alternatif sangat dibutuhkan untuk memenuhi kebutuhan listrik yang disebabkan oleh kelangkaan bahan bakar fosil sebagai sumber energi. Energi alternatif tersebut yaitu energi matahari [1]. Energi matahari dapat dikonversikan menjadi energi listrik melalui teknologi sel surya (*Solar Cell*). Pada umumnya sel surya menggunakan bahan anorganik seperti silikon yang mengandung bahan logam berbahaya dan tidak ramah lingkungan. Untuk mengatasi permasalahan tersebut perlu dikembangkan *Dye-Sensitized Solar Cell* (DSSC). Dibandingkan sel surya anorganik, DSSC memiliki kelebihan diantaranya ramah lingkungan, biokompatibel, dan biaya produksi rendah [2]. DSSC merupakan rangkaian kompleks yang dapat mengonversi energi matahari menjadi energi listrik dengan sensitasi celah pita semikonduktor. Komponen utama pada DSSC yaitu counter-elektroda, semikonduktor, elektrolit, dan pewarna. Umumnya counter-elektroda yang banyak digunakan yaitu Pt yang berfungsi untuk meregenerasi elektrolit sehingga counter-elektrode sebaiknya memiliki resistensi yang rendah sehingga tidak mempengaruhi pertukaran muatan dan arus yang tinggi. Selanjutnya elektrolit mengandung I^-/I_3^- berfungsi menghantarkan elektron ke pewarna. Kemudian komponen semikonduktor yang umum digunakan yaitu TiO_2 yang fungsinya dapat mencegah rekombinasi elektron dengan warna. Sedangkan pewarna merupakan molekul yang menyerap radiasi matahari dan menyuntikkan elektron ke dalam pita konduksi semikonduktor [3].

Kinerja DSSC dipengaruhi oleh pewarna. Pewarna yang sering digunakan sebagai sensitizer pada DSSC yaitu pewarna kompleks sintesis karena memiliki kepekaan yang baik dan warna serapan yang banyak. Kelemahan dari pewarna sintesis yaitu mengandung logam berat, tidak ramah lingkungan, dan biaya produksi yang mahal [2]. Oleh sebab itu penggunaan pewarna alami merupakan alternatif yang sangat baik sebagai fotosensitizer. Fotosensitizer dari pewarna alami yang sangat ideal yaitu klorofil karena memiliki sifat yang sangat stabil [4]. Dalam penelitian ini pewarna alami yang digunakan yaitu daun suji karena memiliki pigmen klorofil yang tinggi dan dapat menyerap cahaya dengan panjang gelombang sebesar 400-700 nm. Selain itu pigmen klorofil dapat membentuk ikatan yang sangat baik dengan TiO_2 karena klorofil memiliki gugus karboksilat sehingga akan meningkatkan nilai efisiensi dalam konversi energi pada DSSC [5].

Kinerja jangka panjang atau stabilitas DSSC juga dipengaruhi oleh elektrolit. Pada umumnya jenis elektrolit yang digunakan pada DSSC yaitu elektrolit cair. Namun elektrolit cair sering mengalami kebocoran sehingga dapat menghambat pembuatan DSSC komersial [6]. Selain itu elektrolit cair tidak dapat bertahan dalam jangka waktu lama sehingga akan mempengaruhi kinerja jangka panjang atau stabilitas DSSC. Untuk mengatasi masalah tersebut dilakukan pembuatan elektrolit berbasis polimer yang memiliki nilai konduktivitas ionik dan kinerja jangka panjang yang baik [7]. Elektrolit berbasis polimer direndam ke dalam larutan elektrolit agar memiliki kekuatan mekanik dan kinerja jangka panjang yang baik [8]. Basis polimer yang digunakan pada penelitian ini yaitu Polyvinylidene Fluoride (PVDF). Elektrolit polimer berbasis PVDF memiliki sifat ideal antara lain : (1) memiliki kekuatan mekanik; (2) stabilitas termal; dan (3) stabilitas elektrokimia [9]. Polimer PVDF merupakan jenis polimer yang bersifat hidrofobik sehingga menyebabkan penurunan mobilitas ion I^-/I_3^- [10].

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan elektrolit berbasis polimer PVDF variasi komposisi 16%, 18%, dan 20% dengan metode cetak dan direndam ke dalam larutan elektrolit. Untuk mengetahui panjang gelombang serapan dilakukan analisis spektrofotometri UV-Vis. Selanjutnya analisis voltametri siklik dilakukan untuk mengetahui energi celah pita dengan menentukan keadaan HOMO dan LUMO dari klorofil. Pengukuran efisiensi dengan menggunakan multimeter diperoleh tegangan dan arus yang kemudian diolah untuk mendapatkan Voc dan Jsc.

2. Bahan dan Metode

3.1. Bahan

Daun suji, etanol 96%, PVDF, kalium iodida (KI), etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), iodin (I_2), TiO_2

3.2. Alat

Gelas kimia, gelas ukur, spatula, neraca analitik, magnetic stirrer, evaporator, spektrofotometri uv-visible, voltametri siklik, multimeter krisbow, casting knife

3.4. Pembuatan Larutan Elektrolit

Ditimbang kalium iodida (KI) 0,06 g, etilen karbonat (EC) 0,4 g, propilen karbonat (PC) 0,4 g, dan iodin (I₂) 9,2 mg. Selanjutnya semua bahan yang telah ditimbang dihomogenasi menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 100 rpm selama 30 menit.

3.5. Pembuatan Pasta TiO₂

Ditimbang TiO₂ 0,2 g, polietilen glikol 1000 (PEG-1000) 0,08 g, larutan HNO₃ 0,4 mL, tween 80 0,05 mL. TiO₂ yang telah ditimbang ditambahkan larutan HNO₃ dan diaduk menggunakan spatula

3.6. Pembuatan Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)

Daun suji dicuci dengan air mengalir hingga bersih. Setelah itu daun suji segar ditimbang dan dipotong hingga berukuran kecil dengan perbandingan b/v daun suji dan pelarut yaitu 1:6 selama 24 jam. Daun suji yang telah ditimbang sebanyak 30 gr direndam pelarut etanol p.a 150 mL dan ditambahkan HCL 0,1 N dan NaOH 0,1 N selama 24 jam sehingga didapatkan pH 2, 7, 12. Hasil maserasi daun suji dievaporasi menggunakan evaporator untuk mendapatkan pigmen klorofil.

3.7. Pembuatan Membran PVDF

Membran PVDF dibuat dengan variasi komposisi 16%, 18%, dan 20% dengan teknik inversi fasa. Adapun pelarut yang digunakan yaitu aseton dan dimetil asetamida (DMAc). Pada pembuatan larutan PVDF mula-mula ditimbang PVDF sebanyak 1,6 g, 1,8 g, 2,0 g, aseton 4 gram, dan DMAc 6 g. Selanjutnya pada pembuatan membran, PVDF dengan berat yang berbeda ditambahkan secara bertahap pelarut DMAc dan pelarut aseton dihomogenasi menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 270 rpm suhu 65°C selama 12 jam.

3.8. Perangkaian DSSC

Komponen utama pada DSSC yaitu kaca FTO katoda, FTO anoda, dan elektrolit. Pada kaca FTO anoda dilapisi pasta TiO₂ dengan dibatasi samping kanan, kiri, atas kaca dengan menggunakan selotif sebesar 0,5 cm sehingga dengan ketebalan 0,2 mm selanjutny diratakan dengan metode *doctor blade*. Kemudian disinterring dengan suhu 60 menit dan suhu 450 °C. Selanjutnya direndam ke dalam pewarna. Kaca FTO anoda dilapisi karbon hasil pembakaran lilin lalu ditempelkan membran PVDF di atasnya dan direndam ke dalam larutan elektrolit. Kemudian dirangkai menggunakan penjepit

3.9. Karakterisasi

Panjang gelombang serapan klorofil dianalisis menggunakan instrumen spektrofotometer Uv-Visible dengan panjang gelombang cahaya dengan rentang sebesar 400-800 nm. Analisis voltametri siklik untuk arus potensial analit.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

3.1. Pembuatan Membran PVDF

Membran PVDF merupakan membran polimer yang memiliki ketahanan termal dan kekuatan mekanik yang baik. Membran PVDF juga memiliki stabilitas elektrokimia yg baik [11]. Pada pembuatan membran PVDF menggunakan pelarut aseton dan DMAc dengan variasi komposisi 16%, 18%, dan 20% diperoleh seperti tabel-1.

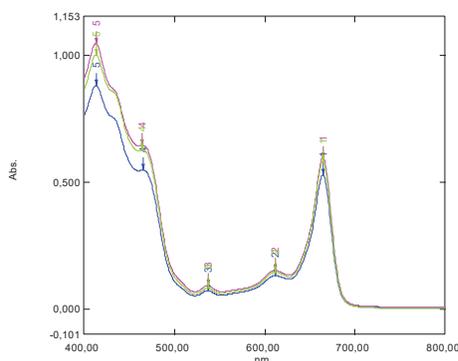
Tabel 1. perbandingan variasi komposisi PVDF

Komposisi	PVDF (g)	Aseton (g)	DMAc (g)
16%	1,6	4	6
18%	1,8	4	6
20%	2,0	4	6

Variasi komposisi dilakukan untuk mengetahui pengaruhnya terhadap kepadatan membran PVDF. elanjutnya kepadatan membran berpengaruh terhadap laju alir transfer elektron pada DSSC. Pada penelitian ini variasi komposisi terbaik yaitu komposisi 18% dengan 12 jam pengadukan, pada variasi komposisi tersebut merupakan variasi komposisi yang stabil dibandingkan variasi komposisi lain. Metode yang digunakan dalam pembuatan membran PVDF yaitu inversi fasa dengan teknik presipitasi perendaman. Inversi fasa merupakan serangkaian proses perubahan fasa cair menjadi fasa padat yang dilakukan untuk mendapatkan membran dengan pengkondisian tertentu. Pemilihan teknik inversi fasa pada pembuatan membran PVDF dikarenakan metode tersebut menghasilkan membran yang memiliki bentuk morfologi berpori, padat, dan kompak [12]. Pada pembuatan membrane PVDF menggunakan pelarut aseton dan non-pelarut DMAc. Aseton berfungsi untuk melarutkan non-pelarut sehingga larutan memiliki kelarutan sempurna. Pelarut berfungsi untuk tercapainya kelarutan dengan sempurna dalam proses preparasi membran PVDF [13]. Tahap pertama proses pembuatan membran PVDF yaitu menuang larutan membran pada kaca yang telah dibatasi dengan ukuran 0,4 mm lalu dicetak menggunakan alat *casting knife*. Setelah proses pencetakan membrane dibiarkan selama 5 menit. Tujuan dari waktu pendiaman selama 5 menit ini untuk menghilangkan gelembung udara selama proses pencetakan berlangsung. Selanjutnya dilakukan proses inversi fasa dengan DMAc akan menghasilkan membrane PVDF yang memiliki struktur padat. Hal ini dapat terjadi dikarenakan pada saat pengendapan terjadi difusi non-pelarut selama proses inversi fasa berlangsung. Proses inversi fasa dilakukan dengan dua kali pengulangan masing-masing pengulangan berlangsung selama 30 menit pada suhu 30°C [14].

3.2. Analisis Uv-Visible

Analisis UV-visible dilakukan untuk mengetahui serapan panjang gelombang dari ekstrak daun suji. Daun suji dipilih sebagai pewarna alami karena memiliki pigmen klorofil. Pigmen klorofil yang ada terdapat pada daun suji terdiri dari klorofil a dan klorofil b. Klorofil a memiliki panjang gelombang 430 nm dan klorofil b memiliki Panjang gelombang 630 nm [15]. Klorofil memiliki pengaruh dalam peningkatan efisiensi DSSC. Pada pigmen klorofil ditemukan sebanyak satu inti porifirin dan satu atom Mg yang terikat kuat di tengah pigmen klorofil dan juga ditemukan sebanyak satu rantai hidrokarbon panjang yang tergabung melalui gugus karboksilat [16]. Hasil maserasi daun suji dievaporasi menggunakan evaporator untuk mendapatkan pigmen klorofil. Tujuan dilakukannya variasi pH yaitu untuk mengetahui pH optimum yang dimiliki klorofil. Selanjutnya dianalisis dengan spektrofotometri Uv-Vis dan didapatkan data sebagai berikut:



Gambar 1. Grafik hasil analisis klorofil Spektrofotometri Uv-Vis

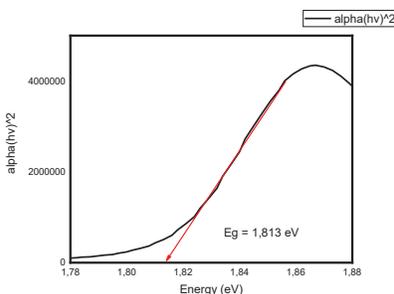
Tabel 2. Serapan panjang gelombang klorofil b menggunakan spektrofotometri Uv-Vis

pH	Klorofil a		Klorofil b	
	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi	Panjang gelombang (nm)	Absorbansi
2	464,50	0,645	664,50	0,594
7	465,00	0,548	664,50	0,527
12	464,50	0,627	664,50	0,579

Berdasarkan data panjang gelombang di atas jenis klorofil yang digunakan pada penelitian ini yaitu klorofil b dengan variasi pH 2, 7, dan 12 tidak jauh berbeda sehingga dapat ditinjau dari nilai absorbansi terbesar klorofil b yaitu sebesar 0,594 pada variasi pH 2.

Serapan panjang gelombang klorofil b menyebabkan pergeseran panjang gelombang klorofil akibatnya molekul pewarna klorofil melepaskan proton H^+ oleh gugus $-OH$. Pelepasan proton akan membentuk konjugat basa. Semakin besar variasi pH maka semakin banyak porifirin dan atom Mg yang terbentuk akan menyebabkan peningkatan ikatan yang semakin kuat antara klorofil dan TiO_2 juga menyebabkan gugus hidroksil terlepas dari permukaan TiO_2 [16]. Struktur porifirin, atom Mg, dan rantai karbon yang ditemukan pada pigmen klorofil digunakan sebagai sensitizer untuk mengetahui kemampuan perlekatannya pada permukaan TiO_2 [17]. Berdasarkan hal tersebut dapat diketahui pH optimum klorofil yaitu pada keadaan asam yaitu pH 2.

Untuk menghitung energi celah pita dihitung dengan metode Tauc Plot didapatkan grafik seperti di bawah ini:



Gambar 2. Grafik metode Tauc Plot

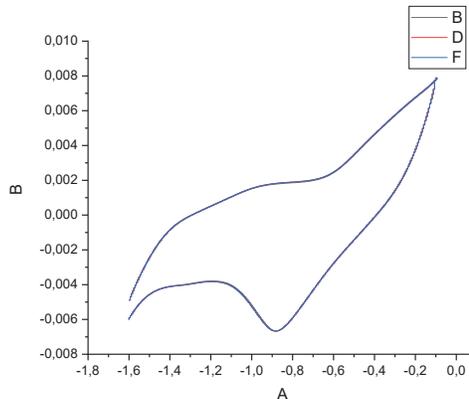
Berdasarkan grafik di atas didapatkan energi gap pada klorofil sebesar 1,813 eV.

3.3. Studi Elektrokimia Pewarna

Energi HOMO dan energi LUMO berperan penting pada studi elektrokimia pewarna. Pada studi ini pewarna yang dapat meregenerasi warna harus memiliki syarat memiliki energi HOMO yang lebih rendah dari potensi redoks elektrolit sebesar $-4,94$ eV. Sedangkan energi LUMO seharusnya lebih tinggi dari pita konduksi TiO_2 sebesar $-3,2$ eV [18].

3.4. Analisis Voltametri

Analisis voltametri siklik untuk mengetahui arus yang dihasilkan dari reaksi redoks pada analit. Untuk mengetahui suatu analit mengalami reaksi oksidasi yaitu dengan mengamati data HOMO dan untuk mengetahui suatu analit mengalami reaksi reduksi yaitu dengan mengamati data LUMO [19]. HOMO dan LUMO yang dihasilkan kemudian diolah menggunakan sebuah aplikasi Origin. Berikut grafik yang didapatkan dari analisis voltametri:



Gambar 3. Analisis Voltametri Siklik Pada Klorofil

Pada analisis ini didapatkan energi HOMO klorofil sebesar -4,315 eV dan energi LUMO klorofil energi sebesar -3,1201 eV. Dari keadaan HOMO dan LUMO tersebut didapatkan band gap sebesar 1,19581 eV. Berdasarkan data HOMO dan LUMO yang didapatkan kemudian diolah dan diperoleh band gap. Semakin kecil nilai band gap maka semakin besar terjadinya eksitasi elektron. Eksitasi elektron akan menghasilkan arus listrik tinggi dan meningkatkan nilai efisiensi pada DSSC.

3.5. Studi Fotovoltaik

Untuk mengetahui besarnya arus dan tegangan DSSC dilakukan dengan menggunakan multimeter Krisbow di bawah sinar matahari. Pengukuran arus dan tegangan digunakan untuk mengetahui performa DSSC [20]. Selanjutnya arus dan tegangan diolah untuk mendapatkan Open Circuit Voltage (V_{oc}), Short Circuit Current Density (J_{sc}), Fill Factor (FF), dan efisiensi (η) [21].

$$\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}}$$

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad [20].$$

Hasil pengukuran rangkaian DSSC dengan menggunakan multimeter didapatkan arus sebesar $7,4 \times 10^{-3}$ mA dan tegangan sebesar 311 mV yang kemudian diolah untuk mendapatkan nilai V_{oc} sebesar 311 mV dan J_{sc} sebesar $0,002$ mA/cm². Selanjutnya data arus, tegangan, V_{oc} dan J_{sc} diolah dengan menggunakan rumus [21].

Tabel 3. Hasil Perhitungan FF dan Efisiensi

Studi Fotovoltaik	V (mV)	I (mA)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	P max	Efisiensi (1%)
16%	348	0,008	0,008	0,002666667	0,400862069	1,116	1,116

Studi Fotovoltaik	V (mV)	I (mA)	Voc(mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	P max	Efisiensi (1%)
18%	311	0,0074	0,0074	0,002466667	0,298948466	0,688	0,688
20%	238	0,0054	0,0054	0,0018	0,403127918	0,5181	0,5181

Ditinjau dari data di atas variasi komposisi PVDF, DSSC dengan menggunakan variasi komposisi PVDF 16% memiliki nilai efisiensi yang lebih tinggi dibandingkan nilai efisiensi variasi komposisi 18% dan 20%. Sedangkan nilai Jsc komposisi PVDF 20%. Berdasarkan kerapatan elektron, semakin besar % komposisi PVDF maka kerapatan elektron semakin padat sehingga proses transfer elektron menjadi semakin sulit.

4. Kesimpulan

Dalam penelitian ini telah dibuat membran PVDF variasi komposisi 16%, 18%, dan 20% dengan teknik inversi fasa yang menghasilkan membran polimer yang memiliki stabilitas elektrokimia yang baik. Adapun sensitizer yang digunakan yaitu pigmen klorofil yang didapatkan dari daun suji dengan variasi pH optimum 2. Pada analisis UV pigmen klorofil memiliki serapan panjang gelombang optimal sebesar 664,5 nm dan nilai absorbansi sebesar 0,594. Pada analisis voltametri didapatkan energi HOMO klorofil sebesar -4,315 eV dan energi LUMO klorofil energi sebesar -3,1201 eV, dan band gap sebesar 1,19581 eV. Efisiensi yang didapatkan dari perhitungan pada studi fotovoltaik sebesar 0,688 %. Hasil penelitian menunjukkan bahwa membran PVDF ini berpotensi sebagai penjebak elektrolit pada DSSC dan meningkatkan stabilitas DSSC dalam jangka panjang.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Tim Merah Putih Laboratorium Analitik Kimia UNESA yang telah memberikan saya tempat untuk mencoba hal-hal baru dalam bidang kimia dan keilmuan.

Daftar Pustaka

- [1] I. A. Sahito, F. Ahmed, Z. Khatri, K. C. Sun, and S. H. Jeong, "Enhanced ionic mobility and increased efficiency of dye-sensitized solar cell by adding lithium chloride in poly(vinylidene fluoride) nanofiber as electrolyte medium," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 24, pp. 13920–13929, 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1473-z.
- [2] M.-R. Kim, S.-H. Park, J.-U. Kim, and J.-K. Lee, "Dye-Sensitized Solar Cells Based on Polymer Electrolytes," *Sol. Cells - Dye. Devices*, no. November, 2011, doi: 10.5772/22237.
- [3] J. A. Pinem and R. S. Irianty, "Sintesis Membran Selulosa Asetat Untuk Desalinasi Air Payau," *J. Online Mhs. Bid. Tek. dan Sains*, vol. 3, no. 1, pp. 1–9, 2016.
- [4] K. C. Sun *et al.*, "A PVdF-based electrolyte membrane for a carbon counter electrode in dye-sensitized solar cells," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 34, pp. 20908–20918, 2017, doi: 10.1039/c7ra00005g.
- [5] R. M., "Chlorophylls and xanthophylls of crop plants as dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)," *J. Plant Sci. Phytopathol.*, vol. 1, no. 2, pp. 087–094, 2017, doi: 10.29328/journal.jpsp.1001011.
- [6] N. Kusumawati, P. Setiarso, M. M. Sianita, and S. Muslim, "Transport properties, mechanical behavior, thermal and chemical resistance of asymmetric flat sheet membrane prepared from PSf/PVDF blended membrane on gauze supporting layer," *Indones. J. Chem.*, vol. 18, no. 2, pp. 257–264, 2018, doi: 10.22146/ijc.27272.

- [7] T. Önen, M. Ö. Karakuş, R. Coşkun, and H. Çetin, "Reaching stability at DSSCs with new type gel electrolytes," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 385, no. July, 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.112082.
- [8] A. H. Ahliha, F. Nurosyid, and A. Supriyanto, "The chemical bonds effect of *Amaranthus hybridus* L. and *Dracaena Angustifolia* on TiO₂ as photo-sensitizer for dye-sensitized solar Cells (DSSC)," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1868, no. August, 2017, doi: 10.1063/1.4995165.
- [9] M. A. M. Al-Alwani, A. B. S. A. Al-Mashaan, and M. F. Abdullah, "Performance of the dye-sensitized solar cells fabricated using natural dyes from *Ixora coccinea* flowers and *Cymbopogon schoenanthus* leaves as sensitizers," *Int. J. Energy Res.*, vol. 43, no. 13, pp. 7229–7239, 2019, doi: 10.1002/er.4747.
- [10] G. Calogero, A. Bartolotta, G. Di Marco, A. Di Carlo, and F. Bonaccorso, "Vegetable-based dye-sensitized solar cells," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 10, pp. 3244–3294, 2015, doi: 10.1039/c4cs00309h.
- [11] B. N. Rao, R. P. Suvarna, and M. Raghavender, "Synthesis of gel polymer electrolyte with PEO/RbI/I₂ for DSSC applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 46, no. xxxx, pp. 4349–4355, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2020.09.661.
- [12] Y. Wu, Y. Li, Y. Wang, Q. Liu, Q. Chen, and M. Chen, "Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes," *J. Energy Chem.*, vol. 64, no. August, pp. 62–84, 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2021.04.007.
- [13] N. Kusumawati, P. Setiarso, S. Muslim, N. Purwidiani, "Synergistic Ability Of PSF and PVDF to Develop High-Performance PSF/PVDF Coated Membrane For Water Treatment", *Rasayan J. Chem*, vol.11, no.1, pp. 260-279, 2018, ISSN: 0974-1496
- [14] G. R. Guilen, Y. Pan, M. Li, E. M. V. Hoek, "Preparation and characterization of membrane formed by non solvent induced phase separation: a review", *Industrial and Engineering Chemistry Research Journal*, vol. 50 (7), pp. 3798-3817, 2011
- [15] A.H, Ahliha, F. Nurosyid, A. Supriyanto, and T. Kusumaningsih. 2018. Optical properties of anthocyanin dyes on TiO₂ as photosensitizers for application of dye-sensitized solar cell (DSSC). *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 333 (2018): 012018. doi: 10.1088/1757-899X/333/1/012018
- [16] A.H, Ahliha, F. Nurosyid, dan A. Supriyanto. 2018. Kajian pH klorofil terhadap ikatan kimia dye pada TiO₂ sebagai aplikasi *Dye-Sensitized Solar Cell* (DSSC). *Jurnal Fisika dan Aplikasinya*. 2018. Vol.14, No.01. doi:10.12962/j24604682.v14i1.3163
- [17] D. Indrasti, N. Andarwulan, E.H. Purnomo, and N.U.R Wulandari. Stability of chlorophyll as natural colorant: A review for suji (*dracaena angustifolia* (medik.) roxb.) leaves' case. *Curr. Res. Nutr. Food Sci.* 6(3): 609-625. doi: 10.12944/CRNFSJ.6.3.04.
- [18] R.R.Sova dan P.Setiarso. Studi Elektrokimia Klorofil dan Antosianin Sebagai Fotosensitizer DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell). *UNESA Journal of Chemistry*. Vol.10, N0.2. 2021.
- [19] D. Sinha, D. De, and A. Ayaz. 2020. Photo sensitizing and electrochemical performance analysis of mixed natural dye and nanostructured ZnO based DSSC. *Sadhana - Acad. Proc. Eng. Sci.* 45(2020): 175. doi: 10.1007/s12046- 020-01415-0.
- [20] S.Agustini, D.D.Risanti, dan D.Sawitri. Fabrikasi *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) Berdasarkan Fraksi Volume TiO₂ Anatase-Rutile dengan *Garcinia mangostana* dan *Rhoeo Spathacea* sebagai dye *Fotosensitizer*. *Jurnal Teknik POMITS*. Vol.2, No.2. 2013.
- [21] A.Sacco, "Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells", *Renew. Sustain. Energy Rev*, vol. 79, pp. 814–829, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.159>.

Analisa Kadar Logam Timbal (Pb) pada Rambut Masyarakat disekitar Tambang Batubara Menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom

Analysis of Lead (Pb) Levels in Hair of Communities around Coal Mines Using Atomic Absorption Spectrophotometry

Tri Ana Mulyati*, Mely Purnadianti, Lia Nur Azizah

Institut Ilmu Kesehatan Bhakti Wiyata Kediri, Jl. KH. Wachid Hasyim No. 65, Kota Kediri, Indonesia

*corresponding author: nanapujiono@gmail.com

Abstrak. Proses penambangan batubara menghasilkan debu yang mengandung logam berat seperti Pb. Logam timbal (Pb) akan terabsorpsi dalam tubuh, terakumulasi di dalam jaringan lunak (ginjal, hati, dan otak) serta ke jaringan keras (gigi, rambut, tulang, dan kuku) serta diekskresikan melalui keringat, urine, dan feses. Hal tersebut menunjukkan bahwa masyarakat yang tinggal disekitar tambang berpotensi untuk terpapar logam Pb. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui adanya perbedaan kadar Pb dan Cd dalam rambut pada masyarakat berdasarkan jarak tempat tinggal dengan lokasi tambang batubara. Desain penelitian yang digunakan pada penelitian ini adalah *quasi eksperimen* dengan jumlah sampel sebanyak 16 sampel yaitu 15 sampel sebagai objek penelitian dan 1 sampel sebagai kontrol. Kadar Pb dalam rambut tertinggi adalah 0.146 ppm dari responden yang tinggal pada jarak 1-5 km dari tambang batubara, sedangkan kadar Pb terendah dalam rambut adalah 0,036 ppm. Uji Kruskal Wallis menunjukkan bahwa ada perbedaan yang signifikan kadar Pb dalam rambut masyarakat yang tinggal disekitar tambang batu bara. Kesimpulan dari penelitian ini adalah terdapat perbedaan yang signifikan kandungan Pb dalam rambut pada masyarakat berdasarkan jarak tempat tinggal dengan lokasi tambang batubara. Kata Kunci : Tambang Batubara, Pb, Jarak, Rambut

Abstract. The dust generated from the coal mining process contains heavy metals such as Pb. Metal lead (Pb) will be absorbed in the body, accumulated in soft tissues (liver, kidney, and brain) as well as into hard tissues (bones, teeth, hair, and nails), and excreted through urine, feces, and sweat. This shows that people living around the mine have the potential to be exposed to Pb. The purpose of this study was to determine the differences in the levels of Pb and Cd in hair in the community based on the distance from where they live to the location of the coal mine. The research design used in this study was quasi-experimental with a total sample of 16 samples, namely 15 samples as research objects and 1 sample as a control. The highest level of Pb in hair was 0.146 ppm from respondents who lived at a distance of 1-5 km from coal mines, while the lowest level of Pb in hair was 0.036 ppm. The Kruskal Wallis test showed that there were significant differences in Pb levels in the hair of communities around coal mines at a distance of 1-5 km, 5-10 km, and > 10 km from the coal mine. The conclusion of this study is that there is a significant difference in the Pb content in hair in the community based on the distance from where they live to the location of the coal mine.

Keywords : Coal Mines, Pb, Distance, Hair

1. Pendahuluan

Pertambangan batubara merupakan suatu bidang usaha yang pada dasarnya kegiatannya menimbulkan dampak negatif bagi alam, masyarakat, maupun bagi lingkungan [1]. Unsur pembentuk batubara terdiri dari : unsur utama (H, C, O, S, N, dan beberapa Al, Si), unsur kedua (Mg, K, Na, Fe, Ca, P, Ti), dan unsur sangat kecil (trace) berupa logam-logam berat seperti As, Ba, Cr, Cu, Pb, Hg, Cd, Zn, Ag, Se,. Sehingga pada proses penambangan batubara akan menghasilkan debu batubara yang kemungkinan mengandung logam berat [2]. Debu yang mengandung logam berat akan

mencemari udara sekitar 10% dalam radius sekitar 100 meter, 5% mencemari udara dalam radius 20 Km, dan 35% lainnya akan terbawa ke dalam jarak yang cukup jauh dari lokasi tambang batubara [3].

Logam berat dalam tubuh manusia biasanya terakumulasi di beberapa organ seperti ginjal, hati, kuku, jaringan adiposa, dan rambut. unsur-unsur yang masuk ke dalam tubuh manusia dapat direkam oleh rambut melalui tiga jalur yaitu jalur makanan/pencernaan (oral), saluran udara (udara), dan kulit. Rambut mengandung golongan sulfhidril (SH) dan sistin disulfida (SS), yang dapat mengikat logam berat yang masuk ke dalam tubuh. Mengingat sulfida cenderung berikatan dengan logam berat, ketika logam berat masuk ke dalam tubuh, logam tersebut akan berikatan dengan sulfida di rambut [4]. Jumlah logam di rambut berkorelasi dengan jumlah logam yang diserap oleh tubuh. Oleh karena itu, rambut dapat digunakan sebagai bahan biopsi [5]. Rambut terdiri dari protein (65-95%, terutama keratin), air (15-35%), dan lemak (1-9%) serta beberapa komponen termasuk unsur dan mineral logam berat. Narkotika, logam berat, dan metabolitnya masuk ke dalam struktur rambut dan disintesis di folikel rambut. Logam berat di rambut dalam bertahan selama 12 bulan [6].

Berdasarkan Pusat Pengontrolan dan Pencegahan Penyakit Amerika Serikat batas maksimal Pb di dalam tubuh adalah $< 0,1$ ppm. Sedangkan untuk kadar Cd dalam tubuh yang tidak terpapar Cd biasanya $< 0,005$ ppm [7]. Beberapa hasil penelitian menunjukkan penduduk di sekitar tambang batubara rentan terpapar oleh logam berat. Berdasarkan penelitian pada tahun 2014 [8] didapatkan hasil bahwa anak-anak di sekitar area bekas tambang batubara Sulcis-Inglesiente, Italia terkontaminasi logam berat seperti Ag, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ba, Sb dan Zn. Penelitian lain pada Tahun 2006 [7] didapatkan hasil bahwa pada anak-anak di sekitar area tambang batubara di Yagatan, Turki kadar Pb rata-rata dalam darah anak laki-laki sebanyak 388 ppm dan pada anak perempuan sebanyak 338 ppm. Berdasarkan fakta yang telah diuraikan diatas, penelitian ini bertujuan untuk mengetahui adanya perbedaan kadar Pb dan Cd dalam rambut masyarakat berdasarkan jarak tempat tinggal dengan tambang batubara.

2. Bahan dan Metode

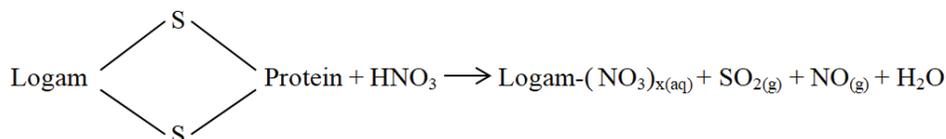
Penelitian ini menggunakan desain penelitian *quasi eksperimen*. Populasi dalam penelitian ini adalah masyarakat di sekitar tambang batubara di salah satu perusahaan tambang batubara di Indonesia. Sampel dalam penelitian ini adalah beberapa masyarakat di sekitar tambang batubara di salah satu perusahaan tambang batubara di Indonesia. Sampel dalam penelitian ini diambil dengan cara cluster sampling, dimana sampel diambil berdasarkan kelompok jarak tempat tinggal dengan tambang batubara, yaitu 1-5 km, 5-10 km dan >10 km. Variabel dari penelitian ini merupakan variabel interval yang merupakan variabel yang mempunyai jarak, jika dibandingkan dengan variabel lain, sedang jarak itu dapat diketahui dengan pasti. Sehingga variabel penelitian ini adalah kadar Pb dalam rambut masyarakat di sekitar tambang batubara.

Pengumpulan data dalam penelitian ini dilakukan dengan cara pemeriksaan laboratorium terhadap kadar Pb dalam rambut masyarakat di sekitar tambang batubara menggunakan instrumen Spektrofotometer Serapan Atom [9,10]. Cara pengumpulan data dengan cara melakukan pengambilan sampel rambut, kemudian melakukan pencucian sampel rambut menggunakan aseton. Setelah dilakukan pencucian sampel dilakukan preparasi sampel dengan metode destruksi basah menggunakan larutan HNO_3 65% dan H_2O_2 30%. Sampel yang telah dipreparasi diukur kadar Pb menggunakan SSA. Data yang diperoleh dari penelitian ini dianalisa secara deskriptif dan pengujian hipotesis dilakukan secara statistik menggunakan uji non-parametrik Kruskal Wallis.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Pada penelitian ini, analisa kadar Pb dilakukan dengan Spektroskopi Serapan Atom. Mula-mula sampel dicuci dengan larutan aseton untuk menghilangkan kotoran serta sel epitel rambut yang mati

kemudian sampel didestruksi basah dengan HNO₃ dan H₂O₂ yang bertujuan untuk memutuskan ikatan antara logam berat dengan gugus organik pada rambut [9,10]. Adapun reaksi yang terjadi saat destruksi basah ditunjukkan oleh:



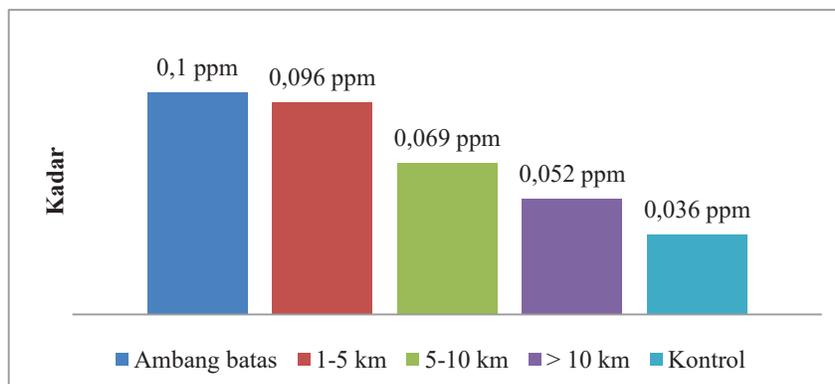
Hasil analisa kadar Pb dalam rambut pada masyarakat di sekitar tambang batubara menggunakan Spektroskopi Serapan Atom diperoleh ditunjukkan pada Tabel 1. Adapun rata-rata kadar Pb dalam rambut pada berbagai jarak tempat tinggal ditunjukkan pada Gambar 1.

Tabel 3. Hasil Analisa Kadar Pb dalam Rambut Pada Masyarakat Di Sekitar Tambang Batubara Menggunakan SSA

Jarak	Kode Sampel	Absorbansi Pb	Kadar Pb (ppm)
1-5 km	S1	0,003	0,091
	S2	0,003	0,091
	S3	0,003	0,091
	S4	0,005	0,146
	S5	0,002	0,063
5-10 km	S6	0,002	0,063
	S7	0,002	0,063
	S8	0,003	0,091
	S9	0,003	0,091
	S10	0,001	0,036
> 10 km	S11	0,002	0,063
	S12	0,001	0,036
	S13	0,001	0,036
	S14	0,002	0,063
	S15	0,002	0,063
Kontrol	S16	0,001	0,036

Tabel 1 menunjukkan bahwa kadar Pb dalam rambut tertinggi adalah 0,146 ppm yang terdapat pada sampel kode S4 pada jarak 1-5 km dari tambang batubara, sedangkan kadar Pb terendah dalam rambut adalah 0,036 ppm yang terdapat pada sampel kode S10 pada jarak 5-10 km dan pada sampel kode S12 dan S13 pada jarak >10 km dari tambang batubara, selain itu sampel kode S16 (kontrol) juga memiliki kadar Pb terendah yaitu 0,036 ppm. Dari hasil yang diperoleh dilakukan analisa deskriptif untuk melihat perbandingan rata-rata kadar Pb dalam rambut masyarakat pada jarak 1-5 km, 5-10 km, > 10 km dari tambang batubara dan kontrol seperti pada Gambar 1.

Pada hasil uji deskriptif kadar Pb (Gambar 1) menunjukkan bahwa seluruh sampel, memiliki kadar Pb dibawah ambang batas. Disamping itu, Gambar 1 juga menunjukkan bahwa ada pengaruh jarak tempat tinggal terhadap kadar Pb. Semakin jauh jarak tempat tinggal subjek penelitian dari lokasi tambang batubara maka kadar Pb dalam rambut semakin kecil. Walaupun seluruh rata-rata sampel menunjukkan kadar Pb dibawah ambang batas, tetapi ditemukan 1 sampel pada jarak 1-5 km yang memiliki kadar diatas ambang batas (sampel kode S4).



Gambar 1. Rata-rata Kadar Pb dalam Rambut pada Jarak 1-5 km, 5-10 km, > 10 km, dan Kontrol

Analisis statistik dilakukan dengan menggunakan aplikasi *IBM SPSS Statistics 23* untuk melihat nilai signifikansi kadar Pb pada rambut manusia pada jarak 1-5 km, 5-10 km, dan > 10 km dari tambang batubara. Sebagai langkah awal dilakukan uji normalitas dan homogenitas data seperti terlihat pada Tabel 2. Tabel 2 menunjukkan nilai sig kandungan Pb lebih kecil dari nilai (0,05), maka data ini tidak memiliki data normal pola sebaran, sedangkan hasil uji homogenitas nilai sig kandungan Pb lebih dari (0,05) sehingga data homogen. Karena data tidak berdistribusi normal dan homogen maka dilakukan uji non parametrik *Kruskal Wallis* untuk membuktikan hipotesis penelitian seperti pada Tabel 3. Dimana jika nilai signifikansi lebih dari (0,05), maka H_0 diterima sedangkan jika signifikansi nilainya lebih kecil dari (0,05), maka H_0 ditolak

Tabel 2. Uji normalitas dan Homogenitas Kadar Pb dalam Rambut

Hasil Uji	Kadar Pb
Sig Uji Normalitas	0,002
Sig Uji Homogenitas	0,075

Tabel 3. Hasil uji *Kruskal Wallis*

Hasil Uji	Kadar Pb
Sig	0,006

Tabel 4. Hasil uji *tukey HSD*

Jarak	Rata-rata Pb
1-5 km	0,0956 ^b
5-10 km	0,0684 ^{ab}
>10 km	0,0522 ^a
Kontrol	0,0360 ^a

Dari hasil uji *Kruskal Wallis* diperoleh nilai signifikansi kadar Pb kurang dari α (0,05), maka H_0 ditolak, yang menandakan bahwa ada perbedaan yang signifikan antara kadar Pb dalam rambut masyarakat pada jarak 1-5 km, 5-10 km dan > 10 km dari tambang batubara. Selanjutnya dilakukan uji *Post Hoc* (uji lanjutan) yaitu uji *tukey HSD* untuk melihat pada jarak berapa yang terdapat perbedaan yang signifikan seperti pada Tabel 4.

Tabel 4 menunjukkan bahwa pada jarak 1-5 km dengan 5-10 km tidak ada perbedaan kadar yang signifikan pada kedua jarak tersebut. Disisi lain, kadar Pb pada rambut masyarakat yang tinggal pada jarak 1-5 km memiliki perbedaan yang signifikan dengan kadar Pb pada rambut masyarakat yang

tinggal pada jarak lebih dari 10 km. Kadar Pb dalam rambut pada masyarakat di sekitar tambang batubara meningkat secara signifikan pada jarak 1-5 km. Semakin dekat jarak tempat tinggal dengan lokasi tambang batubara maka kadar Pb dalam rambut semakin besar. Hasil ini sesuai dengan penelitian Tahun 2012 [3] yang menunjukkan bahwa debu yang mengandung logam berat akan mencemari udara sekitar 10% dalam radius kurang dari 100 meter, 5% mencemari udara dalam radius 20 km, dan 35% lainnya akan terbawa ke dalam jarak yang cukup jauh dari lokasi tambang batubara. Hasil ini juga diperkuat oleh beberapa penelitian [8, 12-16] yang menunjukkan bahwa terdapat perbedaan kadar Pb dalam rambut pada masyarakat yang tinggal di sekitar lingkungan industri, dimana didapatkan kadar Pb dalam rambut sebesar 5,7 ppm pada masyarakat yang tinggal jauh dari lingkungan industri, sedangkan pada masyarakat yang dekat dengan lingkungan industri hanya mengandung kadar Pb dalam rambut sebesar 4,8 ppm.

Salah satu cara yang dapat dilakukan untuk mengurangi penyerapan logam berat adalah menggunakan masker saat beraktifitas di luar ruangan dan menjaga kebersihan diri seperti rutin mandi dan mencuci rambut untuk mengurangi resiko masuknya Pb melalui topikal. Disisi lain minum air putih yang cukup, olahraga yang teratur serta mengkonsumsi makanan yang sehat seperti makanan yang kaya akan sulfur dan antioksidan dapat membantu mengeluarkan logam berat dari dalam tubuh. Selain itu mengkonsumsi makanan hasil fermentasi seperti yogurt, keju, tahu, tempe, dan lain-lain juga dapat membantu tubuh untuk mengeluarkan logam berat dari dalam tubuh [17-20].

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis data dapat disimpulkan ada kandungan Pb dalam rambut pada masyarakat di sekitar tambang batubara. Kadar rata-rata Pb dalam rambut pada masyarakat di sekitar tambang batubara pada jarak 1-5 km sebesar 0,096; 5-10 km sebesar 0,069; dan >10 km sebesar 0,052. Adapun perbedaan kadar Pb dalam rambut masyarakat yang signifikan terdapat pada jarak 1-5 km dengan >10 km dan kontrol. Namun, saat ini belum ditemukan permasalahan yang serius bagi anak-anak disekitar tambang.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Institut Ilmu Kesehatan Bhakti Wiyata serta Yayasan Bhakti Wiyata yang telah memberikan bantuan pada penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] Badan Pengendalian Lingkungan Hidup Daerah (BPLHD) Provinsi Jawa Barat. *Status Lingkungan Hidup Provisi Jawa Barat*. 2005.
- [2] Soeswanto, Bambang. *Pengaruh Parameter Proses Pada Pemungutan Kembali Silika Dari Abu Batubara*. Master thesis. Universitas Diponegoro. 2011.
- [3] Gusnita, Dessy. *Pencemaran Logam Berat Timbal (Pb) dan Upaya Penghapusan Bensin Bertimbang*. LAPAN. 2012.
- [4] ZHANG, Siyu, et al. Highly accurate determination of Zn and Cu in human hair by ultrasound-assisted alkali dissolution combined with laser-induced breakdown spectroscopy. *Microchemical Journal*, 2020, 157: 105018.
- [5] MOHAMMADI-MOGHADAM, Fazel, *Toxic and essential elements in drinking water, blood, hair and intestinal tissues of ulcerative colitis patients: probabilistic health risk assessment for drinking water consumers*. *Toxin Reviews*, 2021, 1-9.
- [6] BRIFFA, Jessica; SINAGRA, Emmanuel; BLUNDELL, Renald. *Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans*. *Heliyon*, 2020, 6.9: e04691.

- [7] Yapici, Gulcin., Gunay Can., Ali Rıza Kiziler., Birsen Aydemir., Ismail Hakki Timur., & Ayse Kaypmaz. *Lead and cadmium exposure in children living around a coal-mining area in Yatagan, Turkey*. Toxicology and Industrial Health. 2006.
- [8] Varica, D., Tamburo, E., Milia, N., Vallascas, E., Cortimiglia, V., De Gludici, G., Dongarra, G., Sanna, E., Monna, F., & Losno, R. *Metals And Metalloids In Hair Samples Of Children Living Near The Abandoned Mine Sites Of Sulcis-Inglesiente (Sardinia, Italy)*. Environmental Research. 2014.
- [9] Monachese, Marc., Burton, Jeremy P., & Reid, Gregor. *Bioremediation and Tolerance of Humans to Heavy Metals through Microbial Process : a Potential Role for Probiotics?*. American Society for Microbiology. 2012
- [10] Mulyati, Tri Ana; Pujiono, Fery Eko; Indah, Indah. *The Exposure of Pb to Hair and Nails in Children Around "X" Coal Mines Using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) Method*. Jurnal Kesehatan Lingkungan, 2021, 13.3: 174-179.
- [11] Mulyati, Tri; Pujiono, Fery Eko. *Analisa Kandungan Logam Berat Timbal (Pb) Pada Makanan Olahan Lorjuk (Solen sp.) Menggunakan Spektroskopi Serapan Atom*. Jurnal Kesehatan Bakti Tunas Husada: Jurnal Ilmu-ilmu Keperawatan, Analisis Kesehatan dan Farmasi, 2020, 20.2: 242-251.
- [12] Butler, L., Gennings, C., Peli, M., Borgese, L., Placidi, D., Zimmerman, N., ... & Henn, B. C. *Assessing the contributions of metals in environmental media to exposure biomarkers in a region of ferroalloy industry*. Journal of exposure science & environmental epidemiology, 29(5), 674-687. 2019
- [13] Queiroz, T. K. L. D., Naka, K. S., Mendes, L. D. C. D. S., Costa, B. N. S., Jesus, I. M. D., Câmara, V. D. M., & Lima, M. D. O. *Human blood lead levels and the first evidence of environmental exposure to industrial pollutants in the Amazon*. International journal of environmental research and public health, 16(17), 3047. 2019
- [14] Cabral-Pinto, M. M., Inácio, M., Neves, O., Almeida, A. A., Pinto, E., Oliveiros, B., & da Silva, E. A. F. (2020). *Human health risk assessment due to agricultural activities and crop consumption in the surroundings of an industrial area*. Exposure and Health, 12(4), 629-640. 2020
- [15] Li, Y., Yu, Y., Zheng, N., Hou, S., Song, X., & Dong, W. *Metallic elements in human hair from residents in smelting districts in northeast China: Environmental factors and differences in ingestion media*. Environmental research, 182, 108914. 2020
- [16] Shen, M., Ren, M., Wang, Y., Shen, F., Du, R., Quan, L., & Cao, Z. *Identifying dust as the dominant source of exposure to heavy metals for residents around battery factories in the Battery Industrial Capital of China*. Science of The Total Environment, 765, 144375. 2021
- [17] Le, B., & Yang, S. H. *Biosorption of cadmium by potential probiotic *Pediococcus pentosaceus* using in vitro digestion model*. Biotechnology and applied biochemistry, 66(4), 673-680. 2019
- [18] Wei, C., Yu, L., Qiao, N., Wang, S., Tian, F., Zhao, J., ... & Chen, W. (2020). *The characteristics of patulin detoxification by *Lactobacillus plantarum* 13M5*. Food and Chemical Toxicology, 146, 111787. 2020
- [19] Yang, Y., & Pei, J. *Isolation and characterization of an *Enterococcus* strain from Chinese sauerkraut with potential for lead removal*. European Food Research and Technology, 246(10), 2055-2064. 2020
- [20] Abdel-Megeed, R. M. *Probiotics: a Promising Generation of Heavy Metal Detoxification*. Biological trace element research, 199(6), 2406-2413. 2021

Sintesis dan Karakterisasi Biosorben Kombinasi Kitosan dan Karbon Aktif Ampas Kopi untuk Pengolahan Air Limbah Industri

Synthesis and Characterization of Biosorbent Combination of Chitosan and Coffee Ground Activated Carbon for Industrial Wastewater Treatment

Nisa Nurhidayanti^{1*}, Dhonny Suwazan², Nur Ilman Ilyas³

^{1*,2,3}Program Studi Teknik Lingkungan, Universitas Pelita Bangsa, Jalan Inspeksi Kalimalang Tegal Danas Arah Delta Mas, Kecamatan Cikarang Pusat, Kabupaten Bekasi, Jawa Barat Indonesia

^{1*}Program Doktor Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesa No. 10, Bandung, Jawa Barat.

*corresponding author: nisa.kimia@pelitabangsa.ac.id

Abstrak. Sintesis dan karakterisasi biosorben dari kombinasi kitosan dan karbon aktif ampas kopi telah dilakukan menggunakan metode eksperimen di laboratorium dengan pendekatan deskriptif kuantitatif. Penelitian ini bertujuan untuk memberikan kontribusi penggunaan biosorben alternatif yang ekonomis dan mengurangi limbah ampas kopi yang dapat mencemari lingkungan untuk menurunkan konsentrasi logam berat pada air limbah industri. Biosorben kitosan dicoating dengan karbon aktif ampas kopi menggunakan variasi massa karbon aktif sebanyak 0,6 ; 0,8; 1,0; 1,2 dan 1,4 gram. Sintesis biosorben dilakukan dengan melarutkan 1,2 gram kitosan ke dalam 60 mL asam asetat 3% kemudian ditambahkan variasi massa karbon aktif ampas kopi, distirer hingga homogen, kemudian dituangkan ke dalam kaca akrilik, dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam. Hasil yang terbentuk diimmersikan dengan NaOH 1 N selama 24 jam dan dicuci dengan aquades hingga pH netral kemudian dikeringkan. Proses biosorpsi dilakukan dengan memasukkan kitosan-karbon aktif ampas kopi ke dalam kolom diikuti dengan memasukkan 50 mL air limbah yang tercemar logam berat dilewatkan kolom dengan pompa vakum dan ditampung untuk dianalisis, kemudian air limbah hasil biosorpsi diukur konsentrasinya menggunakan AAS. Hasil karakterisasi karbon aktif ampas kopi berupa kadar volatile, kadar air, kadar abu, dan kadar karbon terikat telah memenuhi SNI No. 06-3730-1995. Karakterisasi FT-IR menunjukkan bahwa biosorben mengandung gugus fungsi C-H (sebagai alkana), N-H (kemungkinan sebagai amina sekunder/ primer dan amida), N=O (nitro), C-O (kemungkinan sebagai alkohol/ eter/ ester/ asam karboksilat/anhidrida), C-N (amina) dan C-Cl (klorida). Karakterisasi SEM EDX menunjukkan biosorben memiliki luas permukaan yang lebih besar dan pori-pori yang bergelombang tidak beraturan dengan ukuran rongga yang lebih besar dan lebih dalam dibandingkan dengan pori-pori karbon aktif ampas kopi yang memiliki morfologi permukaan yang hampir rata.

Kata-kata kunci: ampas kopi, biosorben, biosorpsi, karbon aktif, kitosan

Abstract. Synthesis and characterization of biosorbents from the combination of chitosan and activated carbon of coffee grounds have been carried out using experimental methods in the laboratory with a quantitative descriptive approach. This study aims to contribute to the use of alternative biosorbents that are economical and reduce coffee grounds waste that can pollute the environment to reduce the concentration of heavy metals in industrial wastewater. Chitosan biosorbent was coated with coffee grounds activated carbon using a mass variation of 0.6 ; 0.8; 1.0; 1.2 and 1.4 grams. Synthesis of biosorbent was carried out by dissolving 1.2 grams of chitosan into 60 mL of 3% acetic acid then adding variations in mass of coffee grounds activated carbon, stirred until homogeneous, then poured into acrylic glass, dried in an oven at 60°C for 24 hours. The resulting product was immersed with 1 N NaOH for 24 hours and washed with distilled water until the pH was neutral and then dried. The biosorption process was carried out by inserting chitosan-activated carbon from coffee grounds into the column followed by inserting 50 mL of wastewater contaminated with heavy metals, passed through the column with a vacuum pump and accommodated for analysis, then the concentration of the biosorption wastewater was measured using AAS. The results of the characterization of coffee grounds activated carbon in the form of volatile

content, moisture content, ash content, and bound carbon content have met SNI No. 06-3730-1995. FT-IR characterization shows that the biosorbent contains functional groups CH (as alkanes), NH (possibly as secondary/primary amines and amides), N=O (nitro), CO (possibly as alcohols/ethers/esters/carboxylic acids/anhydrides), CN (amine) and C-Cl (chloride). SEM EDX characterization showed that the biosorbent had a larger surface area and irregularly wavy pores with larger and deeper cavity sizes compared to the pores of coffee grounds activated carbon which had an almost flat surface morphology.

Keywords: coffee grounds, biosorbent, biosorption, activated carbon, chitosan

1. Pendahuluan

Kopi merupakan minuman yang dikonsumsi oleh sejumlah besar populasi di seluruh dunia dan merupakan salah satu minuman paling populer setelah teh [1]. Di Indonesia, kopi dikenal sebagai produk hasil komoditi perkebunan yang mempunyai potensi ekonomi tinggi sehingga memiliki peranan penting memberikan kontribusi devisa negara. Selain itu, kopi juga merupakan sumber penghasilan bagi 1,5 juta jiwa petani kopi di Indonesia [2]. Pada tahun 2007, produksi kopi di Indonesia mengalami kenaikan yang cukup tinggi yaitu mencapai 676.500 ton/tahun dan mengalami peningkatan produksi pada tahun 2013 sebanyak 691.160 ribu ton/ tahun [3]. Minat masyarakat untuk mengkonsumsi kopi yang tinggi di Indonesia menghasilkan banyaknya limbah ampas kopi. Limbah ampas kopi yang dibuang ke lingkungan secara langsung dapat bersifat toksik karena adanya kandungan senyawa tannin, kafein dan polifenol [4].

Limbah ampas kopi mengandung atom karbon sehingga memiliki peluang untuk diproses menjadi karbon aktif yang memiliki potensi sebagai bahan penyerap atau adsorben [5]. Pemanfaatan residu / ampas kopi yang diolah menjadi karbon aktif sebagai biosorben tidak hanya dapat membantu untuk membersihkan air limbah yang terkontaminasi tetapi juga dapat mengurangi limbah ampas kopi di [1]. Pemanfaatan kitosan beberapa tahun terakhir sebagai adsorben logam berat telah banyak dilakukan. Kitosan berperan sebagai bahan koagulan yang dapat menurunkan kadar warna pada dosis 600 mg/L dengan efisiensi 50,5 % pada limbah cair sasirangan [6]. Kitosan mampu mengikat ion logam timbal 5-6 kali lebih besar dari pada kitin [7]. Kitosan dapat mengadsorpsi logam nikel (II) sebanyak 49,9 mg/g pada suhu 60 °C [8], logam zink (II) sebanyak 196,1 mg/g pada pH 5 dan suhu 25 °C [9], logam timbal (II) sebanyak 843,9 mg/g pada pH 4 dan suhu 25 °C [10] dan logam kromium (III) sebanyak 138 mg/g pada pH 3,5 dan suhu 20 °C [11].

Pada kesempatan ini peneliti mencoba untuk melakukan sintesis biosorben dari kombinasi kitosan dan karbon aktif dari ampas kopi untuk mengolah limbah cair industri yang mengandung logam berat. Penggunaan biosorben kitosan dan ampas kopi ini diharapkan dapat mereduksi dampak negatif pencemaran lingkungan akibat penggunaan adsorben kimia dan keberadaan limbah ampas kopi yang dapat mencemari lingkungan.

2. Bahan dan Metode

2.1. Bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah kitosan, larutan $ZnCl_2$ p.a (Merck), larutan HCl p.a (Merck), larutan NaOH p.a (Merck) dan ampas kopi yang merupakan limbah kopi dari *coffeeshop*.

2.2. Alat yang digunakan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari gelas kimia, neraca analitik, kertas saring, pipet volume, corong, cawan porselen, indikator universal, oven, spatula, plat akrilik, hot plate, ayakan, tanur, desikator, karet penghisap/bulb, aluminium foil, ball mill, magnetic stirrer, vakum, *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR) Perkin Elmer L1280127 dan *Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) JEOL JSM-6510LA .

2.3. *Prosedur Penelitian*

3.3.1. *Sintesis karbon aktif dari ampas kopi*

Ampas kopi dikeringkan pada suhu 100 °C selama 24 jam dalam oven untuk menghilangkan kadar air. Ampas kopi dimasukan ke dalam cawan porselin dan dibakar dengan kompor listrik hingga suhu di dalam ± 950 °C selama 15 menit untuk proses karbonasi. Setelahnya di angkat dari kompor listrik dan didinginkan pada suhu ruang. Lalu untuk proses aktivasi, karbon direndam dalam larutan ZnCl₂ 30% selama 24 jam. Kemudian dicuci menggunakan air hangat dengan suhu 80 °C selama 20 menit dan cuci menggunakan HCl 0,1 N, dicuci kembali menggunakan air hangat sampai tidak ada gelembung udara. Selanjutnya akan dilakukan perhitungan kadar zat mudah menguap, kadar air, kadar abu dan kadar karbon terikat.

3.3.2. *Sintesis Biosorben Kitosan-Karbon Aktif Ampas Kopi*

Sebanyak 1,2 gram kitosan dilarutkan dengan asam asetat 3% sebanyak 60 mL, ditambahkan 0,6 g karbon ampas kopi, distirer hingga homogen. Dituangkan ke kaca akrilik, dikeringkan pada suhu 60°C selama 24 jam di dalam oven. Hasil yang terbentuk diimmersikan dengan NaOH 1 N selama 24 jam. Kemudian dilepaskan dari kaca akrilik, dan dicuci dengan akuades hingga netral dan dikeringkan dalam suhu kamar kemudian disimpan dalam desikator. Dilakukan hal yang sama dengan variasi berat penambahan karbon sebanyak 0,8 g; 1 g; 1,2 g dan 1,4 g.

3.3.3. *Karakterisasi Biosorben*

Karakterisasi karbon aktif dari ampas kopi dilakukan penentuan kadar volatil, kadar air, kadar abu dan kadar karbon terikat. Karakterisasi sifat fisik dan kimia dari adsorben karbon aktif ampas kopi dan kitosan-karbon aktif ampas kopi dilakukan menggunakan instrument FTIR dan SEM EDX [12] di UPT laboratorium terpadu Universitas Diponegoro.

2.3.3.1 *Penentuan Kadar Air*

Memasukkan 2 gram karbon aktif ke dalam botol yang telah ditimbang sebelumnya. Selanjutnya botol dimasukkan ke dalam oven selama 3 jam pada suhu 105°C, kemudian dikeringkan dalam desikator dan ditimbang [13].

$$\text{Kadar Air(\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W} \times 100\% \dots\dots\dots(2.1)$$

Keterangan: W= massa sampel (g); W₁= massa botol dan sampel awal (g); W₂= massa botol dan sampel akhir (g).

2.3.3.2 *Penentuan Kadar Abu*

Memasukkan 2 gram karbon aktif ke dalam botol yang telah ditimbang sebelumnya. Selanjutnya botol dimasukkan ke dalam oven selama 3 jam pada suhu 600°C, kemudian dikeringkan dalam desikator dan ditimbang [13].

$$\text{Kadar Abu(\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W} \times 100\% \dots\dots\dots(2.2)$$

Keterangan: W= massa sampel (g); W₁= massa botol dan sampel awal (g); W₂= massa botol dan sampel akhir (g).

2.3.3.3 *Penentuan Kadar Zat Mudah Menguap*

Memasukkan 2 gram karbon aktif ke dalam botol yang telah ditimbang sebelumnya. Selanjutnya botol dimasukkan ke dalam tanur selama 3 jam pada suhu 450°C, kemudian dikeringkan dalam desikator dan ditimbang [13].

$$\text{Kadar zat mudah menguap}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W} \times 100\% \dots\dots\dots(2.3)$$

Keterangan: W= massa sampel (g); W1= massa botol dan sampel awal (g);
W2= massa botol dan sampel akhir (g).

2.3.3.4 Penentuan Kadar Karbon Terikat

Penentuan karbon aktif menggunakan pendekatan persamaan sebagai berikut:

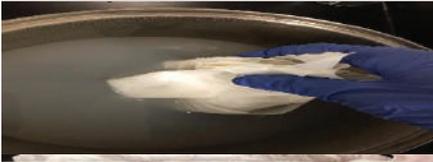
$$\text{Kadar karbon terikat}(\%) = 100\% - (b + c) \dots\dots\dots(2.4)$$

Keterangan: b = Zat mudah menguap (%); c = Kadar abu (%)

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

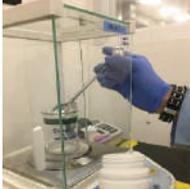
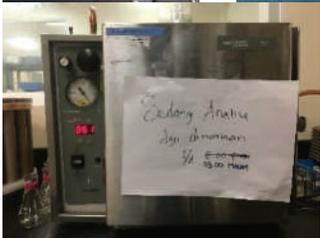
3.1. Hasil sintesis karbon aktif dari ampas kopi

Tabel 4. Hasil Pengamatan proses sintesis karbon aktif dari ampas kopi

Tahapan	Hasil Pengamatan	Dokumentasi
Proses karbonasi ampas kopi pada suhu 950 °C selama 15 menit	Bubuk ampas kopi mula-mula berwarna coklat, setelah dibakar menjadi coklat kehitaman.	
Perendaman arang ampas kopi dalam larutan ZnCl ₂ 30% selama 24 jam	Arang kopi mula-mula kering, setelah rendam menjadi arang kopi basah.	
Proses pencucian arang aktif dengan HCl 0,1 N selama 20 menit	Tidak terjadi perubahan hasil pengamatan secara signifikan	
Proses pencucian arang aktif dengan air hangat selama 20 menit	Tidak terjadi perubahan hasil pengamatan secara signifikan	
Karbon aktif ampas kopi dikeringkan menggunakan desikator	Dihasilkan serbuk karbon aktif ampas kopi berwarna hitam.	

3.2. Hasil sintesis Biosorben Kitosan-Karbon Aktif Ampas Kopi

Tabel 2. Hasil Pengamatan proses sintesis Biosorben Kitosan-Karbon Aktif Ampas Kopi

Tahapan	Hasil Pengamatan	Dokumentasi
1,2 g kitosan ditimbang, kemudian dilarutkan dengan asam asetat 3% sebanyak 60 mL, ditambahkan 0,6 g karbon ampas kopi.	Terjadi pencampuran kitosan, karbon aktif dan asam asetat yang belum homogen	
Homogenisasi kitosan-karbon aktif ampas kopi melalui stirer	Terjadi pencampuran kitosan dan ampas kopi secara homogen	 
Pengeringan biosorben pada suhu 60°C selama 24 jam di dalam oven.	Proses pengeringan biosorben sedang berlangsung	
Hasil pengeringan diimmersikan dengan NaOH 1N selama 24 jam.	Karbon aktif ampas kopi yang telah kering membentuk gumpalan akibat penambahan NaOH	
Penetralan dengan aquades	Karbon aktif yang semula bersifat basa dicuci dengan aquades hingga pH netral	
Pembuatan biosorben kitosan ampas kopi telah selesai	Telah terbentuk biosorben yang siap dikarakterisasi	

3.3. Hasil Karakterisasi Biosorben

i. Hasil karakterisasi karbon aktif ampas kopi

Hasil karakterisasi karbon aktif ampas kopi yang diperoleh disajikan pada tabel 3 sebagai berikut:

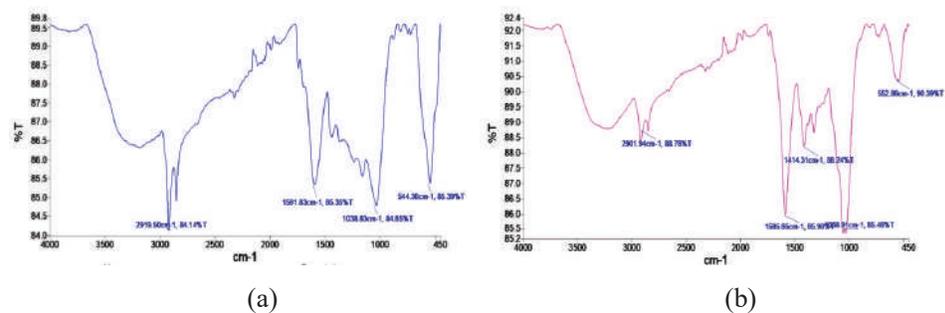
Tabel 3. Hasil Karakterisasi Karbon Aktif Ampas Kopi

No.	Parameter	Satuan	Hasil Uji	Syarat Mutu Karbon SNI No. 06-3730-1995
1.	Kadar Air	%	7,35	Maksimal 15
2.	Kadar Abu	%	4,09	Maksimal 10
3.	Kadar Zat Mudah Menguap	%	20,83	Maksimal 25
4.	Kadar Karbon Terikat	%	75,08	Minimal 65

Hasil karakterisasi kadar zat mudah menguap, kadar air, kadar abu dan kadar karbon terikat dalam karbon aktif ampas kopi telah memenuhi persyaratan mutu karbon SNI No. 06-3730-1995. Kadar air yang memenuhi SNI menunjukkan ketersediaan pori-pori karbon aktif yang dapat ditempati oleh polutan sehingga kapasitas adsorpsi dapat optimal [14]. Kadar abu yang telah memenuhi SNI menunjukkan adanya oksida logam atau bahan anorganik yang terkandung dalam karbon aktif ampas kopi [15]. Kadar zat mudah menguap menunjukkan produk dekomposisi senyawa penyusun arang aktif karena proses pemanasan dan aktivasi yang merupakan hasil dari interaksi antara karbon dengan uap air [16]. Kadar karbon terikat yang memenuhi SNI menunjukkan besarnya fraksi atom karbon yang terikat di dalam arang selain abu, zat menguap dan fraksi air setelah proses karbonasi dan aktivasi [17].

ii. Hasil karakterisasi kitosan karbon aktif ampas kopi

Hasil karakterisasi biosorben kitosan-karbon aktif ampas kopi menggunakan FT-IR disajikan pada gambar 1 sebagai berikut:



Gambar 1. Hasil Karakterisasi FT-IR dari Biosorben a)Karbon aktif ampas kopi dan b) Kitosan-Karbon Aktif Ampas Kopi

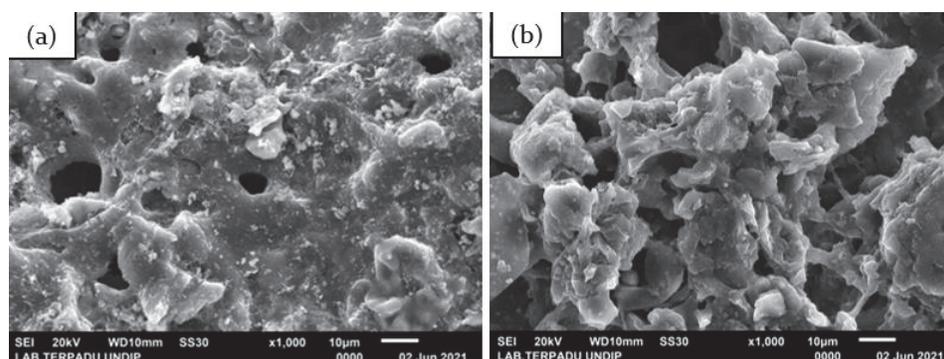
Berdasarkan Gambar 1 diatas menunjukkan bahwa hasil analisis karakterisasi spektrum puncak serapan menggunakan instrumen FT-IR pada karbon aktif ampas kopi terdapat beberapa puncak serapan antara lain menunjukkan adanya gugus fungsi C-H (sebagai alkana), N-H (kemungkinan sebagai amina sekunder/ primer dan amida), C-O (kemungkinan sebagai alkohol/ eter/ ester/ asam karboksilat/anhidrida), C-N (amina) dan C-Cl (klorida). Sedangkan hasil analisis spektrum FT-IR pada kitosan – karbon aktif ampas kopi terdapat beberapa puncak serapan antara lain menunjukkan adanya

gugus fungsi C-H (sebagai alkana), N-H (kemungkinan sebagai amina sekunder/ primer dan amida), N=O (nitro), C-O (kemungkinan sebagai alkohol/ eter/ ester/ asam karboksilat/anhidrida), C-N (amina) dan C-Cl (klorida) [18]. Berdasarkan hasil analisa FT-IR tersebut menunjukkan adanya penambahan gugus fungsi N=O pada bioadsorben kitosan – karbon aktif ampas kopi dibandingkan dengan karbon aktif ampas kopi. Hal ini menunjukkan bahwa interaksi yang terjadi antara karbon aktif ampas kopi dan kitosan adalah interaksi fisik [13] dan interaksi kimia berupa reaksi oksidasi nitrogen yang menyebabkan terbentuknya gugus nitro (NO₂) pada biosorben kitosan – karbon aktif ampas kopi.

Hasil karakterisasi biosorben kitosan dan karbon aktif ampas teh menggunakan SEM EDX disajikan pada tabel 4 dan gambar 2 sebagai berikut:

Tabel 4. Hasil karakterisasi unsur kimia biosorben menggunakan SEM EDX

No	Unsur kimia	Karbon aktif ampas kopi	Kitosan-Karbon aktif ampas kopi
1	Karbon	69,26%	74,30%
2	Oksigen	19,53%	18,29%
3	Aluminium	-	0,06%
4	Natrium	-	0,88%
5	Magnesium	0,32%	0,34%
6	Fosfor	0,52%	0,34
7	Klorin	2,46%	0,46
8	Kalium	-	0,42
9	Kalsium	-	0,27
10	Tembaga	0,27%	0,53
11	Timah	-	2,99
12	Indium	2,08	-
13	Silikon	-	0,15
14	Zink	-	0,46
15	Zirkonium	-	0,51



Gambar 2. Hasil karakterisasi biosorben menggunakan SEM-EDS (a) karbon aktif ampas kopi dan (b) kitosan- karbon aktif ampas kopi dengan pembesaran 1000 kali

Berdasarkan Tabel 4 unsur yang dominan dalam biosorben kitosan dan karbon aktif ampas kopi adalah atom C, hal ini dikarenakan kitosan merupakan polimer polisakarida, sedangkan ampas kopi merupakan polimer dalam bentuk rantai selulosa. Pada tabel tersebut didapatkan peningkatan unsur karbon (C) dari karbon aktif ampas kopi sebesar 69,26% menjadi 74,30% setelah dikombinasikan dengan kitosan. Struktur polimer

ampas kopi yang berbahan dasar selulosa menyatakan kemampuan adsorpsi kimia yang relatif kuat pada ion logam dan basa organik. Kombinasi kitosan-karbon aktif ampas kopi menyebabkan peningkatan fungsi dari biosorben. Hal ini ditunjukkan dengan meningkatnya % massa atom karbon pada kitosan-karbon aktif ampas kopi. Gambar 2a menunjukkan permukaan karbon aktif ampas kopi dan gambar 2b menunjukkan permukaan biosorben kitosan-karbon aktif ampas kopi. Berdasarkan gambar 2a dan 2b menunjukkan pori-pori biosorben kitosan -karbon aktif ampas kopi yang tidak beraturan dengan rongga yang lebih besar dan lebih dalam, sedangkan pori-pori karbon aktif ampas kopi memiliki permukaan yang hampir rata dengan beberapa rongga berbentuk bulat dengan ukuran pori yang lebih kecil dibandingkan dengan kitosan karbon aktif ampas kopi. Hal ini menunjukkan penambahan karbon aktif ampas kopi pada kitosan dapat memperbesar pori-pori permukaan dan meningkatkan situs aktif biosorben sehingga dapat meningkatkan penyerapan logam kadmium dan timbal pada air limbah industri [13,19].

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil karakterisasi karbon aktif ampas kopi menunjukkan bahwa kadar air, kadar abu, kadar volatil dan kadar karbon terikat telah memenuhi SNI No. 06-3730-1995. Karakterisasi FT-IR menunjukkan bahwa biosorben mengandung gugus fungsi C-H (sebagai alkana), N-H (kemungkinan sebagai amina sekunder/ primer dan amida), N=O (nitro), C-O (kemungkinan sebagai alkohol/ eter/ ester/ asam karboksilat/anhidrida), C-N (amina) dan C-Cl (klorida). Karakterisasi SEM EDX menunjukkan biosorben memiliki luas permukaan yang lebih besar dan pori-pori yang bergelombang tidak beraturan dengan ukuran rongga yang lebih besar dan lebih dalam dibandingkan dengan pori-pori karbon aktif ampas kopi yang memiliki morfologi permukaan yang hampir rata. Penambahan karbon aktif ampas kopi pada kitosan dapat memperbesar pori-pori permukaan dan meningkatkan situs aktif biosorben sehingga dapat meningkatkan penyerapan logam berat pada air limbah industri.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih disampaikan kepada DIPA Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan, Kebudayaan, Riset, dan Teknologi Tahun Anggaran 2021 atas dukungan dana penelitian yang telah diberikan dan Universitas Pelita Bangsa yang telah memfasilitasi pengajuan proposal penelitian dasar dan pembinaan/kapasitas pada kontrak penelitian Nomor 036/KP/7.NA/UPB/VII/2021 sehingga penelitian dapat dilaksanakan dengan baik.

Daftar Pustaka

- [24] Ahsan, A.M., Islam, T., Imam, M.A., Hyder, A.H.M.G., Jabbari V, Dominguez, N & Juan C. Noveron. Biosorption of bisphenol A and sulfamethoxazole from water using sulfonated coffee waste: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 6602–6611, 2021.
- [25] Rahardjo, P. *Panduan Budidaya dan Pengolahan Kopi Arabika dan Robusta*. Penebar Swadaya, Jakarta, 2012.
- [26] Badan Pusat Statistik (BPS). *Produksi Kopi Di Indonesia*. Badan Pusat Statistik, 2015.
- [27] Iqbal, M., Dyah Uly Parwati, Wiwin., Ginting, Chandra. Pengaruh Ampas Kopi Sebagai Pupuk Organik Dan Dosis Dolomit Terhadap Pertumbuhan Bibit Kelapa Sawit Di Pre – Nursery. *Jurnal Agromast*, Vol.3, No.2, 2018.
- [28] Irmanto, Suyata. Penurunan Kadar Amonia, Nitrit dan Nitrat Limbah Cair Industri Tahu Menggunakan Arang Aktif dari Ampas Kopi. *Molekul*. 4 No. 2(2009): 105-114, 2009.
- [29] Arifin, Karlina, A. & Khair, A. Pengaruh Dosis Kitosan terhadap Kadar Warna Limbah Cair Home Industri Sasirangan “ Oriens Handicraft” Landasan Ulin. *J. Health Sci. Preven.* 1(2):58-67, 2017.

- [30] Supriyantini, Endang., Yulianto, Bambang., Ridlo, Adi., Sedjati, Sri., Nainggolan, Amtoni Caesario. Pemanfaatan Chitosan Dari Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) sebagai Adsorben Logam Timbal (Pb). *Jurnal Kelautan Tropis*. ISSN 0853-7291. Vol. 21(1):23-28, 2018.
- [31] Liao, B., Sun, W., Guo, N., Ding, S., Su, S., Equilibriums and kinetics studies for adsorption of Ni(II) ion on chitosan and its triethylenetetramine derivative. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 501, 32–41, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.043>.
- [32] Seyedmohammadi, J., Motavassel, M., Maddahi, M.H., Nikmanesh, S., Application of nanochitosan and chitosan particles for adsorption of Zn(II) ions pollutant from aqueous solution to protect environment. *Model. Earth Syst. Environ.* 2, 165. <https://doi.org/10.1007/s40808-016-0219-2>, 2016.
- [33] Rodrigues, F.H.A., de, C., Magalhaes, C.E., Medina, A.L., Fajardo, A.R. Hydrogel composites containing nanocellulose as adsorbents for aqueous removal of heavy metals: design, optimization, and application. *Cellulose* 26, 9119–9133, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02736-y>
- [34] Pietrelli, L., Francolini, I., Piozzi, A., Sighicelli, M., Silvestro, I., Vocciant, M. Chromium(III) removal from wastewater by chitosan flakes. *Applied Science*, 10, 1925, 2020. <https://doi.org/10.3390/app10061925>.
- [35] Yurdakal, S., Garlisi, C., Levent, O., Bellardita, M., Palmisano, G., Photocatalyst characterization techniques: adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations. In: Marci, G., Palmisano, L. (Eds.), *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships With Heterogeneous Catalysis and Perspectives*. Joseph P. Hayton, Palermo, Italy, pp. 87–152, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00004-3>.
- [36] Sari, Fitri Purnama. Pembuatan dan Karakterisasi Kitosan-Karbon Aktif dari Ampas Kopi sebagai Adsorben untuk Menurunkan Kadar Logam Kadmium dan Nikel. Tesis. Universitas Sumatera Utara, 2019.
- [37] Ghafarunnisa, D., Rauf, A., & Rukmana, B. T. S. Pemanfaatan Batubara Menjadi Karbon Aktif dengan Proses Karbonisasi dan Aktivasi Menggunakan Reagen Asam Fosfat (H₃PO₄) dan Ammonium Bikarbonat (NH₄HCO₃). *Prosiding Seminar Nasional XII*. 1(1), 36–41, 2017.
- [38] Solihat, I., Setyowati, A. D., Pamulang, D. U. Penggunaan Limbah Kulit Singkong Pada Filter Air Sederhana Skala Rumah Tangga. *Jurnal Ilmiah Teknik Kimia*. 5(1), 61–70, 2021.
- [39] Wardani, S., & Rosa, E. (2018). Potensi Limbah Tulang Kambing Sebagai Arang Aktif Yang Teraktivasi Asam Sulfat. *Jurnal Serambi Engineering*, 3(2), 308–315, 2018.
- [40] Erawati, E., & Helmy, E. R. (2018). Pembuatan Karbon Aktif dari Serbuk Gergaji Kayu Jati (*Tectona grandis* L.f.) Suhu dan Waktu Karbonasi. *Urecol (University Research Colloquium)*. 105–112, 2018.
- [41] Mohamed, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Othman, M.H.D. & Rahman, M.A. Chapter 1 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Membrane Characterization 2017*, Pages 3-29, 2017.
- [42] Sahu, N., Saigh, J. & Koduru, J.R. Removal of arsenic from aqueous solution by novel iron and iron–zirconium modified activated carbon derived from chemical carbonization of *Tectona grandis* sawdust: Isotherm, kinetic, thermodynamic and breakthrough curve modelling. *Environmental Research* 200 (2021) 111431, 2021.

Potensi Senyawa Turunan Kaempferol dalam Menghambat Glikoprotein SARS-CoV-2 Variasi B.1.1.7 Kode PDB 7LWT

Potential of Kaempferol Derivative Compounds in Inhibiting SARS-CoV-2 Glycoprotein Variation B.1.1.7 PDB Code 7LWT

Elvira Ratna Aisa, Alvira Rahmadani Putri, Nadiah Armadanti Salma, I Gusti Made Sanjaya
Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Surabaya, Indonesia Indonesia

*corresponding author: igmasanjaya@unesa.ac.id

Abstrak. Hingga kini pandemi COVID-19 masih berlangsung dan mempengaruhi segala aspek kehidupan di seluruh dunia. Pada bulan September 2020 di Inggris muncul mutasi SARS-CoV-2 yaitu varian B.1.1.7 yang semakin mudah transmisi penularannya. Senyawa kaempferol dan glukosidanya dilaporkan memiliki bioaktivitas sebagai antioksidan, antiinflamasi, serta antivirus. Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa senyawa kaempferol beserta turunannya memiliki potensi yang baik untuk melawan saluran protein 3a dari virus SARS-CoV. Penelitian ini bertujuan mengetahui potensi dari turunan senyawa kaempferol terhadap spike glikoprotein SARS-CoV-2 variasi B.1.1.7 kode PDB 7LWT. Metode penelitian yang digunakan ialah metode *molecular docking* dengan *software* Autodock Tools 1.5.6 untuk mengetahui afinitas ikatan dengan parameter berupa nilai ikatan energi (ΔG), konstanta inhibisi (Ki), beserta residu asam amino. Senyawa kaempferol berperan sebagai ligan dan protein 7LWT sebagai target. Hasil energi ikat pada senyawa kaempferol beserta turunannya berupa kaempferol, afzelin, juglanin, kaempferol-3-O-(2,6-di-p-coumaroyl)-glucoside, kaempferol-3-O- α -rhamnopyranosyl, kaempferol-3-O-(3,4-diacetyl-2,6-di-p-coumaroyl)-glucoside, tiliroside secara berurutan adalah -6,95, -3,81, -4,43, -5,49, -4,41, -3,58, dan -3,73 Kcal/mol. Hasil energi ikat terendah pada senyawa kaempferol dan kaempferol-3-O-(2,6-di-p-coumaroyl)-glucoside dengan besar konstanta inhibisi pada masing-masing senyawa yaitu 0,807 mM dan 9,419 mM. Residu asam amino pada kaempferol yang berikatan hidrogen antara lain Gln957, Gln954, Arg1014, Gln1010, Ser1003, Tyr1007. Sedangkan pada kaempferol-3-O-(2,6-di-p-coumaroyl)-glucoside antara lain Gln314, Ile312, Leu48, Lys964, Thr961, Arg1014, Gln954. Secara umum hasil penelitian senyawa kaempferol dan turunannya memiliki energi ikat serta konstanta inhibisi yang bernilai rendah. Sehingga senyawa kaempferol beserta turunannya memiliki potensi sebagai penghambat glikoprotein SARS-CoV-2 varian B.1.1.7 kode PDB 7LWT. Penelitian lebih lanjut diperlukan untuk mengetahui potensi senyawa kaempferol beserta turunannya sebagai penggunaan obat SARS-CoV-2 varian B.1.1.7.

Kata-kata kunci: *kaempferol, penambatan molekular, SARS-CoV-2 varian B.1.1.7*

Abstract. Until now the COVID-19 pandemic is still ongoing and affects all aspects of life around the world. In September 2020, the SARS-CoV-2 mutation appeared in the UK, namely the B.1.1.7 variant, which is more easily transmitted. Kaempferol and its glucoside compounds are reported to have bioactivity as antioxidant, anti-inflammatory, and antiviral. Previous studies have shown that kaempferol and its derivatives have good potential against the 3a protein channel of the SARS-CoV virus. This study aims to determine the potential of kaempferol derivatives against spike glycoprotein SARS-CoV-2 variation B.1.1.7 PDB code 7LWT. The research method used is the molecular docking method with Autodock Tools 1.5.6 software to determine bond affinity with parameters such as bond energy value (ΔG), inhibition constant (Ki), and amino acid residues. Kaempferol compound acts as a ligand and 7LWT protein as a target. The results of binding energy on kaempferol compounds and their derivatives are kaempferol, afzelin, juglanin, kaempferol-3-O-(2,6-di-p-coumaroyl)-glucoside, kaempferol-3-O- α -rhamnopyranosyl, kaempferol-3-O-(3,4-diacetyl-2,6-di-p-coumaroyl)-glucoside, tiliroside are -6.95, -3.81, -4.43, -5.49, -4.41, -3.58, and -3.73 Kcal/mol. The yield of the lowest binding energy for kaempferol and kaempferol-3-O-(2,6-di-p-coumaroyl)-glucoside compounds with large inhibition constants for each compound were 0.807 mM and 9.419 mM. Amino acid residues in hydrogen bonded kaempferol include Gln957, Gln954, Arg1014, Gln1010, Ser1003, Tyr1007. Meanwhile, kaempferol-3-O-(2,6-di-p-coumaroyl)-glucosides

include Gln314, Ile312, Leu48, Lys964, Thr961, Arg1014, Gln954. In general, the results of research on kaempferol compounds and their derivatives have low binding energies and inhibition constants. So that kaempferol compounds and their derivatives have the potential as inhibitors of the SARS-CoV-2 glycoprotein variant B.1.1.7 PDB code 7LWT. However, further research is needed in the hope of investigating the potential for medicinal use of kaempferol and its derivatives against SARS-CoV-2 variant B.1.1.7

Keywords: *kaempferol, molecular docking, SARS-CoV-2 variant B.1.1.7*

1. Pendahuluan

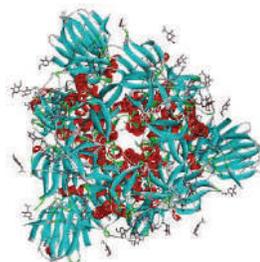
Pandemi penyakit yang disebabkan oleh SARS-CoV-2 yakni COVID-19 menyebar dengan cepat dalam skala global [1]. Pada Desember 2019 merupakan awal munculnya pandemi COVID-19, yang mana penularan terjadi pada manusia ke manusia dengan kontaminasi droplet [2]. Pada 14 Desember 2020 muncul suatu mutasi SARS-CoV-2 yakni B.1.1.7. Variasi SARS-CoV-2 diperkirakan muncul pada September 2020 serta dengan cepat mendominasi peredarannya di Inggris [3]. Banyak bukti yang menunjukkan bahwa B.1.1.7 lebih mudah ditularkan dibandingkan variasi SARS-CoV-2 lainnya di Inggris [4]. Sedangkan di Indonesia sendiri mutasi jenis B.1.1.7 ditemukan kasusnya pada 2 Maret 2021 serta sudah terjadi transmisi lokal [5].

Kaempferol (*3,5,7-trihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-4H-chromen-4-one*) adalah senyawa polifenol yang dapat ditemui dalam buah-buahan, sayuran, serta tanaman obat [6]. Kaempferol memiliki kemampuan farmakologis antara lain antioksidan, antiinflamasi, kardiovaskular, antidiabetes, neuroprotektif, hepatoprotektif, serta memiliki aktivitas biologi sebagai antivirus [7] [8]. Pada penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa kaempferol glikosida dapat menghambat dengan baik saluran protein 3a yang terdapat pada virus corona [9]. Analisis docking pada senyawa kaempferol memperlihatkan bahwa berpotensi untuk menghambat virus karena afinitas, jenis, dan jumlah ikatan yang tinggi pada situs aktif protein [10]. Adanya pandemi yang tak kunjung berakhir serta munculnya jenis mutasi SARS-CoV-2 variasi B.1.1.7 sehingga memberikan peluang untuk berkontribusi menentukan suatu senyawa yang berpotensi pada virus tersebut yaitu kaempferol. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui potensi senyawa kaempferol dan turunannya dalam menghambat spike glikoprotein SARS-CoV-2 variasi B.1.1.7 kode PDB 7LWT.

2. Bahan dan Metode

2.1. Bahan

Struktur protein SARS-CoV-2 kode PDB 7LWT dapat dilihat pada gambar 1 sebagai target yang diperoleh dari protein data bank site (PDB) (www.RCSB.org) serta struktur senyawa kaempferol dan turunannya sebagai ligan yang didapatkan dari website PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>) dengan format .sdf kemudian diubah menjadi format .pdb



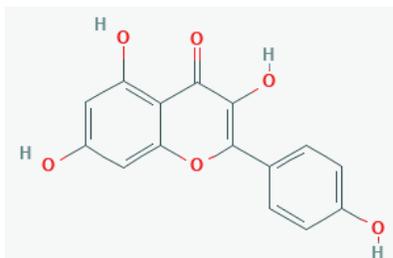
Gambar 1. Struktur protein PDB 7ORB

2.2. Metode

Metode yang digunakan ialah *molecular docking* dimana hasilnya dipresentasikan dalam energi ikat serta konstanta inhibisi untuk memprediksi besar dari afinitas ikatan di setiap ligan terhadap protein target. Preparasi senyawa target serta ligan melalui *software* Discovery studio 2019 client kemudian disimpan dengan format .pdb. Untuk preparasi file yang disiapkan pada *molecular docking* diantaranya file target.pdbqt, ligand.pdbqt, a.gpf, serta a.dpf dengan *software* Autodock Tools 1.5.6. *Molecular docking* dilakukan dengan *software* Autodock Tools 1.5.6, serta autogrid kemudian dihasilkan file a.dlg serta complex.pdb. File a.dlg merupakan kalkulasi dari *molecular docking* yang diamati melalui *software* Autodock Tools 1.5.6 serta visualisasi dari interaksi antara ligan dengan target dapat dilihat melalui file complex.pdb menggunakan *software* Discovery studio 2019 client. Hasil dari *molecular docking* diamati pada energi ikat, konstanta inhibisi, dan residu asam amino.

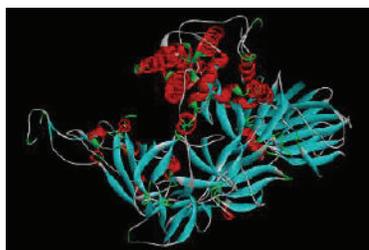
3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Di antara senyawa metabolit sekunder yang memiliki aktivitas biologis, pada penelitian ini memilih kaempferol sebagai sumber senyawa konstituen aktif yang diteliti potensinya sebagai anti SARS-CoV-2 tipe B.1.1.7. Kaempferol memiliki struktur dengan dua ikatan hidrogen intramolekul untuk menstabilkan struktur [11]. Afinitas ikatan yang dimiliki oleh senyawa kaempferol dengan virus lebih tinggi apabila dibandingkan dengan senyawa flavonoid lain, sedangkan untuk glukosida kaempferol sangat baik menjadi agen anticoronaviral [12]. Struktur dari senyawa kaempferol ditunjukkan seperti pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur senyawa kaempferol

SARS-CoV-2 dengan varian B.1.1.7 adalah virus mutasi yang pertama kali terdeteksi di Inggris pada September 2020, hanya beberapa bulan saja virus tersebut menyebar secara global di 114 negara [13]. Beberapa penelitian menyatakan bahwa SARS-CoV-2 B.1.1.7 lebih mudah ditularkan dibanding dengan varian sebelumnya [14]. Pada B.1.1.7 ada delapan mutasi pada spike serta banyak dikaitkan dengan mutasi tambahan pada seluruh genom SARS-CoV-2 [15]. Mutasi yang terjadi pada virus SARS-CoV-2 menjadi perhatian yang khusus dikarenakan mutasi pada glikoprotein, dimana glikoprotein merupakan media pelekatan dan masuknya virus [16] serta sebagai target utama antibodi [17]. Glikoprotein CoV Spike (S) ialah suatu target utama pada vaksin, diagnostik, serta antibodi terapeutik (Daniel Wrapp, et al., Cryo-EM structure of the 2019-nCoV spike in the prefusion conformation, 2020) yang ditunjukkan pada gambar 3.



Gambar 3. Glikoprotein SARS-CoV-2 varian B.1.1.7 kode PDB 7LWT

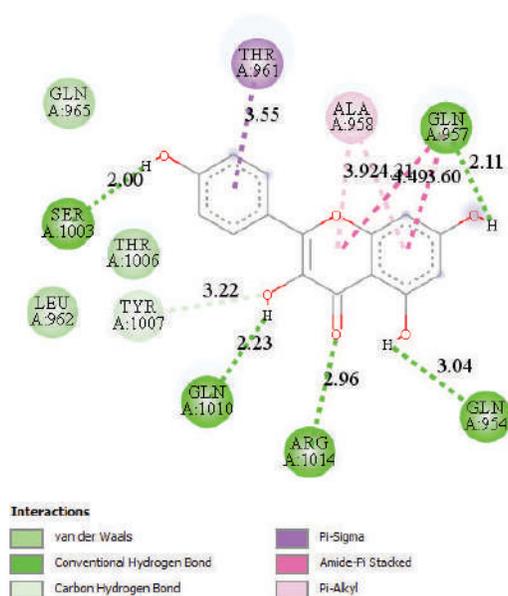
Molecular docking adalah suatu teknik analisis yang dapat mengetahui potensi suatu senyawa terhadap suatu protein target. Dengan *molecular docking* potensi dari senyawa kaempferol beserta turunannya terhadap protein target yakni SARS-CoV-2 variasi B.1.1.7 untuk menjadi kandidat obat antivirus melalui situs pengikatan dapat diketahui. Melalui *molecular docking* akan didapatkan nilai afinitas ikatan dengan menggunakan *software* Autodock Tool 1.5.6.

Interaksi antara ligan dengan protein target pada proses *molecular docking* pada koordinasi X, Y, Z = 60. Parameter yang digunakan pada penentuan afinitas antara lain nilai ikatan energi (ΔG), konstanta inhibisi (Ki), dan residu asam amino yang berikatan hidrogen. Semakin negatif atau semakin rendah nilai ΔG maka ikatan antara ligan dengan protein target semakin stabil. Semakin rendah energi ikat maka akan meningkatkan potensi pengikatan pada protein target [19]. Apabila nilai konstanta inhibisi semakin rendah, semakin efektif penghambatan ligan kaempferol dan turunannya terhadap protein target [20]. Hasil *molecular docking* antara ligan dengan target ditunjukkan pada tabel 1.

Tabel 5. Hasil *Molecular Docking*

ID Senyawa	Senyawa	Energi Ikat (Kcal/mol)	Konstanta Inhibisi (mM)	Residu Asam Amino
1	Kaempferol	-3,81	1,62	Thr961; Ala958; Gln957; Gln954; Arg1014; Gln1010; Ser1003; Tyr1007
2	Afzelin	-4,43	56,994	Asn960; Thr961; Gln1010; Thr302
3	Juglanin	-6,95	0,807	Arg1014; Gln957; Thr961; Ala958
4	Kaempferol-3-O-(2,6-di-p-coumaroyl)-glucoside	-5,49	9,419	Gln314; Ile312; Leu48; Lys304; Lys964; Thr961; Ala958; Arg1014; Gln954
5	Kaempferol-3-O-(3,4-diacetyl-2,6-di-p-coumaroyl)-glucoside	-4,41	58,513	Gln965; Ser968; Gln957; Gln1010; Lys964
6	Kaempferol-3-O- α -rhamnopyranosyl	-3,58	2,39	Asn960; Gln314; Lys304; Leu303; Thr302
7	Tiliroside	-3,73	1,84	Ile312; Thr302; Gln957; Thr961; Gln314

Pada table 1 hasil energi ikat terendah pada ID 1 atau senyawa kaempferol yakni -6,95 Kcal/mol dengan nilai konstanta inhibisi 0,807 mM. Visualisasi antara ligan kaempferol dengan target spike glikoprotein SARS-CoV-2 varian B.1.1.7 kode PDB 7LWT ditampilkan dengan *software* Biovia Discovery Studio 2019 dapat memperlihatkan interaksi residu asam amino.



Gambar 4. Interaksi antara spike glikoprotein SARS-CoV-2 varian B.1.1.7 kode PDB 7LWT dengan kaempferol

Visualisasi pada gambar 4 menunjukkan bahwa residu asam amino yang berikatan hidrogen dengan senyawa kaempferol antara lain Gln957, Gln954, Arg1014, Gln1010, Ser1003, Tyr1007. Jarak interaksi antara senyawa kaempferol dengan masing-masing residu asam amino antara lain 2,11 Å, 3,04 Å, 2,96 Å, 2,23 Å, 2,00 Å, 3,22 Å.

Pada table 1 dapat dilihat bahwa nilai energi ikat terendah setelah senyawa kaempferol adalah *kaempferol-3-O-(2,6-di-p-coumaroyl)-glucoside* besarnya -5,49 Kcal/mol dan nilai konstanta inhibisinya ialah 9,419 Mm. Residu asam amino dengan ikatan hidrogen antara lain Gln314, Ile312, Leu48, Lys964, Thr961, Arg1014, Gln954. Jarak interaksi antara senyawa adalah kaempferol-3-O-(2,6-di-p-coumaroyl)-glucoside pada masing-masing residu asam amino antara lain 2,93 Å, 1,79 Å, 2,68 Å, 2,76 Å, 3,31 Å, 2,83 Å, dan 2,42 Å. Nilai energi ikat yang rendah menandakan semakin stabil ikatan dan juga dapat meningkatkan potensi pengikatan terhadap protein target. Sedangkan nilai konstanta inhibisi yang semakin rendah juga menunjukkan penghambatan ligan terhadap target yang semakin efektif. Sehingga hasil dari energi ikat serta konstanta inhibisi yang baik ini memungkinkan senyawa kaempferol beserta turunannya sebagai kandidat obat.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis dengan *molecular docking* pada senyawa kaempferol beserta turunannya menunjukkan besarnya energi ikat yang paling rendah pada kaempferol yakni -6,95 Kcal/mol serta konstanta inhibisinya ialah 0,807 mM. Kemudian hasil terendah selanjutnya ialah kaempferol-3-O-(2,6-di-p-coumaroyl)-glucoside yaitu -5,49 Kcal/mol dengan konstanta inhibisinya ialah 9,419 mM. Secara umum dari senyawa yang diuji memberikan kemungkinan pada senyawa kaempferol dan turunannya untuk menjadi kandidat obat SARS-CoV-2 varian B.1.1.7.

Daftar Pustaka

- [1] Y. Liu, Z. Ning, Y. Chen, M. Guo, Y. Liu, N. K. Gali, L. Sun dan Y. Duan, "Aerodynamic analysis of SARS-CoV-2 in two Wuhan hospitals," *Nature*, vol. 582, pp. 557-560, 2020.
- [2] J. Yu, W. Ouyang dan M. L. K. Chua, "SARS-CoV-2 Transmission in Patients With Cancer at a Tertiary Care Hospital in Wuhan, China," *JAMA Oncology*, vol. 6, no. 7, p. 1108–1110, 2020.
- [3] S. E. P. P. M. D. R. J. M. A. B. J. T. M. A. .. & D. V. G. Galloway, "Emergence of SARS-CoV-2 b. 1.1. 7 lineage—united states, December 29, 2020–January 12, 2021," *Morbidity and Mortality Weekly Report*, vol. 70, no. 3, pp. 95-99, 2021.
- [4] E. M. S. C. M. B. J. C. J. R. G. L. .. & F. N. M. Volz, "Transmission of SARS-CoV-2 Lineage B. 1.1. 7 in England: Insights from linking epidemiological and genetic data," *medRxiv*, 2021.
- [5] N. R. Aida, "5 Fakta Varian Corona B.1.1.7 yang Sudah Ditemukan di Indonesia," 1 5 2021. [Online]. Available: <https://www.kompas.com/tren/read/2021/05/01/071500265/5-fakta-varian-corona-b.1.1.7-yang-sudah-ditemukan-di-indonesia-?page=all#:~:text=Mutasi%20virus%20corona%20B.1.1,yang%20ditemukan%20sebanyak%20enam%20kasus..> [Diakses 18 5 2021].
- [6] W. Alam, K. Haroon, M. A. Shah, O. Cauli dan L. Saso, "Kaempferol as a Dietary Anti-Inflammatory Agent: Current Therapeutic Standing," *Molecules*, p. 25, 2020.
- [7] J. Wang, X. Fang, L. Ge, F. Cao, L. Zhao, Z. Wang dan W. Xiao, "Antitumor, antioxidant and anti-inflammatory activities of kaempferol and its corresponding glycosides and the enzymatic preparation of kaempferol," *PLOS ONE*, 2018.
- [8] J. H. K. Y. S. C. J. G. L. W. L. E. J. P. J. W. & C. H. S. Kim, "Kaempferol and Its Glycoside, Kaempferol 7-O-rhamnoside, Inhibit PD-1/PD-L1 Interaction In Vitro," *International journal of molecular sciences*, vol. 21, no. 9, p. 3239, 2020.
- [9] S. S. D. W. K. Z. R. S. B. K. A. .. & S. W. Schwarz, "Kaempferol Derivatives as Antiviral Drugs against the 3a Channel Protein of Coronavirus," *Planta medica*, vol. 80, no. 02-03, pp. 177-182, 2014.
- [10] N. C. & M. P. Pastor, "Phytonutrient and Nutraceutical Action Against COVID-19: Current Review of Characteristics and Benefits," *Nutrients*, vol. 12(2), p. 464, 2011.
- [11] D. M. J. M. D. D. D. J. S. A. D. P. M. S. & M. Z. S. Milenković, "Structural characterization of kaempferol: A spectroscopic and computational study," *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 38, no. 1, pp. 49-62, 2019.
- [12] N. C. M. C. & M. P. Pastor, "Phytonutrient and Nutraceutical Action against COVID-19: Current Review of Characteristics and Benefits," *Nutrients*, vol. 13, no. 2, p. 464, 2021.
- [13] M. e. a. Chand, "Investigation of Novel SARS-COV-2 Variant: Variant of Concern 202012/01. Technical Briefing 1," Public Health England, London, 2020.
- [14] N. G. e. a. Davies, "Estimated transmissibility and impact of SARS-CoV-2 lineage B.1.1.7 in England," *Science*, vol. 372, no. 6538, 2021.
- [15] J. a. P. G. Santos, "The high infectivity of SARS-CoV-2B.1.1.7 is associated with increased interaction force between Spike-ACE2 caused by the viral N501Y mutation," *bioRxiv*, 2021.
- [16] X. L. Y. L. X. L. P. M. D. R. L. .. & Q. Z. Ou, "Characterization of spike glycoprotein of SARS-CoV-2 on virus entry and its immune cross-reactivity with SARS-CoV," *Nature communications*, vol. 11, no. 1, pp. 1-12, 2020.
- [17] L. P. Y. J. T. M. A. C. N. W. A. C. B. M. .. & V. D. Piccoli, "Mapping neutralizing and immunodominant sites on the SARS-CoV-2 spike receptor-binding domain by structure-guided high-resolution serology," *Cell*, vol. 183, no. 4, pp. 1024-1042, 2020.

- [18] N. W. Daniel Wrapp, K. S. Corbett, J. A. Goldsmith, C.-L. Hsieh, O. Abiona, B. S. Graham dan J. S. McLellan, "Cryo-EM structure of the 2019-nCoV spike in the prefusion conformation," *Science*, vol. 367, no. 6483, pp. 1260-1263, 2020.
- [19] N. S. A. D. Dewi dan I. G. M. Sanjaya, "Study KomputasiAktivitas Senyawa Turunan Mangiferin Sebagai Anti Diabetes Tipe 1 Menggunakan Metode HKSA (Hubungan Kuantitatif Struktur dan Aktivitas) dan Penambatan Molekul," *UNESA Journal of Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 8-14, 2018.
- [20] T. Narko, B. Permana, R. Prasetiawati, D. Soni dan F. Khairiyah, "MOLECULAR DOCKINGSTUDYOF BULB OF BAWANG DAYAK (Eleutherine Palmifolia (L) Merr)COMPOUND AS ANTI SERVICAL CANCER," *Jurnal Ilmiah Farmako Bahari*, vol. 8, no. 2, pp. 1-14, 2017.

Aktivitas Antivirus Asam Galat Beserta Turunannya Terhadap SARS-CoV-2 Mutasi Spike L452R Melalui Penambatan Molekul

Antiviral Activity of Gallic Acid and Its Derivatives Against SARS-CoV-2 Spike L452R Mutation Through Molecular Docking

Elvira Ratna Aisa, Alvira Rahmadani Putri, Nadiah Armadanti Salma, Tukiran*
Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Surabaya, Indonesia Indonesia

*corresponding author: tukiran@unesa.ac.id

Abstrak. Pandemi COVID-19 yang tidak kunjung berakhir disertai peningkatan kasus terkonfirmasi positif dapat dihubungkan dengan munculnya mutasi pada spike protein SARS-CoV-2. Salah satu mutasi tersebut ialah mutasi L452R yang mana dapat meningkatkan infektivitas virus. Senyawa asam galat atau 3,4,5 asam tri hidroksibenzoat merupakan suatu metabolit sekunder yang terdapat di sebagian besar tanaman, yang mana menunjukkan berbagai kemampuan bioaktivitasnya seperti antioksidan, antiinflamasi, antimikroba, serta antikanker. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui potensi dari senyawa asam galat beserta turunannya asam elagat sebagai antivirus SARS-CoV-2 Mutasi spike L452R. Metode penelitian yang digunakan yakni penambatan molekul dengan menggunakan Autodock Tools 1.5.6. untuk mengetahui nilai dari afinitas ikatan. Hasil energi ikat asam galat beserta turunannya asam elagat dibandingkan dengan senyawa ligan pembanding, yaitu favipiravir dengan energi ikat sebesar -4,55 kkal/mol. Hasil analisis menunjukkan energi ikat (kkal/mol) dari asam galat beserta turunannya asam elagat masing-masing sebesar -5,76 kkal/mol dan nilai konstanta inhibisi 60,11 μ M dan -4,61 kkal/mol dengan konstanta inhibisi 420,1 μ M. Dengan nilai afinitas ikatan yang dimiliki asam galat dan asam elagat tersebut menunjukkan potensi yang baik sebagai agen antivirus SARS-CoV-2 dengan mutasi L452R. Dibutuhkan penelitian yang lebih lanjut untuk menyelidiki dan meyakinkan potensi sebagai penggunaan obat pada asam galat dan turunannya terhadap SARS-CoV-2 mutasi L452R

Kata-kata kunci: asam elagat, asam galat, penambatan molekul, SARS-CoV-2 mutasi L452R

Abstract. The ongoing COVID-19 pandemic accompanied by an increase in positive confirmed cases could be attributed to the emergence of mutations in the SARS-CoV-2 spike protein. One of these mutations is the L452R mutation which can increase the infectivity of the virus. Gallic acid compound or 3,4,5 trihydroxybenzoic acid is a secondary metabolite found in most plants, which shows various bioactivity abilities such as antioxidant, anti-inflammatory, antimicrobial, and anticancer. This study aims to determine the potential of gallic acid and its derivatives ellagic acid as an antiviral for SARS-CoV-2 Spike L452R Mutation. The research method used is molecular anchoring using Autodock Tools 1.5.6. to determine the value of the bond affinity. The results of the binding energy of gallic acid and its ellagic acid derivatives were compared with the comparison ligan compound, namely favipiravir with a binding energy of -4.55 kcal/mol. The results of the analysis showed that the binding energy (kcal/mol) of gallic acid and its derivatives ellagic acid were -5.76 kcal/mol, respectively, and the inhibition constants were 60.11 μ M and -4.61 kcal/mol with an inhibition constant of 420.1 M. . With the value of the binding affinity of gallic acid and ellagic acid, it shows good potential as an antiviral agent for SARS-CoV-2 with the L452R mutation. Further research is needed to investigate and confirm the potential for medicinal use of gallic acid and its derivatives against SARS-CoV-2 mutation L452R.

Key words: ellagic acid, gallic acid, molecular anchoring, SARS-CoV-2 L452R mutation

1. Pendahuluan

Akhir tahun 2019 merupakan awal dari fenomena pandemi COVID-19 yang hingga saat ini masih terjadi. Akhir Desember 2019, adanya kluster kasus virus pneumonia dikaitkan dengan suatu

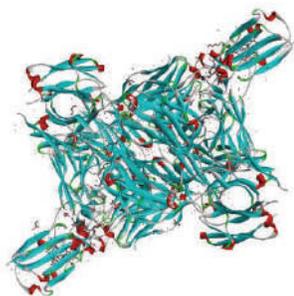
pasar di Wuhan, Hubei, China hingga kemudian diketahui penyebabnya adalah virus corona jenis baru, yakni SARS-CoV-2 yang sebelumnya dikenal dengan 2019-nCoV [1]. Respon imun tubuh terhadap SARS-CoV-2 memerankan peran yang sangat penting dalam hal patogenesis penyakit serta manifestasi klinis [2]. Telah muncul varian SARS-CoV-2 dengan adanya mutasi pada spike protein [3]. Hal tersebut dapat dikaitkan dengan meningkatnya kasus terkonfirmasi positif SARS-CoV-2 oleh karena peningkatan infektivitas dari virus. Salah satu dari sekian banyak mutasi pada virus SARS-CoV-2 ialah mutasi L452R. Mutasi jenis ini dikaitkan dengan virus SARS-CoV-2 varian Delta serta Epsilon yang mana terbukti dapat meningkatkan infeksi [4].

Asam galat, asam 3,4,5-trihidroksibenzoat merupakan suatu asam organik yang berperan sebagai metabolit sekunder pada berbagai bagian dari tanaman. Senyawa asam galat yang murni berbentuk kristal yang tidak berwarna dan tidak berbau [5]. Asam galat merupakan salah satu senyawa polifenol alami yang terkandung dalam sayuran, buah-buahan, serta obat-obatan herbal. Penelitian sebelumnya menyebutkan bahwa asam galat memiliki beragam sifat biologi, antara lain antioksidan, antimikroba, antikanker, dan antiinflamasi (Yang, et al., 2020). Belum banyak penelitian yang melaporkan bahwa asam galat memiliki bioaktivitas sebagai antivirus. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui potensi dari asam galat beserta turunannya asam elagat sebagai antivirus SARS-CoV-2 Mutasi spike L452R.

2. Bahan dan Metode

2.1. Bahan

Struktur asam galat beserta turunannya sebagai ligan dan senyawa favipiravir sebagai ligan pembanding yang didapat dari PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>) dengan format .sdf diubah menjadi format .pdb. Struktur protein L425R kode PDB 7ORB sebagai target yang didapatkan dari RCSB protein data bank site (PDB) (www.RCSB.org) adalah sebagai berikut.



Gambar 1. Struktur protein L425R kode PDB 7ORB

2.2. Metode

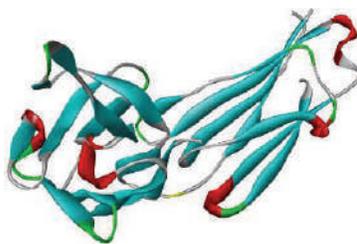
Metode yang digunakan ialah penambatan molekul untuk memprediksi nilai afinitas ikatan (*binding affinity*) dari setiap ligan terhadap protein target yang dipresentasikan dalam energi ikat dan konstanta inhibisi. Preparasi senyawa target serta ligan dengan format .pdb dilakukan dengan *software* Discovery studio 2019 client. Preparasi file target.pdbqt, ligan.pdbqt, a.gpf, serta a.dpf dengan *software* Autodock Tools 1.5.6. Penambatan molekul dilakukan dengan bantuan *software* Autodock Tools 1.5.6, serta autogrid. Hasil kalkulasi dari penambatan molekul dihasilkan dengan file a.dlg menggunakan *software* Autodock Tools 1.5.6 serta visualisasi interaksi antara ligan dengan target dilihat pada file complex.pdb yang menggunakan *software* Discovery studio 2019 client.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Pada akhir tahun 2019 tepatnya di bulan Desember, terdapat kluster kasus pneumonia yang dilaporkan oleh Komisi Kesehatan Wuhan, China sehingga kemudian teridentifikasi sebagai SARS-

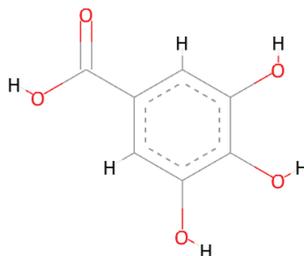
CoV-2 [7]. Nama penyakit yang disebabkan oleh SARS-CoV-2 ini kemudian disebut sebagai COVID-19 oleh WHO [8]. Hingga kemudian SARS-CoV-2 dengan cepatnya menyebar ke seluruh dunia karena transmisi penularannya yang begitu mudah, yakni melalui aerosol serta formites [9]. Oleh karena COVID-19 semakin meluas serta menjadi perhatian internasional mengenai darurat kesehatan masyarakat, maka WHO pun menyatakan sebagai pandemi [10].

Kasus terkonfirmasi positif COVID-19 yang semakin meningkat dapat dihubungkan atas munculnya berbagai jenis mutasi pada virus SARS-CoV-2. Berbagai mutan SARS-CoV-2 telah banyak yang muncul lebih dominan menyebar ketika pandemi berlangsung [11]. Salah satu dari jenis mutan SRAS-CoV-2, yakni L452R. L452R mempunyai kemampuan efek tunggal terbesar pada netralisasi di beberapa garis keturunan [12]. Mutasi L452R dikaitkan dengan virus SARS-CoV-2 varian Delta serta Epsilon yang mana terbukti dapat meningkatkan infeksi serta pengurangan netralisasi pseudovirus [4]. Pada penelitian yang telah ada menyatakan bahwa SARS-CoV-2 dengan mutasi L452R dapat menstabilkan interaksi antara spike protein dengan reseptor ACE 2 manusia sehingga dapat meningkatkan infektivitas [13]. Adanya mutasi L452R akan dapat meningkatkan infektivitas virus, fusogenisitas virus, serta mendorong replikasi virus [14]. Spike protein (S) merupakan target utama dari sebagian besar strategi vaksinasi serta terapi yang berbasis antibodi karena merupakan bagian untuk memediasi infeksi pada sel manusia [15]. Pada gambar 2 menunjukkan struktur target spike glikoprotein SARS-CoV-2 mutasi L452R dengan kode PDB 7ORB:



Gambar 2. Struktur glikoprotein SARS-CoV-2 mutasi L452R kode PDB 7ORB

Asam galat merupakan suatu senyawa polifenol yang terkandung dalam sayuran, buah-buahan, serta pada obat-obatan herbal (Yang, et al., 2020). Pada penelitian yang telah ada dilaporkan bahwa asam galat memiliki sejumlah aktivitas psikofarmakologis [16]. Asam galat serta turunannya memiliki potensi yang besar dalam memfasilitasi pertahanan tubuh terhadap infeksi mikroba serta memodulasi respon imun (Yang, et al., 2020). Asam galat merupakan suatu metabolit sekunder yang menunjukkan berbagai kemampuan bioaktivitas seperti antioksidan, antiinflamasi, antimikroba, dan antikanker [17]. Struktur asam galat dapat ditunjukkan pada gambar 3:



Gambar 3. Struktur asam galat

Penambatan molekul merupakan suatu metode dengan basis struktur *in silico* yang banyak digunakan untuk penemuan obat. Metode ini memungkinkan untuk memprediksi interaksi antara ligan dengan target pada tingkat molekuler [18]. Parameter dalam penambatan molekul ini antara lain ikatan energi (ΔG), konstanta inhibisi (K_i), dan residu asam amino yang berinteraksi dengan

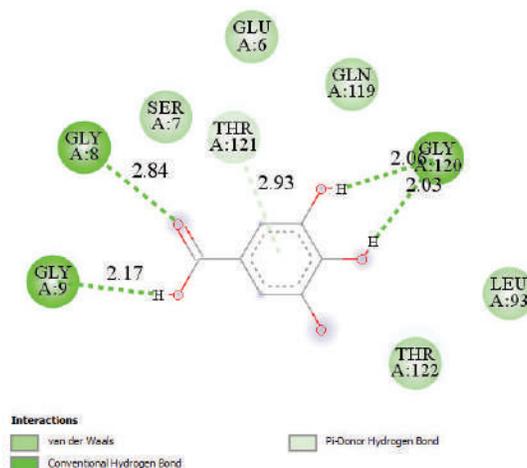
ikatan hidrogen antara ligan dengan target. Berikut ini hasil dari penambatan molekul antara asam galat beserta turunannya sebagai ligan, dan senyawa favipiravir sebagai ligan pembanding dengan spike glikoprotein SARS-CoV-2 mutasi L452R kode PDB ORB ditunjukkan pada tabel 1. Favipiravir dipilih sebagai pembanding dikarenakan termasuk dalam salah satu alternatif obat SARS-CoV-2 di Indonesia.

Tabel 6. Hasil Penambatan Molekul

No	Nama Senyawa	Energi Ikut (ΔG) (kcal/mol)	Konstanta Inhibisi (μm)
1.	Asam galat	-4,61	420,1
2.	Asam elagat	-5,76	60,11
3.	Dimetil 4,4',5,5',6,6'heksahidroksibifenil-2,2'-dikarboksilat	-4,46	538,92
4.	Metil galat	-4,37	621,38
5.	Favipiravir	-4,55	463,17

Hasil data pada tabel 1 menunjukkan bahwa senyawa asam galat dengan turunannya yakni asam elagat memiliki nilai afinitas ikatan yang lebih kecil dibandingkan dengan ligan pembanding favipiravir terhadap target. Profil energi ikat yang memiliki nilai lebih rendah menunjukkan bahwa ada lebih banyak interaksi yang stabil. Profil energi ikat terendah mewakili interaksi pengikatan yang memungkinkan antara ligan dengan protein [19]. Energi ikatan antara Ligan-reseptor yang berinteraksi pada keadaan energi paling rendah, membuat molekul dalam keadaan stabil, oleh karena itu semakin kecil nilai Energi ikat, maka semakin stabil interaksi antara ligan dan reseptor. Untuk Konstanta inhibisi (K_i), parameter ini dari interaksi ligan dengan protein yang menunjukkan adanya proses penghambatan. Semakin rendah nilai K_i , maka semakin efektif aktivitas penghambatannya dikarenakan konsentrasi molekul yang dibutuhkan untuk menghambat semakin kecil. Kestabilan energi ikat akan semakin baik dan suatu senyawa menjadi kandidat obat (Patankar S. , 2020). Nilai negatif pada energi ikat menunjukkan suatu reaksi akan berlangsung spontan [21]. Semakin rendah nilai dari energi ikat maka akan semakin kecil pula nilai konstanta hambat [22].

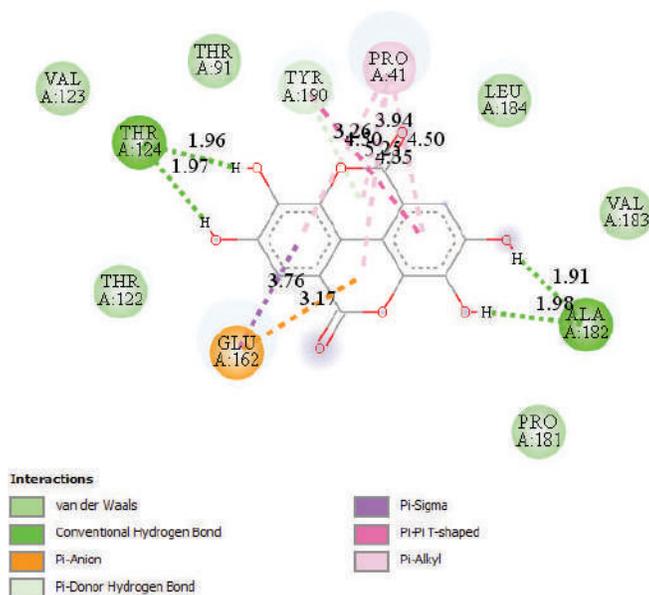
Besar energi ikat senyawa ligan pembanding favipiravir dengan target ialah -4,55 kkal/mol dengan konstanta inhibisi 463,17 μm . Sedangkan asam galat memiliki energi ikat -4,61 kkal/mol dan konstanta inhibisi 420,1 μm . Visualisasi atas hasil penambatan molekul antara ligan asam galat dengan target ialah sebagai berikut:



Gambar 4. Interaksi antara spike glikoprotein SARS-CoV-2 mutasi L452R kode PDB 7ORB dengan asam galat

Visualisasi yang didapatkan dengan bantuan *software* Discovery studio 2019 client dapat menunjukkan residu asam amino yang terdapat pada sisi aktif reseptor dengan asam galat yang berikatan hidrogen yang antara lain Gly8, Gly9, Gly120 dengan jarak interaksi pada masing-masing residu ialah 2,84 Å; 2,17 Å; 2,03 Å. Ikatan hidrogen merupakan faktor penting lainnya yang dapat mempengaruhi stabilitas protein. Interaksi dengan ikatan hidrogen memainkan peran yang penting dalam stabilitas antara ligan dengan protein [23]. Pada jarak ikatan yang semakin pendek menunjukkan bahwa suatu ikatan akan semakin kuat [24].

Hasil energi ikat terendah dimiliki oleh asam elagat yakni -5,76 kkal/mol dengan konstanta inhibisi sebesar 60,11 μm . Berdasarkan hasil visualisasi asam elagat membentuk ikatan hidrogen dengan residu asam amino Thr124 dan Ala182 dengan jarak interaksi masing-masing ialah 1,96 Å dan 1,91 Å. Visualisasi antara ligan asam elagat dengan protein target SARS-CoV-2 mutasi L452R ialah sebagai berikut:



Gambar 5. Interaksi antara spike glikoprotein SARS-CoV-2 mutasi L452R kode PDB 7ORB dengan asam elagat

Hasil penambatan molekuler pada dua turunan asam galat lainnya yakni metil galat dan dimetil 4,4',5,5',6,6'heksahidroksibifenil-2,2'-dikarboksilat, keduanya memiliki besar energi ikat yang negatif artinya akan beraksi secara spontan. Akan tetapi keduanya tidak lebih kecil dari senyawa ligan pembanding favipiravir yang mana saat ini digunakan sebagai obat antivirus sementara pada pengobatan COVID-19, dimana hingga saat ini masih belum ditemukan senyawa obat antivirus SARS-CoV-2. Besar dari energi ikatan dari kedua turunan tersebut secara berurutan ialah -4,37 kkal/mol dengan konstanta inhibisi sebesar 621,38 μm dan -4,46 kkal/mol dengan besarnya konstanta inhibisi 538,92 μm . Artinya besar potensi dari senyawa metil galat dan dimetil 4,4',5,5',6,6'heksahidroksibifenil-2,2'-dikarboksilat tidak sebaik potensi untuk senyawa asam galat dan asam elagat yang memiliki nilai afinitas ikatan yang lebih kecil atau lebih stabil dibandingkan dengan ligan pembanding.

4. Kesimpulan

Analisis penambatan molekul terhadap asam galat beserta turunannya asam elagat menghasilkan nilai energi ikat lebih rendah dibanding ligan pembanding favipiravir, yaitu -5,76 kkal/mol dan nilai konstanta inhibisi 60,11 μM dan -4,61 kkal/mol dengan konstanta inhibisi 420,1 μM . Dengan demikian, kedua senyawa tersebut memiliki potensi baik sebagai agen antivirus SARS-CoV-2 dengan mutasi L452R. Diperlukan penelitian yang lanjut untuk menyelidiki serta meyakinkan potensi pada asam galat dan turunannya sebagai kandidat obat SARS-CoV-2 mutasi L452R.

Daftar Pustaka

- [1] C. Huang, Y. Wang, X. Li, L. Ren, J. Zhao, Y. Hu, L. Zhang, G. Fan, J. Xu and X. Gu, "Clinical features of patients infected with 2019 novel coronavirus in Wuhan, China," *The lancet*, vol. 395, no. 10223, pp. 497-506, 2020.
- [2] L. Yang, J. Liu, Z. Zhang, X. Wan, B. Huang, Y. Chen and Y. Zhang, "COVID-19: immunopathogenesis and Immunotherapeutics," *Signal Transduction and Targeted Therapy*, vol. 5, no. 128, 2020.
- [3] A. R. S. P. S. G. C. A. A. H. M. B. C. G. P. Z. A. S. A. a. D. S. Baker, "Glycan-Based Flow-Through Device for the Detection of SARS-COV-2," *ACS Sens*, 2021.
- [4] O. Mor, M. Mandelboim, S. Fleishon, E. Bucris, D. Bar-Ilan, M. Linial and I. Nemet, "The rise and fall of an emerging SARS-CoV-2 variant with the spike protein mutation L452R," *Vaccines*, vol. 9, no. 8, p. 937, 2021.
- [5] S. Saeed, S. Aslam, T. Mehmood, R. Naseer, S. Nawaz, H. Mujahid, S. Firyal, A. A. Anjum and A. Sultan, "Production of Gallic Acid Under Solid-State Fermentation by Utilizing Waste from Food Processing Industries," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 12, pp. 155-163, 2021.
- [6] K. Yang, L. Zhang, P. Liao, Z. Xiao, F. Zhang, D. Sindaye, Z. Xin and C. Tan, "Impact of Gallic Acid on Gut Health: Focus on the Gut Microbiome, Immune Response, and Mechanisms of Action," *Front. Immunol*, vol. 11, p. 2231, 2020.
- [7] S.-H. Song, T.-L. Chen, L.-P. Deng, Y.-X. Zhang, P.-Z. Mo, S.-C. Gao, W.-J. Hu, Y. Xiong and Z.-Y. Ma, "Clinical characteristics of four cancer patients with SARS-CoV-2 infection in Wuhan, China," *Infect Dis Poverty*, vol. 9, no. 82, pp. 1-8, 2020.
- [8] A. Lorusso, P. Calistri, A. Petrini and et al, "Novel Coronavirus (SARS-CoV-2) Epidemic: A Veterinary Perspective," *Veterinaria italiana*, vol. 56, no. 1, pp. 5-10, 2020.
- [9] J. Y. S. K. K. T. K. C. H. Y. J. X. F. L. J. Y. C. P. R. a. T. H. Chan, "A familial cluster of pneumonia associated with the 2019 novel coronavirus indicating person-to-person transmission: a study of a family cluster," *The lancet*, vol. 395, no. 10223, pp. 514-523, 2020.
- [10] S. F. Pedersen and Y.-C. Ho, "SARS-CoV-2: a storm is raging," *J Clin Invest*, vol. 130, no. 5, pp. 2202-2205, 2020.
- [11] J. A. Plante, Mitchell, B. M, K. S. Plante, K. Debbink, S. C. Weaver and V. D. Menachery, "The variant gambit: COVID-19's next move," *Cell Host & Microbe*, vol. 29, no. 4, pp. 508-515, 2021.
- [12] C. V. C. Y. I. R. J. L. P. M. V. G. J. C. M. S. J. T. A. a. M. M. Lucas, "Impact of circulating SARS-CoV-2 variants on mRNA vaccine-induced immunity in uninfected and previously infected individuals," *MedRxiv*, 2021.
- [13] X. Deng, M. A. Garcia-Knight, M. M. Khalid, V. Servellita, C. Wang, M. K. Morris and A. Sotomayor-Gonza' lez, "Transmission, infectivity, and neutralization of a spike L452R SARS-CoV-2 variant," *Cell*, vol. 184, pp. 1-12, 2021.
- [14] C. Motozono, M. Toyoda, J. Zahradnik, A. Saito, H. Nasser, T. S. Tan and I. Ngare, "SARS-CoV-2 spike L452R variant evades cellular immunity and increases infectivity," *Cell Host & Microbe*, vol. 29, pp. 1124-1136, 2021.
- [15] B. F. W. G. S. Y. H. T. J. A. W. F. B. G. E. B. T. P. M. a. P. D. Korber, "Spike mutation pipeline reveals the emergence of a more transmissible form of SARS-CoV-2," *BioRxiv*, 2020.

- [16] M. Yadav, D. K. Jindal, M. S. Dhingra, A. Kumar, M. Parle and S. Dhingra, "Protective effect of gallic acid in experimental model of ketamine-induced psychosis: possible behaviour, biochemical, neurochemical and cellular alterations," *Inflammopharmacology*, vol. 26, pp. 413-424, 2018.
- [17] F. H. A. Fernandes and H. R. N. Salgado, "Gallic Acid: Review of the Methods of Determination and Quantification," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 46, no. 3, pp. 257-265, 2016.
- [18] L. Pinzi and G. Rastelli, "Molecular Docking: Shifting Paradigms in Drug Discovery," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 20, no. 18, p. 4331, 2019.
- [19] A. Subbaiyan, K. Ravichandran, S. V. Singh, M. Sankar, P. Thomas, K. Dhama, Y. S. Malik, R. K. Singh and P. Chaudhuri, "In silico Molecular Docking Analysis Targeting SARSCoV-2 Spike Protein and Selected Herbal Constituents," *J Pure Appl Microbiol*, vol. 14, no. 1, pp. 989-998, 2020.
- [20] S. Patankar, "Deep learning-based computational drug discovery to inhibit the RNA Dependent RNA Polymerase: application to SARS-CoV and COVID-19," 2020.
- [21] L. Roufegarinejad, R. Amarowicz and A. J. Esfahlan, "Characterizing the interaction between pyrogallol and human serum albumin by spectroscopic and molecular docking methods," *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, vol. 37, no. 11, pp. 2766-2775, 2019.
- [22] J. S. Bramasta and I. G. M. Sanjaya, "Studi In Silico Fitosterol dan Turunannya Sebagai Kandidat Obat Anti Kanker Payudara," *Journal Cis-Trans*, vol. 5, no. 1, pp. 1-7, 2021.
- [23] Y. Fu, J. Zhao and Z. Chen, "Insights into the Molecular Mechanisms of Protein-Ligand Interactions by Molecular Docking and Molecular Dynamics," *Computational and Mathematical Methods in Medicine*, p. 2018, 2018.
- [24] Q. X. A. Kai, I. F. M. Rumengan, R. A. J. Lintang, S. Wullur, D. A. Sumilat, H. Pangkey and H. A. Luntungan, "Penambatan Molekul Glutation Fauna Laut Terhadap Reseptor dari Beberapa Penyakit Virus," *Jurnal Pesisir dan Laut Tropis*, vol. 9, no. 2, pp. 53-58, 2021.

Potensi Senyawa Terpenoid dari Daun Tanaman Maja (*Aegle marmelos*) Sebagai Inhibitor ACE2 Pada SARS-CoV-2

Potential of Terpenoid Compounds in Leaves of Maja (*Aegle marmelos*) as ACE2 Inhibitors in SARS-CoV-2

Ahmad Misbakhur Sururi, Nur Anisa Rosyidah, Dhea Anggraini Putri, Tukiran*
Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya

*corresponding author: tukiran@unesa.ac.id

Abstrak. Pandemi Covid-19 merupakan masalah pelik yang sedang dihadapi bagi masyarakat dunia yang disebabkan oleh virus RNA, yakni virus SARS-CoV-2. Virus SARS-CoV-2 atau yang biasa disebut virus corona memiliki mekanisme memasuki sel inang melalui ACE2 sebagai pintu masuk. Untuk itu, diperlukan zat inhibitor alami untuk menghambat kerja ACE2 agar SARS-CoV-2 tidak berikatan dengan ACE2. Salah satu golongan metabolit sekunder yang memiliki aktivitas antivirus adalah senyawa golongan terpenoid. Senyawa terpenoid banyak ditemukan di tanaman, salah satunya adalah tanaman maja (*A. marmelos*). Penelitian ini bertujuan mengetahui interaksi antara senyawa terpenoid yang ada pada daun maja dengan ACE2 sebagai kandidat antiviral Covid-19 *secara in silico*. Metode yang digunakan adalah metode deskriptif kualitatif dimulai dengan studi literatur kandungan senyawa terpenoid pada daun maja dilanjutkan dengan analisis *molecular docking* untuk mengetahui potensinya sebagai antiviral SARS-CoV-2. Hasil studi literatur menunjukkan terdapat enam senyawa terpenoid pada daun maja, yakni limonene dioksida; 2,3-pinenediol; isolololide; α -phellandrena; beta-myrcena; dan phytol. Hasil analisis *molecular docking* menunjukkan satu senyawa yang memiliki aktivitas lebih optimum dibanding senyawa klorokuin yang memiliki nilai *binding affinity* -5,7 kkal/mol, yakni senyawa α -phellandrena dengan nilai *binding affinity* -5,8 kkal/mol. Interaksi yang terbentuk dari kompleks yang terbentuk antara ACE2 dan α -phellandrena adalah interaksi hidrofobik dan interaksi van der Waals.
Kata-kata kunci: terpenoid, daun maja, SARS-CoV-2, ACE2

Abstract. The Covid-19 pandemic is a complicated problem faced by the world community caused by an RNA virus, namely the SARS-CoV-2 virus. The SARS-CoV-2 virus or commonly called the coronavirus, has a mechanism to enter host cells through ACE2 as an entry point. For this reason, natural inhibitors are needed to inhibit the work of ACE2 so that SARS-CoV-2 does not bind to ACE2. One of the secondary metabolites that have antiviral activity is the terpenoid compounds. Terpenoid compounds are found in many plants, one of which is the maja plant (*A. marmelos*). This study investigates the interaction between the terpenoid compounds present in maja leaves and ACE2 as an *in silico* Covid-19 antiviral candidate. The method used is a qualitative descriptive method starting with a literature study of the content of terpenoid compounds in maja leaves followed by molecular docking analysis to determine its potential as an antiviral SARS-CoV-2. The literature study results showed that there were six terpenoid compounds in maja leaves, namely limonene dioxide; 2,3-pinenediol; isolololide; α -phellandrene; beta-myrcene; and phytol. The results of the molecular docking analysis showed that one compound that had more optimum activity than chloroquine with a *binding affinity* value of -5.7 kcal/mol was α -phellandrene with a *binding affinity* value of -5.8 kcal/mol. The interactions formed from the complex between ACE2 and α -phellandrene are hydrophobic and van der Waals.
Keywords: terpenoid, maja's leaves, SARS-CoV-2, ACE2

1. Pendahuluan

Wabah Covid-19 merupakan masalah yang dihadapi dunia. Wabah ini pertama kali muncul di kota Wuhan pada akhir Desember 2019 [1]. Virus tersebut cenderung lebih mudah menyebar dan bermutasi karena berukuran 120-160 nm dan tergolong virus RNA sehingga masyarakat dari

berbagai belahan dunia terkena dampaknya. Hingga saat ini virus tersebut masih menjadi momok yang menakutkan karena dapat mengancam keselamatan jiwa manusia. Selama ini, Covid-19 telah merenggut jutaan jiwa manusia di seluruh dunia. Bahkan terhitung per tanggal 22 Oktober 2021, jumlah kasus kematian akibat covid-19 sudah mencapai 4,93 juta jiwa [1]

Terdapat enam jenis coronavirus yang berpotensi menginfeksi tubuh alphacoronavirus 229E, alphacoronavirus NL63, betacoronavirus OC43, betacoronavirus HKU1, *Severe Acute Respiratory Illness Coronavirus* (SARS-CoV), dan *Middle East Respiratory Syndrome Coronavirus* (MERS-CoV) [2]. Covid-19 atau yang lebih spesifik disebut sebagai SARS-CoV-2 merupakan virus yang utamanya menyerang sistem pernapasan manusia. Gejala penyakit ini ditandai dengan kondisi badan menggigil, demam, batuk, pilek, anosmia, sesak napas, dan diare. Infeksi akibat SARS-CoV-2 bahkan juga menimbulkan pembekuan darah yang berujung pada kematian [2].

Berdasarkan penelitian, SARS-CoV-2 mempunyai struktur tiga dimensi yang terletak pada protein spike domain *receptor-binding* yang identic dengan SARS-CoV. Studi secara *in vitro*, menunjukkan bahwa SARS-CoV-2 bisa masuk ke dalam sel menggunakan reseptor ACE2 [3]. ACE2 adalah protein enzim yang menempel pada membran sel seperti usus, jantung, empedu, hati, dan ginjal [8,9,10] ACE2 merupakan pintui masuk SARS-CoV-2 ke sel inang [3, 11, 13]

Tanaman maja (*Aegle marmelos*) termasuk dalam famili dari Ruteceae yang dapat tumbuh di hutan kering dan dapat ditemukan di seluruh hutan Himalaya (Sari & Susilowati, 2019). Termasuk dalam tanaman yang umum ditemui di Indonesia akan tetapi dalam pemanfaatannya masih terbatas karena persepsi masyarakat akan rasanya yang pahit. Daun tanaman maja memiliki kandungan tanin, skimmianin, minyak atsiri (terutama kariofilen, eukaliptol, sitral, sitronelal, dan eugenol), saponin, terpenoid, γ -sitosterol, α - dan β - mirin, serta flavanoid [5].

Beberapa senyawa tersebut seperti terpenoid memiliki peran untuk pembubaran dinding sel mikroorganisme dengan melemahkan jaringan membran, sedangkan flavonoid berperan sebagai zat antimikroba yang efektif terhadap beragam mikroorganisme [6].

Dalam beberapa tahun belakangan penelitian mengenai kandungan aktivitas senyawa pada daun tanaman maja mulai berkembang. Tanaman maja telah dipelajari secara mendalam oleh para ahli teknik ilmiah dan dilaporkan memiliki khasiat dalam berbagai aspek seperti, antikanker, antibakteri, antijamur, antidiabetes, antioksidan, hepatoprotektif, hemolitik, larvasida, anti-inflamasi, dan masih banyak khasiat lainnya yang sedang dalam proses penelitian [7]. Selain khasiat tersebut daun tanaman maja diduga memiliki khasiat sebagai antivirus. Akan tetapi, kajian mengenai potensi antivirus daun tanaman maja masih sangat jarang diteliti. Oleh karena itu, peneliti ingin mengetahui adakah potensi antivirus yang dihasilkan tanaman buah maja yang ditikberatkan pada kasus Covid-19

2. Bahan dan Metode

2.1. Preparasi Sampel

Eksplorasi kandungan senyawa terpenoid pada daun tanaman Maja menggunakan kajian literatur. Senyawa yang diperoleh diidentifikasi *canonical smiles*, PubChem ID, dan rumus molekulnya serta diunduh konformer 3D-nya melalui web server database PubChem [13]

2.2. Uji Druglikeness

Senyawa hasil uji literatur yang telah diidentifikasi diuji druglikeness sebagai prasyarat untuk dijadikan senyawa obat menggunakan web server SWISS ADME (swissadme.ch).

2.3. Molecular Docking

Senyawa terpenoid yang didapat diminimasi dan ditambahkan dengan protein target ACE2 untuk menentukan nilai *binding affinity* kompleks ACE2 dan ligan dengan menggunakan program PyRx

2.4. Interaksi dan Visualisasi Molekuler

Hasil kompleks protein-ligan senyawa yang berpotensi diinteraksikan dengan program PyMol dan divisualisasikan dengan program Discovery Studio untuk mengetahui posisi dan jenis interaksi yang terbentuk

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Terpenoid adalah senyawa kelompok terpen yang memiliki gugus fungsi berbeda dan gugus metil teroksidasi yang dapat dipindahkan atau dihilangkan pada berbagai posisi [14]. Terpenoid adalah kelas terbesar dari metabolit sekunder tanaman, mewakili sekitar 60% dari produk alami yang diketahui [15]. Banyak terpenoid memiliki efek farmakologis yang substansial bioaktivitas dan karena itu menarik bagi ahli kimia obat [16]. Salah satu tanaman yang kaya akan kandungan terpenoid adalah tanaman maja. Tanaman maja (*Aegle marmelos*) adalah spesies pohon langka yang berasal dari anak benua India dan Asia Tenggara. Daun, kulit kayu, akar, buah, dan biji digunakan dalam pengobatan tradisional untuk mengobati berbagai penyakit [16,17]. Hasil kajian literatur menunjukkan terdapat enam kandungan senyawa terpenoid yang terdapat pada daun tanaman maja limonene dioksida; 2,3-pinanediol; isolololide; α -phellandrena; beta-myrcena; dan phytol [18,19].

Senyawa yang diperoleh diuji druglikeness untuk mengetahui apabila senyawa tersebut masuk ke dalam tubuh akankah menghasilkan aktivitas biologis. Uji druglikeness menggunakan lima parameter Lipinski, Ghose, Veber, Egan, dan Muegge dengan aturan yang ditinjau dari massa molekul, kelarutan di air dan lemak, lipofilitas, donor dan akseptor hidrogen [20]. Hasil uji druglikeness (Tabel 1) menunjukkan bahwa kandungan senyawa terpenoid pada daun maja memenuhi prasyarat dan memiliki aktivitas biologis apabila masuk ke dalam tubuh. Terdapat tiga senyawa yang memenuhi empat parameter yang sama yakni senyawa isolololide; 2,3-pinanediol; dan limonene dioksida. Sedangkan terdapat senyawa yang hanya memenuhi satu uji druglikeness yakni senyawa phytol.

Tabel 7. Hasil Uji Druglikeness

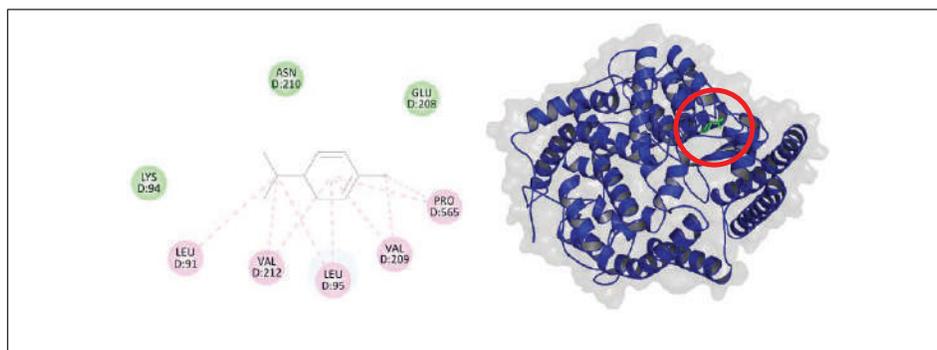
Senyawa	Parameter Druglikeness				
	Lipinski	Ghose	Veber	Egan	Muegge
α -phellandrena	Yes	No	Yes	Yes	No
isolololide	Yes	Yes	Yes	Yes	No
β -myrcena	Yes	No	Yes	Yes	No
2,3-pinanediol	Yes	Yes	Yes	Yes	No
Limonene dioksida	Yes	Yes	Yes	Yes	No
Phytol	Yes	No	No	No	No

Senyawa yang memenuhi uji druglikeness kemudian ditambatkan dengan reseptor *Angiotensin-converting enzyme 2* untuk mengetahui nilai *binding affinity* kompleks yang terbentuk. ACE2 adalah protein yang menempel pada luar sel seperti pada paru-paru, jantung, dan usus [21]. ACE2 merupakan jalan masuk virus SARS-CoV-2 untuk menginfeksi sel inang. Senyawa kontrol yang digunakan adalah klorokuin. Klorokuin adalah senyawa obat yang digunakan untuk mengatasi malaria dengan menghambat aktivitas hemepolimerase. Klorokuin ternyata juga memiliki efek antiviral terhadap virus SARS-CoV pada sel primata [22]. Klorokuin adalah obat yang telah digunakan di China sebagai antivirus Covid-19. Hasil molecular docking (Tabel 2.) menunjukkan bahwa terdapat satu senyawa yang memiliki nilai *binding affinity* lebih rendah dari senyawa kontrol klorokuin yakni senyawa α -phellandrena. Senyawa klorokuin memiliki nilai *binding affinity* -5,7 kkal/mol sedangkan α -phellandrena memiliki nilai *binding affinity* -5,8 kkal/mol. Nilai tersebut menunjukkan kompleks yang terbentuk antara ACE2 dengan α -phellandrena lebih stabil dibanding klorokuin. Apabila nilai *binding affinity* yang terbentuk rendah maka kompleks terbentuk akan stabil dan aktivitas penghamatannya juga lebih optimal [23]. Berdasarkan nilai *binding affinity* tersebut diketahui bahwa senyawa α -phellandrena memiliki stabilitas yang lebih baik dibanding klorokuin. Hal ini menunjukkan bahwa penghambatan ACE2 oleh senyawa α -phellandrena lebih optimal dibandingkan dengan klorokuin. Apabila penghambatan ACE2 semakin optimal maka infeksi virus Covid-19 juga dapat dihamat dengan optimal.

Tabel 2. Nilai *Binding affinity* Senyawa Terpenoid Daun Maja (*A. marmelos*)

Senyawa	Reseptor	<i>Binding affinity</i> (kkal/mol)
Kloroquin (Kontrol)	ACE2	-5,7
α -phellandrena	ACE2	-5,8
isololiolide	ACE2	-4,9
β -myrcena	ACE2	-4,7
2,3-pinandediol	ACE2	-4,9
Limonene dioksida	ACE2	-4,7
Phytol	ACE2	-4,5

Senyawa yang memiliki nilai *binding affinity* paling rendah diinteraksikan dan divisualisasikan untuk mengetahui posisi dan jenis interaksi yang terbentuk. Hasil visualisasi (Gambar 1) menunjukkan bahwa senyawa α -phellandrena membentuk kompleks bersama ACE2 dengan jenis interaksi yang terbentuk ada 2 macam, yakni interaksi van der Waals dan interaksi hidrofobik. Interaksi van der Waals adalah interaksi listrik yang diinduksi antara dua atau lebih atom atau molekul yang sangat dekat satu sama lain. Sementara interaksi hidrofobik adalah interaksi yang terjadi akibat adanya dorongan dari perubahan energi bebas ikatan dan daerah molekul yang bersifat nonpolar [24]. Interaksi van der Waals terbentuk pada posisi residu asam amino Asn 210, Lys 94, dan Glu 208. Interaksi hidrofobik yang terbentuk adalah jenis interaksi alkil yang terbentuk pada posisi asam amino Leu 91, Val 212, Leu 95, Val 209, dan Pro 565. Interaksi yang terbentuk akan memengaruhi nilai *binding affinity*, semakin banyak interaksi yang terbentuk akan maka nilai *binding affinity* akan semakin rendah dan kompleks akan semakin stabil [24]. Semakin stabil kompleks yang terbentuk maka aktivitas penghambatannya akan semakin optimum.



Gambar 2. Visualisasi Senyawa α -phellandrena

Berdasarkan hal tersebut maka senyawa α -phellandrena memiliki aktivitas antivirus terhadap SARS-CoV-2 dengan mekanisme menghambat ACE2 sehingga infeksi SARS-CoV-2 dapat dihambat. Apabila ACE2 tidak berikatan dengan protein Spike dari SARS-CoV-2 maka infeksi tidak akan terjadi

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis data dapat disimpulkan bahwa senyawa terpenoid daun tanaman maja (*Aegle marmelos*) memiliki potensi sebagai antivirus SARS-CoV-2 dengan senyawa paling berpotensi adalah α -phellandrena dengan mekanisme menghambat ACE2.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Prof. Dr. Tukiran, M.Si, selaku dosen pembimbing yang telah memberikan masukan terhadap artikel ini sehingga dapat terselesaikan dengan baik.

Daftar Pustaka

- [1] Yuliana, "Corona virus diseases (Covid-19)," *Wellness and healthy magazine*, pp. 187-192, 2020.
- [2] A. Susilo, "Corona Virus Disease 2019," *Jurnal Penyakit Dalam Indonesia*, pp. 45-67, 2019.
- [3] Zhou, Yang, Wang, Zhang and Hu, "Pneumonia Outbreak Associated with new coronavirus of probable bat origin," *Journal of disease*, 2020.
- [4] M. P. Sari and R. P. Susilowati, "Efektivitas Ekstrak Daun Maja (*Aegle marmelos* (L) Corr) sebagai Larvasida *Aedes aegypti*," *Jurnal Kedokteran Yasri* 27 (1), p. 3, 2019.
- [5] V. Arula, S. Miyazakib and R. Dhananjayan, "Studies on the anti-inflammatory, antipyretic and analgesic properties of the leaves of *Aegle marmelos* Corr.," *Journal of Ethnopharmacology* 96, p. 159, 2005.
- [6] F. Mujeeb, P. Bajpai and N. Pathak, "Phytochemical Evaluation, Antimicrobial Activity, and Determination of Bioactive Components from Leaves of *Aegle marmelos*," *BioMed Research International*, 2014.
- [7] K. Bhar, S. Mondal and P. Suresh, "An Eye-Catching Review of *Aegle marmelos* L. (Golden Apple)," *Pharmacogn J.*, p. 207, 2019.
- [8] Hikmet F, Méar L, Edvinsson Å, Micke P, Uhlén M, Lindskog C. "The protein expression profile of ACE2 in human tissues". *Molecular Systems Biology*. vol 16 no. 7: e9610. 2020
- [9] Hamming I, Timens W, Bulthuis ML, Lely AT, Navis G, van Goor H, "Tissue distribution of ACE2 protein, the functional receptor for SARS coronavirus. A first step in understanding SARS pathogenesis". *The Journal of Pathology*. vol 203 no. 2: 631–7, 2004
- [10] Wang W, McKinnie SM, Farhan M, Paul M, McDonald T, McLean B, "Angiotensin-Converting Enzyme 2 Metabolizes and Partially Inactivates Pyr-Apelin-13 and Apelin-17: Physiological Effects in the Cardiovascular System". *Hypertension*.vol 68 no. 2: 365–77. 2016
- [11] Kuba K, Imai Y, Rao S, Gao H, Guo F, Guan B, "A crucial role of angiotensin converting enzyme 2 (ACE2) in SARS coronavirus-induced lung injury". *Nature Medicine*. Vol 11 no. 8: 875–9, 2005
- [12] Xu X, Chen P, Wang J, Feng J, Zhou H, Li X, "Evolution of the novel coronavirus from the ongoing Wuhan outbreak and modeling of its spike protein for risk of human transmission". *Science China Life Sciences*. Vol. 63 no :3: 457–460, 2020
- [13] Kim, S., Thiessen, P. A., Bolton, E. E., Chen, J., Fu, G., Gindulyte, A., Han, L., He, J., He, S., Shoemaker, B. A., Wang, J., Yu, B., Zhang, J., & Bryant, S. H. . PubChem Substance and Compound databases. *Nucleic acids research*, vol. 44 no. D1, D1202–D1213, 2016
- [14] S. P. E.-S. P. E.-A. Al-Taweel, "Introductory Chapter: Terpenes and Terpenoids," Rijeka: IntechOpen, 2018, hal. Ch. 1.
- [15] Jackson M. B. "Nature's chemicals. The natural products that shaped our world". *Annals of Botany*, vol. 106 no.6, vi–vii. 2010
- [16] Ashour, Mohamed; Wink, Michael; Gershenzon, Jonathan. "Biochemistry of Terpenoids: Monoterpenes, Sesquiterpenes and Diterpenes". *Biochemistry of Plant Secondary Metabolism*. pp. 258–303. 2010
- [17] Misra KK . "Bael". NewCROP, the New Crop Resource Online Program, Department of Horticulture and Landscape Architecture, Center for New Crops & Plant Products, Purdue University, W. Lafayette, IN. 1999
- [18] C. K. Pathirana, T. Madhujith, dan J. Eeswara, "Bael (*Aegle marmelos* L. Corrêa), a Medicinal Tree with Immense Economic Potentials," *Adv. Agric.*, vol. 2020, hal. 8814018, 2020
- [19] [1] F. Mujeeb, P. Bajpai, dan N. Pathak, "Phytochemical Evaluation, Antimicrobial Activity, and Determination of Bioactive Components from Leaves of *Aegle marmelos*," *Biomed Res. Int.*, vol. 2014, hal. 497606, 2014,

- [20] Wang, J., Ge, Y. and Xie, X.. ‘Development and Testing of Druglike Screening Libraries’, *Journal of Chemical Information and Modeling*, vol 59. 2018
- [21] Chappell CM, Marshall AC, Alzayadneh EM, Shaltout HA, Diz DI, 2014, Update on the angiotensin converting enzyme 2-angiotensin (1–7)-Mas receptor axis: fetal programming, sex differences, and intracellular pathways, *Frontiers in Endocrinology*, vol. 4: (1-13). 2014
- [22] Vincent, M. J., Bergeron, E., Benjannet, S., Erickson, B. R., Rollin, P. E., Ksiazek, T. G., Seidah, N. G., & Nichol, S. T. (2005). Chloroquine is a potent inhibitor of SARS coronavirus infection and spread. *Virology journal*, vol. 2, 69. 2005
- [23] Hou, T., Wang, J., Zhang, W., Wang, W., & Xu, X. 2006. Recent advances in computational prediction of drug absorption and permeability in drug discovery. *Curr. Med. Chem.*, 13 (22): 2653-2667.
- [24] Muchtaridi, M., Syahidah, H. N., Subarnas, A., Yusuf, M., Bryant, S. D., & Langer, T. (2017). Molecular Docking and 3D-Pharmacophore Modeling to Study the Interactions of Chalcone Derivatives with Estrogen Receptor Alpha. *Pharmaceuticals (Basel, Switzerland)*, vol. 10 no. 4, 81. 2017

Pengaruh Variasi Lama Pengadukan terhadap Efisiensi Kinerja *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) Berbasis Elektrolit Polimer PVDF Nanofiber dan *Photosensitizer* Alami Daun Pandan Suji

Effect of Variation of Stirring Time on Performance Efficiency of *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) Based on Electrolyte Polymer PVDF Nanofiber and Natural Photosensitizer Pandan Suji Leaf

Marinda Mayliansarisyah*, Nita Kusumawati

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Kota Surabaya, Indonesia

*corresponding author: nitakusumawati0407@gmail.com

Abstrak. Pemanfaatan elektrolit polimer diharapkan menjadi terobosan dalam pengembangan rangkaian DSSC dengan tingkat penguapan dan kebocoran elektrolit minimum. Kestabilan elektrolit polimer tidak hanya berkaitan dengan nilai efisiensi yang baik, namun juga masa guna panjang. Elektrolit polimer PVDF NF pada penelitian ini dipreparasi dengan konsentrasi 18% b/b dalam pelarut DMAc/Aseton (3:2) dan variasi waktu pengadukan 8, 10, 12 dan 14 jam, menggunakan metode *casting electrospinning*. Untuk menentukan efektivitas *photosensitizer* alami, klorofil daun pandan suji diidentifikasi menggunakan spektrofotometri UV-Visible. Hasilnya menunjukkan serapan pada λ_{maks} 464,5 nm (klorofil-a) dan 664,5 nm (klorofil-b) pada pH 2. Hasil karakterisasi secara elektrokimia menggunakan voltametri siklik menghasilkan HOMO sebesar -4,3159 dan LUMO sebesar -3,1201 pada pH 2. Nilai celah pita energi (*bandgap*) dari perhitungan metode Touch Plot menunjukkan 1,813 eV. Hasil uji kinerja menunjukkan tegangan 432 mV dan arus 10×10^{-3} mA dengan nilai efisiensi sebesar 1,34% pada rangkaian DSSC berbasis *photosensitizer klorofil daun pandan suji* pH-2 dengan waktu pengadukan polimer selama 10 jam. Hasil penelitian ini menunjukkan potensi pemanfaatan PVDF NF sebagai elektrolit polimer alternatif pada rangkaian DSSC.

Kata-kata kunci: DSSC, elektrolit, polimer, *photosensitizer*, klorofil

Abstract. The use of polymer electrolytes is expected to be a breakthrough in the development of DSSC circuits with minimum evaporation and electrolyte leakage rates. The stability of polymer electrolytes is not only related to good efficiency values, but also long service life. The PVDF NF polymer electrolyte in this study was prepared with a concentration of 18% w/w in DMAc/acetone (3:2) and various stirring times of 8, 10, 12 and 14 hours, using the casting electrospinning method. To determine the effectiveness of a natural photosensitizer, the chlorophyll of pandan suji leaves was identified using UV-Visible spectrophotometry. The results showed absorption at max of 464.5 nm (chlorophyll-a) and 664.5 nm (chlorophyll-b) at pH 2. The results of electrochemical characterization using cyclic voltammetry produced HOMO of -4.3159 and LUMO of -3.1201 at pH 2. The energy bandgap value from the calculation of the Touch Plot method shows 1.813 eV. The results of the performance test showed a voltage of 432 mV and a current of 10×10^{-3} mA with an efficiency value of 1.34% in a DSSC circuit based on chlorophyll photosensitizer pandan suji leaf pH-2 with polymer stirring time of 10 hours. The results of this study indicate the potential use of PVDF NF as an alternative polymer electrolyte in the DSSC circuit.

Keywords: PVDF nanofiber membrane, solid polymer electrolyte, DSSC, chlorophyll

1. Pendahuluan

Saat ini, dunia sedang menghadapi krisis kekurangan energi yang berkelanjutan, aman, dan ramah lingkungan. Pertumbuhan penduduk yang tidak terkendali menyebabkan tingginya kebutuhan energi listrik suatu negara. Selama ini, upaya pemenuhan kebutuhan energi hanya bergantung pada penggunaan bahan bakar fosil yang tidak hanya akan segera habis persediaannya, namun juga

memicu sejumlah permasalahan terkait pencemaran udara serius. Upaya perlindungan lingkungan secara bertahap telah memotivasi banyak peneliti untuk terus mengeksplorasi sumber energi terbarukan [1]. Selama satu dekade terakhir, minat terhadap energi terbarukan, khususnya yang bersumber dari energi matahari, telah meningkat tajam. Konversi sinar matahari menjadi tenaga listrik oleh sel fotovoltaik (DSSC) sangat menarik perhatian karena memiliki sejumlah kelebihan dibandingkan pembangkit tenaga listrik [2]. Efisiensi konversi energi tinggi dan biaya produksi listrik dari sinar matahari yang rendah, membuat *Pewarna Sensitized Solar Cell* (DSSC) menjadi sangat efektif diantara semua sumber energi terbarukan. Sel fotovoltaik juga memiliki keunggulan pada sifatnya yang tidak ada habisnya, dan tidak mengarah ke pencemaran lingkungan.

Pewarna-Sensitized Solar Cell (DSSC) memiliki efisiensi penyerapan cahaya yang tinggi. Strukturnya dibentuk sedemikian rupa seperti sandwich yang terdiri dari empat bagian, yaitu kaca FTO (*Fluorine Thin Oxide*), molekul pewarna sebagai donor elektron atau penangkap foton cahaya, semikonduktor TiO_2 untuk menyerap dan meneruskan foton menjadi elektron, dan cairan elektrolit sebagai medium transport elektron. Lapisan pewarna tersensitasi dalam DSSC merupakan salah satu komponen utama yang harus diperhatikan. Pada penelitian ini, daun pandan suji dipilih karena mengandung klorofil yang memiliki gugus karboksilat dan dapat berikatan dengan TiO_2 sehingga mampu meningkatkan efisiensi energi [3]. Namun demikian, mahalnya harga dan sifat toksik pewarna sintesis menjadikan pewarna alami sebagai alternatif pengganti potensial.

Parameter selanjutnya yang harus diperhatikan adalah peran elektrolit. Elektrolit memainkan salah satu peran paling penting dalam regenerasi elektron dari keadaan teroksidasi dengan menerima elektron keadaan dasar dari mediator redoks dalam DSSC. Elektrolit harus memenuhi sejumlah persyaratan dalam rangka untuk pemenuhan stabilitas jangka panjang, elektrokimia, termal dan antarmuka, tidak menyebabkan desorpsi dan degradasi pewarna dari permukaan oksida. Ketergantungan DSSC pada elektrolit cair memberikan sejumlah batasan, khususnya penguapan dan kebocoran elektrolit yang menyebabkan singkatnya masa guna DSSC [4]. Permasalahan ini menghambat komersialisasi DSSC [5]. Minimnya keberadaan elektrolit pada rangkaian DSSC akan mempengaruhi distribusi muatan pada semikonduktor, sementara kontak langsung dengan elektrolit dalam jangka waktu panjang akan memicu korosi pada fotoelektroda [2].

Pembuatan dan pemanfaatan elektrolit polimer dari PVDF nanofiber (NF) menjadi salah satu solusi paling potensial terhadap permasalahan stabilitas ini. Upaya yang sama juga telah dilakukan pada penelitian terdahulu dalam mengatasi permasalahan kebocoran dan penguapan elektrolit cair dengan menggantinya menggunakan elektrolit polimer padat [6]. Penelitian sebelumnya berkaitan dengan penyusunan DSSC berbasis *conventional gel electrolyte* yaitu gel yang tersusun dari komponen elektrolit dengan penambahan material polimer dimana dengan adanya perangkap elektrolit tersebut berpengaruh pada *lifetime* dari rangkaian DSSC menjadi lebih lama akan tetapi berdampak juga pada penurunan kinerja DSSC berupa tegangan dan arus. Pada penelitian ini, dilakukan pembuatan perangkap elektrolit dengan memerangkap elektrolit pada polimer PVDF. Elektrolit polimer memiliki jaringan matriks untuk memerangkap elektrolit cair, sehingga mampu mempertahankan kestabilan kinerja DSSC. Secara spesifik, struktur NF mampu meningkatkan mobilitas ionik karena penurunan kristanilitas yang memungkinkan penurunan hambatan bagi transportasi elektron dalam rangkaian DSSC. Elektrolit polimer juga diyakini memiliki keunggulan pada bentuknya yang fleksibel, serta stabilitas dan konduktivitasnya yang tinggi [7]. Meski demikian, sejauh pengetahuan peneliti, belum pernah dilakukan standarisasi rekayasa membran PVDF NF sebagai elektrolit polimer, khususnya lama waktu pengadukan, terhadap efektivitas kinerja rangkaian DSSC.

Preparasi elektrolit polimer dilakukan dengan mempersiapkan membran PVDF NF 18(%b/b) dalam pelarut DMAc/aseton dengan perbandingan sebesar 6:4. Larutan polimer diaduk menggunakan magnetik stirrer dengan variasi waktu pengadukan 8, 10, 12, dan 14 jam. Larutan polimer selanjutnya *dicasting* menggunakan metode *electrospinning*. *Electrospinning* menjadi salah satu teknologi yang lebih sederhana, relatif cepat, dan murah dalam menghasilkan polimer serat nano

[8]. Dalam penelitian ini, membran PVDF NF dengan variasi lama waktu pengadukan, diuji kinerjanya menggunakan multimeter (I/V) untuk mendapatkan nilai efisiensi.

2. Bahan dan Metode

2.4. Bahan dan Peralatan

Penelitian ini menggunakan bahan *Polyvinylidene fluoride* (PVDF; BM ~534,000, GPC), *N,N-Dimethylacetamide* (DMAc; 99%), aseton (p.a; Emsure), kaca *Fluorine Tin Oxide* (FTO), *ethylene carbonate* (EC; anhidrat 99%), propilen karbonat (PC; anhidrat 99,7%, Indofa), yodium for analysis Emsure, kalium iodida (KI; Emsure), titanium dioksida (TiO₂) for analysis Emsure, asam nitrat (HNO₃ 0,1 M) 65% for analysis Emsure, polietilena glikol (PEG 1000) for synthesis Merck, surfaktan (tween 80; PT. Brataco Chemika), etanol p.a. for analysis Emsure, daun pandan suji.

Preparasi membran PVDF NF menggunakan *Nachriebe 601 electrospinning*.

2.5. Pembuatan Larutan Membran PVDF

Larutan polimer PVDF 18(%b/b) dipreparasi dalam pelarut DMAc/aseton 3:2. Larutan diaduk menggunakan magnetik stirrer pada suhu 65 °C dan kecepatan 270 rpm dengan variasi waktu pengadukan 8, 10, 12, dan 14 jam.

2.6. Preparasi Membran untuk Electrospinning

Lima mililiter larutan polimer PVDF dimasukkan ke dalam *syringe* plastic, dan kemudian dipasangkan pada alat *electrospinning*. Proses *electrospinning* dilakukan dengan tegangan 15 kV dan jarak drum kolektor 15 cm. Sebelum proses dimulai, drum kolektor dilapisi aluminium foil dan kaca preparat. Setelahnya, laju alir diatur 1 mL/jam selama 5 jam.

2.7. Pembuatan Photosensitizer Daun Pandan Suji

Ekstraksi klorofil dari daun pandan suji menggunakan metode maserasi. Daun pandan suji dicuci bersih, ditiriskan, dan dipotong kecil-kecil. Daun pandan suji selanjutnya dimasukkan ke gelas kimia dan ke dalamnya ditambahkan pelarut etanol dengan perbandingan 1:6. Gelas kimia ditutup rapat dan maserasi dilakukan selama 24 jam dengan variasi pH 2, 7, dan 12. Maserasi dilakukan di tempat gelap. Hasil maserasi disaring menggunakan kertas saring, kemudian dievaporasi selama waktu tertentu. Larutan klorofil hasil evaporasi disimpan dalam botol gelap dan tertutup rapat pada rentang suhu 20-25 °C.

2.8. Pembuatan Larutan Elektrolit

Larutan elektrolit dipreparasi menggunakan material EC, PC, KI, I₂, berturut-turut sebanyak 0,4 g; 0,4 g; 0,06 g; 9,2 mg. Semua bahan dimasukkan ke dalam gelas kimia dan diaduk menggunakan magnetik stirrer pada kecepatan 100 rpm selama 30 menit.

2.9. Pembuatan Pasta TiO₂

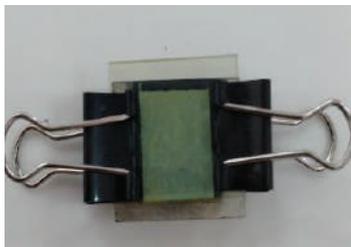
Pasta TiO₂ dipreparasi menggunakan campuran 0,2 gram TiO₂ dan 0,08 gram PEG-1000, yang ditambah 0,4 mL HNO₃ 0,1 M dan 0,05 mL tween-80. Larutan diaduk menggunakan magnetik stirrer pada kecepatan 100 rpm selama 30 menit hingga membentuk pasta berwarna putih.

2.10. Perakitan Rangkaian DSSC

Rangkaian DSSC pada penelitian ini membutuhkan 2 lembar kaca FTO. Satu lembar kaca FTO dibatasi menggunakan selotip dengan ukuran tepi kiri, atas, kanan 0,5 cm sehingga terbentuk luas area kaca aktif 3 cm². Pasta TiO₂ dideposisikan pada sisi atas area kaca aktif dengan metode *doctor blade*. Kaca selanjutnya disintering di atas *hot plate* dengan suhu 450 °C selama 1 jam. Kaca berlapis TiO₂ selanjutnya dikeringkan pada suhu ruang selama 10 menit lalu direndam dalam 10 mL larutan *photosensitizer* selama 24 jam.

Membran PVDF NF dipotong 2 x 1,5 cm dan direndam dalam 1 mL larutan elektrolit selama 1 jam. Pada langkah berikutnya, preparasi counter elektroda karbon dilakukan menggunakan 1 buah kaca transparan FTO. Bagian konduktif kaca selanjutnya dilapisi karbon menggunakan nyala api lilin hingga menghasilkan warna hitam pekat merata. Rangkaian

DSSC disusun mengikuti urutan kaca berlapis TiO_2 dan *photosensitizer* –elektrolit polimer – counter elektroda karbon, yang kemudian dijepit pada kedua sisinya.



Gambar 1. Rangkaian DSSC

2.11. Karakterisasi

Penentuan efektivitas *photosensitizer* alami dilakukan menggunakan Shimadzu 1800 spektrofotometri UV-Visible. Karakterisasi elektrokimia dilakukan menggunakan voltametri siklik 797 VA Computrace pada rentang potensial -1,6-1,6. Sementara itu, kinerja DSSC dianalisa menggunakan multimeter Krisbow KW08-267 yang terhubung dengan penjepit buaya ke kutub anoda dan katodanya.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

1.1 Pembuatan Membran PVDF Nanofiber

Dalam beberapa tahun belakangan, PVDF menjadi material polimer yang banyak digunakan karena kelebihanannya pada ketahanan termal ($\geq 300\text{ }^\circ\text{C}$), kimiawi (hampir di seluruh range pH dan medium oksidatif) dan mekanik sangat baik ($\pm 1.500\text{-}5.900\text{ N/m}^2$), serta kemampuannya dalam membentuk membran asimetri [9]. Sifat sebagai isolator listrik, disertai dengan ketahanan termal dan kimiawi yang baik, membuat membran PVDF NF cocok untuk diaplikasikan sebagai elektrolit polimer pada system DSSC.

Sebagaimana dilaporkan peneliti terdahulu, preparasi larutan cetak membran PVDF NF pada penelitian ini dilakukan dalam pelarut DMAc [10]. Berdasarkan parameter kelarutan hansen, PVDF memiliki nilai δ_t sebesar 32,1 ($\text{Mpa}^{1/2}$) sedangkan δ_t DMAc sebesar 22,7 ($\text{Mpa}^{1/2}$) [11][12]. Selain DMAc, dalam pelarutan juga ditambahkan aseton untuk mempercepat penguapan pelarut dan menghambat konglutinasi. Pada penelitian sebelumnya, pembuatan membran PVDF NF 18(%b/b) memberikan serat berongga halus, tanpa manik-manik dan cacat serat pada morfologi permukaannya [8].

1.2 Analisis UV-Vis

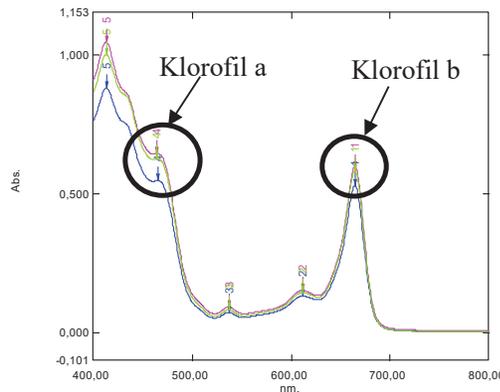
Analisis menggunakan spektrofotometri UV-Vis dilakukan untuk mendapatkan panjang gelombang khas pigmen klorofil dalam daun pandan suji. Pigmen klorofil merupakan pigmen utama yang efektif berperan sebagai fotosensitizer pada proses fotosintesis tumbuhan hijau [13]. Lebih lanjut, keberadaan gugus karboksilat memungkinkan klorofil berikatan dengan TiO_2 sehingga meningkatkan efisiensi konversi energi DSSC [3].

Untuk mendapatkan pH yang mampu menghasilkan absorbansi optimum pigmen klorofil, daun pandan suji dimaserasi dengan variasi pH yakni 2, 7, dan 12. Larutan pewarna alami yang diperoleh, selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang cahaya tampak [14]. Pada Tabel 1 tampak nilai absorbansi larutan klorofil pada masing-masing nilai pH.

Tabel 1. Hasil Analisis UV-Vis Klorofil Daun Pandan Suji

pH	λ (nm) Klorofil a	Abs	λ (nm) Klorofil b	Abs
2	464,5	0,645	664,5	0,594
7	465,0	0,548	664,5	0,527
12	464,5	0,627	664,5	0,579

Berdasarkan Tabel 1. dapat diketahui bahwa pH optimum untuk penyerapan pigmen klorofil daun pandan suji adalah pH 2. Secara lebih spesifik, nilai absorbansi menunjukkan signifikannya pengaruh variasi pH. Hal ini dapat diamati melalui keberadaan gugus porfirin pada struktur senyawa pigmen klorofil, dimana penurunan pH dilaporkan telah meningkatkan kuantitas gugus porfirin yang terbentuk. Peningkatan gugus porfirin cenderung meningkatkan ketersediaan elektron dalam pewarna klorofil, sehingga transfer elektron pada DSSC juga semakin meningkat [13]. Lebih lanjut, pada pH asam, koefisien difusi elektron menjadi lebih besar dibandingkan kondisi netral, sehingga laju rekombinasi elektron menjadi lebih besar [13]. Meningkatnya laju rekombinasi elektron berpengaruh pada meningkatnya arus listrik, sehingga meningkatkan efektivitas kinerja DSSC. Hasil spektrum UV-Vis dari klorofil daun pandan suji dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektrum Penyerapan Panjang Gelombang Klorofil Daun Pandan Suji dengan Variasi pH 2, 7, 12

1.3 Bandgap Pewarna Klorofil

Energi celah pita atau yang biasa disebut sebagai *bandgap* merupakan energi minimum yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi/HOMO ke pita konduksi/LUMO. Energi celah pita (*bandgap*) menjadi parameter penting dalam DSSC karena menentukan potensi pemanfaatan suatu pewarna sebagai fotosensitizer. Penurunan *bandgap* menjadi salah satu faktor penentu efisiensi eksitasi [15]. Untuk mengetahui nilai *bandgap* pigmen klorofil dalam daun pandan suji, dilakukan perhitungan menggunakan metode *Touch Plot* dan analisa data menggunakan aplikasi ORIGIN. Metode touch plot diaplikasikan dengan menarik ekstrapolasi pada daerah linier dari kurva $h\nu$ vs $\alpha h\nu$. Perhitungan lebih lanjut untuk penentuan *bandgap* dilakukan menggunakan persamaan sebagai berikut:

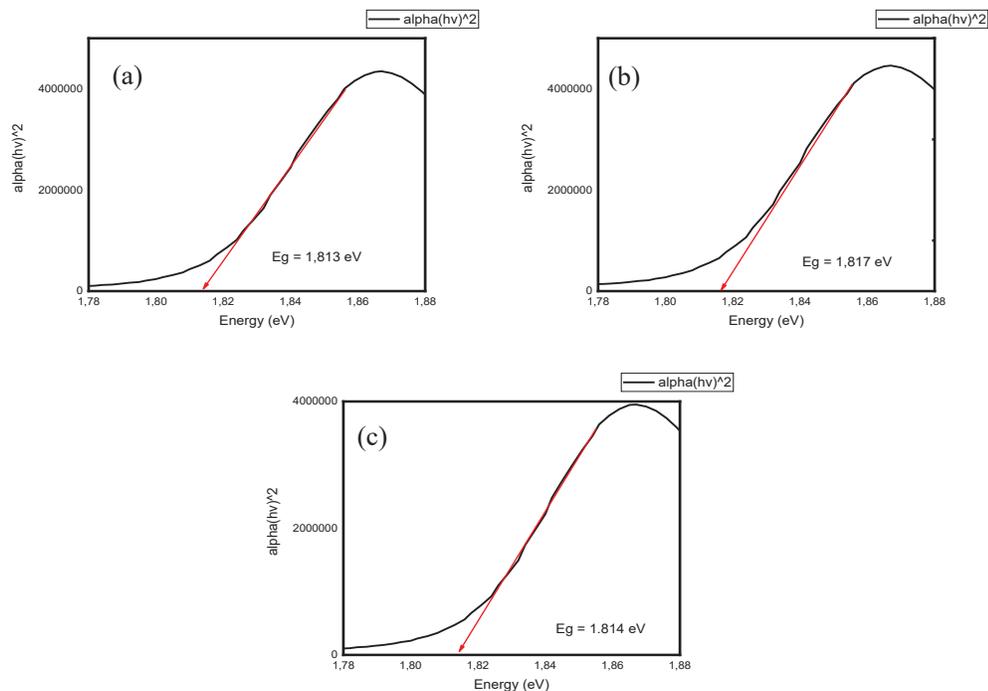
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A (h\nu - E_g),$$

dimana: α merupakan koefisien absorpsi, h konstanta planc, E_g energi gap, A konstanta, eksponen n dipengaruhi sifat transisi [16].

Tabel 2. Bandgap Klorofil Daun Pandan Suji

pH	Bandgap
2	1,813 eV
5	1,817 eV
7	1,814 eV

Data *bandgap* pada Tabel 2 menunjukkan bahwa pigmen klorofil daun pandan suji dapat dipreparasi sebagai *sensitizer* DSSC karena memiliki *bandgap* lebih kecil dibandingkan semikonduktor (TiO_2 ; 3,2 eV) [17]. Studi variasi pH menunjukkan bahwa *bandgap* terendah didapatkan pada pH 2. Penurunan substansial *bandgap* menjadi penyebab utama peningkatan aktivitas fotokatalitik [15]. Hasil penelitian lain melaporkan bahwa pewarna dengan *bandgap* terkecil, akan menjadi pewarna paling potensial untuk mengabsorpsi cahaya [18]. Semakin kecil nilai *bandgap*, semakin mudah elektron berpindah dari orbital dengan tingkat energi rendah ke tingkat energi lebih tinggi. Kondisi ini akan mempercepat transfer elektron.



Gambar 3. Grafik Touch Plot Klorofil Daun Pandan Suji pada (a) pH 2, (b) pH 7, (c) pH 12

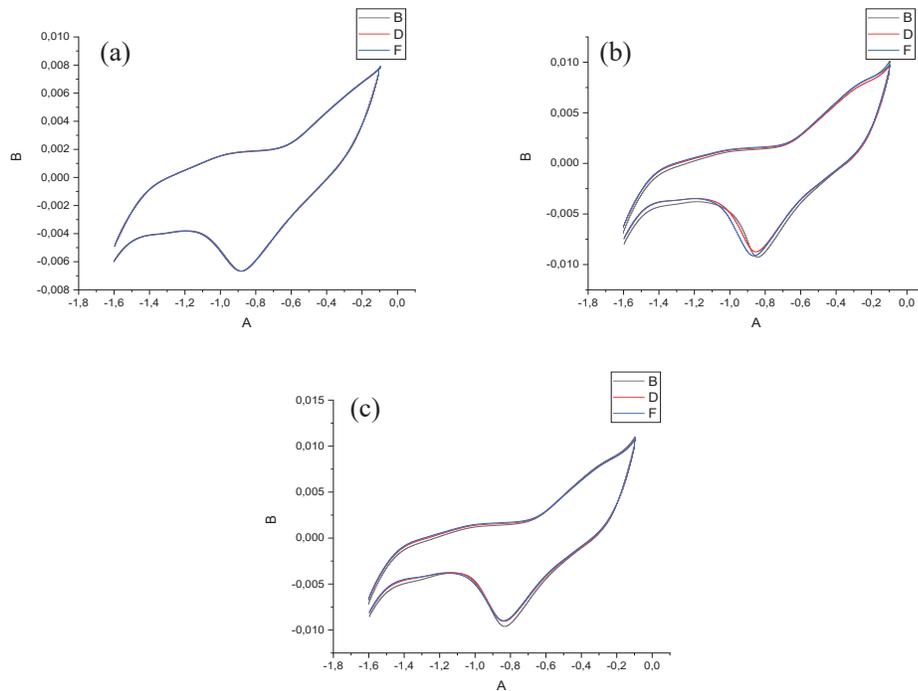
1.4 Studi Elektrokimia Pewarna Klorofil

Studi elektrokimia pada penelitian ini dilakukan menggunakan voltametri siklik. Studi elektrokimia ini akan memberikan nilai energi HOMO dan LUMO. HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) merupakan orbital molekuler tertinggi sedangkan LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) merupakan orbital molekuler rendah. Menurut peneliti sebelumnya, pewarna yang digunakan sebagai fotosensitizer DSSC harus memiliki nilai LUMO cukup tinggi dari konduksi semikonduktor pita TiO_2 yaitu -3,2 eV [19].

Tabel 3. Homo LUMO Klorofil Daun Pandan Suji

pH	Voltametri	
	Homo (eV)	Lumo (eV)
2	-4,3159	-3,1201
7	-4,2967	-3,1715
12	-4,3052	-3,1459

Data nilai LUMO dari semua variasi pH, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 3, lebih tinggi dibandingkan nilai konduksi semikonduktor TiO₂ (-3,2 eV). Dengan demikian, posisi energi LUMO pigmen klorofil menjamin kecukupan gaya dorong saat injeksi elektron ke permukaan semikonduktor TiO₂ sehingga proses regenerasi elektron berlangsung dengan baik pada DSSC [20].



Gambar 4. Grafik Homo LUMO Klorofil Daun Pandan Suji pada (a) pH 2, (b) pH 7, (c) pH 12

1.5 Kinerja DSSC

Kestabilan elektrolit dalam jangka panjang dapat dievaluasi berdasarkan efisiensi kinerja rangkaian DSSC. Pada penelitian ini, kinerja DSSC dengan fotosensitizer terbaik, diukur menggunakan multimeter untuk mengetahui besar arus dan tegangan yang dihasilkan. Hasil pengukuran tersebut selanjutnya dianalisis menggunakan parameter pengukuran berupa tegangan rangkaian terbuka (V_{oc}), rapat arus hubung singkat (J_{sc}), faktor pengisian (FF), dan efisiensi (η). Harga faktor pengisian (FF) dan efisiensi (η) dapat dihitung menggunakan persamaan sebagai berikut [21][22]:

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}$$

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}}$$

Tabel 4 menunjukkan nilai efisiensi DSSC dengan kinerja fotosensitizer terbaik dan elektrolit polimer PVDF NF yang dihasilkan dari variasi waktu pengadukan. Hasilnya menunjukkan peningkatan efisiensi seiring peningkatan waktu pengadukan. Peningkatan waktu pengadukan dalam pembuatan elektrolit polimer PVDF NF mempengaruhi homogenitas partikel pembentuk membran [23]. Peningkatan waktu pengadukan menginduksi homogenitas larutan, sehingga agregasi partikel membran yang dihasilkan minimum [24]. Selain untuk mencapai kondisi homogen, faktor waktu pengadukan pada pembuatan membran PVDF NF juga berpengaruh pada pengaplikasiannya sebagai elektrolit polimer pada DSSC. Waktu pengadukan yang lebih lama pada pembuatan membran PVDF NF, akan meningkatkan porositas sekaligus kerapatan pori membran.

Tabel 4. Efisiensi DSSC

Waktu pengadukan	Jsc/mA cm ⁻²	V _{oc} /mV	FF/%	η/%
8 jam	13,3 x 10 ⁻³	482	25,5 x 10 ⁻²	1,63
10 jam	10,0 x 10 ⁻³	432	31,1 x 10 ⁻²	1,34
12 jam	8,9 x 10 ⁻³	405	24,0 x 10 ⁻²	0,86
14 jam	8,1 x 10 ⁻³	360	24,9 x 10 ⁻²	0,72

Porositas menjadi salah satu parameter penting yang mempengaruhi kinerja membran [25]. Terkait DSSC, kerapatan pori sangat mempengaruhi penyerapan atau penjebaran elektrolit di dalamnya. Peningkatan kerapatan pori akan menghasilkan penurunan kemampuan elektrolit untuk menembus membran. Dengan demikian, laju alir elektron menembus membran menjadi lebih rendah dan transfer elektron dari elektrolit menuju fotosensitizer menjadi lebih lambat. Kondisi ini akan menghasilkan nilai efisiensi DSSC yang lebih rendah. Data efisiensi DSSC pada Tabel 4 menunjukkan bahwa waktu pengadukan 10 jam menjadi waktu paling optimum untuk menghasilkan membran dengan pori ideal, yang cukup rapat untuk mencegah kebocoran elektrolit maupun evaporasi pelarut dalam sistem elektrolit, namun juga cukup renggang untuk memastikan siklus rekombinasi elektron pada rangkaian DSSC tidak terganggu. Nilai efisiensi yang dihasilkan pada kondisi ini menjadi sangat baik.

4. Kesimpulan

Pada penelitian ini membran PVDF NF berhasil dibuat menggunakan metode *electrospinning* dengan variasi waktu pengadukan 8, 10, 12, dan 14 jam sebagai elektrolit polimer pada rangkaian DSSC. Serapan pigmen klorofil dari daun pandan suji mencapai optimum pada pH 2 dengan nilai λ_{maks} 464,5 nm (klorofil a) dan 664,5 nm (klorofil b). Pada pH yang sama, dihasilkan *bandgap* terkecil (1,813 eV) dari pigmen klorofil daun pandan suji. Analisa kinerja menggunakan multimeter menunjukkan nilai efisiensi sebesar 1,34% pada DSSC dengan elektrolit polimer PVDF NF yang dihasilkan dari waktu pengadukan 10 jam.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Dosen Pembimbing atas segala arahnya, kedua orangtua atas segala nasihat dan doa-doanya, keluarga besar Tim Riset Merah Putih Analitik atas segala tekad dan perjuangannya, teman-teman seperjuangan dan pihak-pihak lain yang terlibat dari awal hingga berakhirnya penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] J. Twidell, T. Weir, "Renewable Energy Resources," second ed. Taylor & Francis, New York, USA, 2012.
- [2] M. S. Su'ait, M. Y. A. Rahman, A. Ahmad, "Review on polymer electrolyte in pewarna-sensitized solar cells (DSSCs)," *Solar Energy*, vol. 115, pp. 452–470, 2015.
- [3] D. R. Adawiyah and T. Muhandri, "The Effect of Iron Fortification using Fe-Sulfat, Fe-Fumarata and Na Fe EDTA on Sensory Quality of Wheat Products," vol. 6, no.2, pp. 54–62, 2019.
- [4] T. Onen, M. O. Karaku., R. Coskun, H. Cetin, "Reaching stability at DSSCs with new type gel electrolytes," *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, vol. 385, pp. 112082, 2019.
- [5] S. Illa and P. Basak, "Polymer electrolyte integrated pewarna-sensitized solar cells endow enhanced stability: photoanode thickness and light intensity on cell performance," *Sol. Energy*, vol. 169, pp. 159-166, 2018.
- [6] J. H. Kim, H. S. Jung, C. H. Park, T. J. Kang, "Porous PVDF/Fe-HFP/P123 Electrolyte Membrane Containing Flexible Quasi-Solid-State Pewarna-Sensitized Solar Cells Produced by The Compression Method," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, pp. 31-37, 2014.
- [7] R. O. Asriza, Nurhadini, W. Trisn and Anggraeni, "Karakterisasi Degradasi Biopolimer Elektrolit Pada Dssc (Pewarna Sensitized Solar Cell)," *Prosiding Seminar Nasional Penelitian & Pengabdian Kepada Masyarakat*, 234-237, 2019.
- [8] G. Prasad, J. W. Liang, W. Zhao, Y. Yao, T. Tao, B. Lian, S. G. Lu, "Enhancement of solvent uptake in porous PVDF nanofibers derived by a water-mediated electrospinning technique," *Journal of Materiomics*, vol. 7, pp. 244-253, 2021.
- [9] N. Kusumawati, T. Koestiari and M. Monica, "The Influence of Casting Solution Composition and Stirring Conditions Against Mechanical Strenght and Performance of Polyvinylidene fluoride (PVDF)-Polysulfone (PSf) Composite Membrane on Textile Industrial Wastewater Treatment.," *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, vol. 6, no. 1, pp. 271, 2015.
- [10] M. Moshfeghian, H. Azimi, M. Mahkam, M. R. Kalae, S. Mazinani, H. Mosafer, "Effect of Solution Properties on Electrospinning of Polymer Nanofibers: A Study on Fabrication of PVDF Nanofibers by Electrospinning in DMAC and (DMAC/Acetone) Solvents," *J. Adv. Appl. NanoBio Tech*, vol. 2, no. 2, pp. 53-58, 2021.
- [11] R. D. C. Ningrum, N. Kusumawati, "Development and Characterization of Polysulfone/Polyvinylidene Flouride Blend Membrane Induced by Delayed Liquid-Liquid Demixing," *IJASEIT*, vol. 6, no. 5, pp. 716-722, 2016.
- [12] N. Kusumawati, T. Koestiari, S. Muslim, "The Development of a New Polymer Membrane : PSf/PVDF blended Membrane," *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, vol. 7, no. 4, pp. 69-77, 2016.
- [13] H. Ahliha, F. Nurosyid dan A. Supriyanto, "Kajian pH Klorofil Terhadap Ikatan Kimia Pewarna pada TiO₂ sebagai Aplikasi Pewarna-Sensitized Solar Cell (DSSC)," *Jurnal Fisika dan Aplikasinya*, vol. 14, no. 1, pp. 16-19, 2018.
- [14] M. Choi, Y. Noh, K. Kim and O. Song, "Properties of Pewarna Sensitized Solar Cells with Porous TiO₂ Layers Using Polymethyl-Methacrylate Nano Beads" *Korean J. Mater. Res*, vol. 26, no. 4, 2016.
- [15] D. S. Vasanthi, K. Ravichandran, P. Kavitha, S. Sriram, P. K. Praseetha, "Combined effect of Cu and N on bandgap modification of ZnO film towards effective visible light responsive photocatalytic pewarna degradation" *Superlattices and Microstructures*, 2020.
- [16] A. Suprasetyo and P. Setiarso, "Pembuatan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Zeolit Untuk Analisis Fenol Secara Cyclic Stripping Voltammetry" *UNESA J. Chem*, vol. 5, no. 3, pp. 86–93, 2016.
- [17] D. Ganta, J. Jara and R. Villanueva, "Pewarna-sensitized solar cells using Aloe Vera and Cladode of Cactus extracts as natural sensitizers," *Chem. Phys. Lett*, vol. 679, pp. 97–101, 2017.
- [18] Imelda, R. A. Putri, "Optimalisasi Struktur Π -Konjugasi Pada Zat Warna Organik Tipe D- π -A" *Journal of Research and Education Chemistry (JREC)*, vol. 2, no. 2, pp. 61-72, 2020.
- [19] K. Sharma, V. Sharma, S. S. Sharma, "Pewarna-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status" *Nanoscale Res. Lett*, vol. 13: pp. 381, 2018.
- [20] Kathiravan, T. Khamrang, M. Velusamy, M. Jaccob, "Synthesis, Density Functional Theory and Sensitization of Indole pewarnas," *Materials Letters*, 2020.
- [21] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, "Pewarna-sensitized solar cells", *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6595–6663, 2010.
- [22] S. Sarker, H.W. Seo, D.M. Kim, "Calculating current density-voltage curves of pewarna-sensitized solar cells: A straight-forward approach", *Journal of Power Sources*, vol. 248, pp.739-744, 2014.

- [23] P. Setiarso, N. Kusumawati, N. M. Sianita., R. D. C. Ningrum, “The Effect of Stirring Time and Cast Thickness on Morphology, Permeability, and Thermal Stability of Polysulfone/Polyvinylidene Fluoride Blended Membranes,” *Atlantis Highlights in Engineering (AHE)*, vol. 1, pp. 173-178, 2018.
- [24] N. Kusumawati, P. Setiarso, A. B. Santoso, S. C. Wibawa and S. Muslim, “The Development Of PVDF/PEI Blended Membrane: Effect Of Stirring Time On Membrane Characteristics And Performance,” *Rasayan J. Chem*, vol. 12, no. 2, pp. 975-986, 2019.
- [25] N. Kusumawati, P. Setiarso, S. Muslim, “Polysulfone/Polyvinylidene Fluoride Composite Membrane: Effect of Coating Dope Composition on Membrane Characteristics and Performance,” *Rasayan J. Chem*, vol. 11, no. 3, pp. 1034-1041, 2018.

Pengaruh Waktu Pengadukan Terhadap Efektifitas Kinerja Membran Cetak *Polyvinylidene Fluoride* (PVDF) Sebagai Aplikasi Polimer elektrolit Pada Stabilitas Jangka Panjang dan Efisiensi Listrik *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC)

The Effect of Stirring Time on the Effectiveness of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Printed Membrane as a Polymer Electrolyte Application on Long-Term Stability and Electrical Efficiency of Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)

Ianatul Khafidlah, Nita Kusumawati*

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang Wiyata No. 62, Kota Surabaya, Indonesia

*corresponding author: nitakusumawati@unesa.ac.id

Abstrak. DSSC menarik perhatian karena kemampuannya mengkonversi energi foton menjadi energi listrik. Prinsip kerja DSSC adalah elektrokimia, dimana *dye* bertindak sebagai donor elektron, semikonduktor sebagai kolektor elektron dari *dye* teroksidasi, elektrolit (mediator redoks) untuk menghasilkan siklus dalam sel. Meskipun potensial, stabilitas jangka panjang menjadi persoalan utama komersialisasi DSSC. Stabilitas DSSC ditentukan dua komponen utama yaitu *dye* dan elektrolit, dimana keduanya rentan terhadap kebocoran dan volatilitas pada elektrolit cair serta desorpsi pewarna. Sebagai solusi, penelitian ini menganalisis efektifitas polimer elektrolit membran cetak PVDF 18% dengan variasi waktu pengadukan 8, 10, 12 dan 14 jam untuk mengetahui waktu optimum pengadukan. Ekstrak klorofil daun pandan suji (*Pleomele Angustifolia*) dengan pH optimum 2 digunakan sebagai *sensitizer*. Karakterisasi klorofil untuk mengetahui serapan panjang gelombang dilakukan dengan spektrofotometri UV-Visible dan dihasilkan nilai sebesar 464,5 nm (klorofil A) dan 664,50 nm (klorofil B). Untuk karakterisasi elektrokimia dan celah pita energi klorofil dilakukan dengan voltametri siklik dan dihasilkan energi HOMO -4,3159 eV, LUMO -3,1201 eV dan bandgap 1,813 eV. Efisiensi rangkaian DSSC juga dapat diketahui dengan pengukuran tegangan dan arus menggunakan multimeter dan dihasilkan nilai V_{oc} 326 mV dan I_{sc} $6,8 \times 10^{-3}$ mA. Hasil penelitian menunjukkan perolehan efisiensi tertinggi adalah waktu optimum pengadukan 10 jam sebesar 0,72 %.

Kata-kata kunci: DSSC, polimer elektrolit, efisiensi, klorofil, stabilitas

Abstract. DSSC attracted attention because of its ability to convert photon energy into electrical energy. The working principle of DSSC is electrochemistry, where the dye acts as an electron donor, the semiconductor acts as an electron collector from the oxidized dye, and the electrolyte (redox mediator) produces cycles in the cell. Despite its potential, long-term stability is a major issue for the commercialization of DSSC. The stability of the DSSC is determined by two main components, namely the coloring pigment and the electrolyte, both of which are susceptible to leakage, the volatility of the liquid electrolyte, and the desorption process of the dye. As a solution, this study analyzed the effectiveness of 18% PVDF printed membrane polymer electrolyte with various stirring times of 8, 10, 12, and 14 hours to determine the optimum stirring time. The chlorophyll extract of suji leaf (*Pleomele Angustifolia*) with an optimum pH of 2 was determined as a *sensitizer*. The chlorophyll characterization to determine the wavelength absorption was carried out by UV-Visible spectrophotometry and the resulting values were 464.5 nm (chlorophyll A) and 664.50 nm (chlorophyll B). Electrochemical characterization and bandgap of chlorophyll energy were carried out by cyclic voltammetry and the resulting energy was HOMO -4.3159 eV, LUMO -3.1201 eV, and bandgap 1.813 eV. The efficiency of the DSSC circuit can also be determined by measuring the voltage and current using a multimeter and producing a value of V_{oc} 326 mV and I_{sc} 6.8×10^{-3} mA. The results showed that the highest efficiency gain was the optimum stirring time of 10 hours at 0.7224%.
Keyword: DSSC, polymer electrolyte, efficiency, chlorophyll, stability

1. Pendahuluan

Energi listrik merupakan energi primer yang menjadi kebutuhan utama dalam kehidupan sehari-hari masyarakat dan pertumbuhan ekonomi suatu negara [1]. Oleh karena itu, intensitas penggunaan energi listrik di seluruh negara meningkat, yang mana konsumsi daya listrik saat ini telah mencapai 13 terawatt (TW) dan diperkirakan akan terus meningkat sekitar 23 TW pada tahun 2050 [2]. Energi listrik, sekitar 80% dipasok dari hasil minyak bumi, gas alam, dan berbagai sumber bahan bakar fosil [2-3]. Intensifnya penggunaan energi listrik menyebabkan ketersediaan sumber bahan bakar fosil semakin menipis, terutama mengingat bahan bakar fosil dikategorikan sebagai bahan yang tidak dapat diperbarui karena diperlukan waktu jutaan tahun untuk memproduksinya kembali [3]. Hal tersebut semakin mendesak untuk segera ditemukan suatu energi terbarukan sebagai alternatif, yang salah satunya adalah pembangkit listrik tenaga surya.

Melimpahnya energi surya dapat mendorong terbentuknya teknologi yang potensial dan ekonomis. Perkembangan teknologi pembangkit listrik tenaga surya (*solar cell*) sudah sangat signifikan, di mana pada generasi pertama telah dilakukan eksplorasi dan pemanfaatan *solar cell* berbasis material anorganik yaitu silikon. Namun demikian, dalam perkembangannya ditemukan bahwa biaya produksi *solar cell* berbasis silikon tidak cukup ekonomis atau relatif lebih mahal, selain itu *solar cell* berbasis silikon bersifat kurang ramah lingkungan [4]. Oleh karena itu, beberapa penelitian mengembangkan kembali *solar cell* dengan tipe terbaru, yang mana saat ini telah mencapai generasi ketiga yang disebut dengan *dye sensitized solar cell* (DSSC) atau *solar cell* yang tersensitasi pewarna [5].

DSSC memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan *solar cell* berbasis silikon, yaitu biokompatibel, proses fabrikasi yang sederhana dan biaya produksi rendah [1;6]. Namun demikian, masih terdapat kelemahan pada DSSC, hal tersebut disebabkan karena selama ini pewarna yang digunakan sebagai fotosensitizer DSSC adalah pewarna sintesis yang bersifat toksik dan tentunya kurang ramah lingkungan, sehingga pada penelitian ini dilakukan aplikasi pewarna alami sebagai pengganti pewarna sintesis yang digunakan sebelumnya. Pewarna alami yang digunakan adalah pewarna alam yang mengandung pigmen klorofil, yang salah satunya adalah daun pandan suji (*Pleomele Angustifolia*). Klorofil pada daun pandan suji dapat menyerap cahaya dengan panjang gelombang 400-700 nm terutama pada warna biru dan merah [7]. Selain berpotensi sebagai fotosensitizer DSSC, ketersediaan daun pandan suji sangat melimpah tetapi pemanfaatannya masih sangat terbatas [8-9].

Lebih lanjut, di dalam DSSC terdapat dua komponen utama yang sangat berpengaruh, di antaranya adalah pewarna (*dye*) yang berperan sebagai fotosensitizer dan elektrolit yang berperan sebagai mediator redoks [10-11]. Namun demikian, selama ini elektrolit yang digunakan pada DSSC adalah elektrolit cair, yang mana elektrolit cair memiliki kelemahan diantaranya adalah tingkat kebocoran dan tingkat evaporasi tinggi [12-13]. Kelemahan yang dimiliki oleh elektrolit cair dapat menyebabkan rendahnya stabilitas jangka panjang penggunaan dan efisiensi rangkaian DSSC. Oleh karena itu, pada penelitian ini dikembangkan suatu jenis elektrolit baru dengan memanfaatkan membran *Polyvinylidene fluoride* (PVDF) sebagai polimer elektrolit (*solid elektrolite*) pengganti elektrolit cair yang dibuat dengan metode inversi fasa. PVDF diketahui dapat menunjukkan nilai stabilitas elektrokimia yang sangat baik terhadap larutan elektrolit dan memberikan sifat mekanik yang lebih tinggi dibandingkan dengan polimer lain [14]. PVDF dapat memberikan sifat mekanik yang tinggi karena tingkat kristanilitas yang lebih tinggi [15]. Sedangkan fase amorf pada PVDF dapat memfasilitasi penjebaran sejumlah larutan elektrolit, sehingga dapat membantu dalam meningkatkan konduktivitas ionik [16].

Lebih lanjut, penelitian ini difokuskan pada permasalahan yang terkait dengan pengaruh waktu pengadukan membran PVDF terhadap peningkatan stabilitas jangka panjang penggunaan dan efisiensi rangkaian DSSC, yang mana variabel bebas yang diterapkan adalah variasi waktu pengadukan yaitu 8, 10, 12, dan 14 jam. Untuk mencapai target tersebut maka dilakukan metode pembuatan fotosensitizer alami, larutan elektrolit, membran PVDF, pasta TiO₂, dan rangkaian DSSC.

Metode analisis yang dilakukan adalah analisis spektrofotometri UV-Visible untuk mengetahui serapan panjang gelombang dan absorbansi *dye*, voltametri siklik untuk studi elektrokimia dan menentukan energi celah pita (bandgap), dan pengukuran multimeter untuk studi fotovoltaiik rangkaian DSSC.

2. Bahan, Metode, dan Karakterisasi DSSC

3.1. Bahan Pembuatan DSSC

Beberapa bahan digunakan dalam penelitian ini diantaranya adalah etilen karbonat (EC) (Anhydrous 99%; Sigma Aldrich, USA); propilen karbonat (PC) (99,7% anhidrat; Sigma Aldrich, AS); iodin (I_2) ($\geq 99,8\%$; Sigma Aldrich, Singapura); kalium iodida (KI) ($\geq 99\%$; Merck, Belgia); titanium dioksida (TiO_2) (21 nm; 99,5%; Sigma Aldrich, Cina); asam nitrat (HNO_3) ($\geq 99,9\%$; Sigma Aldrich, Singapura); polietilen glikol (PEG) (Mw 1000; Merck, Jerman); Tween-80 (PT. Brataco Chemika; Indonesia); Polivinilidena fluorida (PVDF) (serbuk, Mw~534,000; Sigma Aldrich, Singapura); n,n-dimethylacetamide (DMAc) ($\geq 99\%$; Merck, Belgia); aseton ($\geq 99,5\%$; Sigma Aldrich, Singapura); dan kaca fluorine doped tin oxide (FTO) (resistivitas 10Ω).

3.2. Metode Pembuatan DSSC

a. Pembuatan *Dye*

Pada DSSC, *dye* dibuat dari daun pandan suji (klorofil) dengan metode maserasi dan evaporasi. Tahap pertama, daun pandan suji yang telah dipotong-potong sebelumnya, direndam ke dalam pelarut etanol dengan perbandingan 1:6 dan dilakukan variasi pH 2; 7; 12, serta didiamkan selama 24 jam. Selanjutnya, dilakukan penyaringan hasil maserasi dan diuapkan menggunakan *rotary evaporator* Buchi R-300. Konsentrat *dye* yang dihasilkan disimpan pada suhu 20-25 °C, dan siap untuk digunakan sebagai *fotosensitizer* alami pada DSSC.

b. Pembuatan Larutan Elektrolit

Pada DSSC, larutan elektrolit dibuat dengan cara mencampurkan beberapa bahan diantaranya adalah 9,2 mg iodin (I_2), 0,06 g kalium iodida (KI), 0,4 g etilen karbonat (EC), dan 0,4 g propilen karbonat (PC) menggunakan *magnetic stirrer* NESCO LAB MS-H280-Pro dengan kecepatan 100 rpm selama 30 menit.

c. Pembuatan Membran PVDF

Membran PVDF yang berperan sebagai polimer elektrolit pada DSSC dibuat dengan metode preparasi inversi fasa. Pertama, dibuat larutan cetak PVDF 18% (b/v) dengan cara melarutkan PVDF ke dalam larutan campuran DMAc dan aseton (6:4). Waktu pengadukan larutan dicetak divariasi selama 8, 10, 12 dan 14 jam dengan kecepatan 270 rpm pada suhu 65 °C. Selanjutnya, larutan PVDF dicetak di atas kaca yang telah dikontrol ketebalan (0,4 mm) dan luasnya (14 x 14 cm) dengan *double tip* dengan menggunakan *casting knife* pada suhu 30 °C dan dilakukan pra-imersi selama 5 menit. Selanjutnya, hasil cetakan diimersi ke dalam bak koagulasi, yang sebelumnya telah diisi dengan 1000 mL aquades pada suhu 30 °C dengan waktu imersi 30 menit. Tahap berikutnya, mencuci membran PVDF menggunakan 500 mL aquades dengan dua kali pengulangan, yang masing-masing selama 1 menit. Kemudian membran PVDF dikeringkan pada suhu ruang selama 24 jam.

d. Pembuatan Pasta TiO_2

Pasta TiO_2 dibuat dengan cara mencampurkan beberapa bahan seperti 0,2 g TiO_2 , 0,4 mL HNO_3 0,1 M, 0,08 g PEG-1000, dan 0,05 mL Tween-80 menggunakan *magnetic stirrer* NESCO LAB MS-H280-Pro dengan kecepatan 100 rpm selama 30 menit.

e. Penyusunan Rangkaian DSSC

Rangkaian DSSC disusun dari dua kaca fluorine doped tin oxide (FTO) yaitu anoda dan katoda. Tahap pertama, pasta TiO_2 yang telah dibuat sebelumnya dilapiskan pada kaca FTO anoda dengan bantuan spatula dan disintering pada suhu 450 °C selama 1 jam. Selanjutnya FTO anoda- TiO_2 didiamkan selama 1 jam dan kemudian direndam dalam 10 mL *dye* (daun

pandan suji) selama 24 jam. Tahap berikutnya, membran PVDF yang telah direndam sebelumnya dalam 1 mL larutan elektrolit selama 1 jam, dilapiskan pada kaca FTO katoda yang sebelumnya telah dilapisi dengan karbon lilin. Dengan demikian, rangkaian DSSC telah terbentuk.

3.3. Karakterisasi DSSC

Karakterisasi DSSC dilakukan melalui beberapa metode diantaranya adalah analisa spektrofotometri UV-Visible (Shimadzu UV-1800) untuk menganalisis serapan panjang gelombang dan absorbansi yang dilakukan pada *range* panjang gelombang cahaya tampak (400-800 nm), voltametri siklik (Computrace Metrohm 797 VA) untuk menganalisis studi elektrokimia dan celah pita energi (*bandgap*), dan pengukuran dengan multimeter (Krisbow KW08-267 pada resistansi 200 k Ω dan tegangan 200 mV) untuk studi fotovoltaiik rangkaian DSSC sehingga dapat dihasilkan harga tegangan terbuka (V_{oc}); arus hubung singkat (J_{sc}); *fill factor* (FF); efisiensi (η).

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

3.1 Polimer elektrolit

Membran PVDF telah dikenal memiliki berbagai sifat ideal yang berpotensi sebagai aplikasi polimer elektrolit pada DSSC, seperti dapat membentuk struktur pori asimetris yang dapat mengoptimalkan kinerja membran, memiliki kekuatan mekanik tinggi sehingga dapat meningkatkan kompatibilitas membran, potensial *fouling* rendah, konduktivitas ionik tinggi, dan memiliki stabilitas elektrokimia serta stabilitas termal tinggi [17-18].

Pada penelitian ini, metode preparasi inversi fasa dengan teknik induksi imersi-presipitasi telah diterapkan dalam pembuatan membran PVDF. Metode inversi fasa merupakan metode preparasi membran, di mana larutan polimer yang homogen mengalami transformasi dari fasa cair menjadi fasa padat secara terkendali [18]. Pada metode inversi fasa, perlu dilakukan induksi terlebih dahulu dan teknik induksi yang lebih tepat adalah imersi presipitasi. Hal ini disebabkan karena prosesnya sederhana dan waktu produksi yang relatif singkat. Teknik tersebut akan membantu pembentukan membran padat karena terjadi proses pertukaran antara pelarut dalam larutan cetak dengan non pelarut dalam bak koagulasi [19-21].

Membran PVDF dicetak menggunakan *casting knife*, yang bertujuan untuk memperoleh ketebalan yang sama yaitu dengan ketebalan kontrol 0,4 mm. Sebelum memasuki tahapan imersi, maka dilakukan pra-imersi terlebih dahulu dalam waktu 5 menit. Tahap pra-imersi dilakukan untuk menghilangkan gelembung udara yang terbentuk dan terperangkap selama pembuatan larutan cetak membran PVDF [22-23]. Berikutnya masuk ke dalam tahap imersi-presipitasi yang bertujuan untuk melepas membran PVDF dari cetakan, dengan cara memasukkan hasil *casting* ke dalam bak koagulasi yang sebelumnya telah diisi dengan non pelarut (aquades). Setelah membran PVDF terbentuk, tahap selanjutnya adalah pencucian yang bertujuan untuk menghilangkan sisa pelarut.

Ketepatan dalam memilih jenis pelarut dan non pelarut yang digunakan juga dapat menentukan kecepatan pembentukan membran [18-19]. Pemilihan pelarut yang tepat akan menghasilkan interaksi yang optimum baik antara polimer dengan polimer, maupun polimer dengan pelarut. Pelarut dapat dikategorikan baik jika memiliki perbedaan parameter kelarutan (δ) yang berdekatan dengan senyawa yang akan dilarutkan [30]. Namun berbeda dengan non pelarut, di mana non pelarut dikatakan baik jika memiliki perbedaan parameter kelarutan (δ) yang jauh dengan pelarut. Perbedaan kelarutan dapat ditentukan dengan parameter kelarutan Hansen. Berikut adalah tabel parameter kelarutan Hansen dari PVDF, DMAc dan aseton, yaitu sebagai berikut:

Tabel 1. Parameter Kelarutan Hansen

No.	Material	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	δ_t (MPa ^{1/2})
1	PVDF	16	14.3	23.9	32.1

No.	Material	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	δ_t (MPa ^{1/2})
2	DMAc	16.8	11.5	10.2	22.7
3	Aseton	13.0	9.8	11.0	19.7
4	Aquades	12.2	22.8	40.4	48.0

Berdasarkan Tabel 1, dapat disimpulkan bahwa DMAc memiliki perbedaan kelarutan dekat dengan polimer PVDF sebesar 9,4 Mpa^{1/2} yang diperoleh dari selisih antara nilai δ_t PVDF (32,1 Mpa^{1/2}) dengan nilai δ_t DMAc (22,7 Mpa^{1/2}). Lebih lanjut, pelarut DMAc dikombinasikan dengan aseton (perbandingan 3:2), hal ini dilakukan karena aseton dengan titik didih rendah dapat mempercepat terjadinya proses penguapan pelarut [24]. Semakin lama waktu penguapan akan berdampak pada semakin menebalnya membran yang dihasilkan karena adanya proses *delayed liquid-demixing*, yang mana pelarut akan tertahan lama di dalam membran sehingga terjadinya proses difusi antara pelarut dan non pelarut akan berjalan lambat [24]. Semakin menebalnya membran akan menyebabkan kerapatan pori pada membran semakin meningkat, sehingga membatasi ruang gerak elektron dan jalannya siklus elektron akan terhambat serta efisiensi rangkaian DSSC akan semakin menurun [24-25]. Selain menentukan perbedaan parameter kelarutan antara PVDF dengan DMAc, juga ditentukan perbedaan parameter kelarutan non pelarut yaitu aquades yang dibandingkan dengan pelarut DMAc dan aseton. Hasil selisih nilai antara δ_t DMAc dengan δ_t aquades dan nilai antara δ_t aseton dengan δ_t aquades yaitu masing-masing sebesar 25,2 Mpa^{1/2} (DMAc-aquades) dan 28,3 Mpa^{1/2} (aseton-aquades) menunjukkan perbedaan kelarutan yang tinggi, sehingga menyebabkan kesetimbangan termodinamika pada membran terganggu dan memicu cepat terjadinya pemisahan fasa [26]. Lebih lanjut, membran PVDF dibuat dengan konsentrasi 18% (b/v), yang mana akan menghasilkan membran dengan potensi *fouling* rendah [27-28]. Stabilitas jangka panjang penggunaan dan efisiensi rangkaian DSSC juga dievaluasi dengan mengkaitkan pengaruh waktu pengadukan larutan cetak yaitu 8, 10, 12, dan 14 jam.

3.2 Analisis UV-Visible Dye

Dye memiliki peranan penting dalam absorpsi foton di wilayah tampak (*visible*) atau inframerah yang berada dekat dengan spektrum matahari dan konversi energi foton menjadi energi listrik sehingga berpengaruh terhadap kinerja DSSC [29]. Kinerja *dye* alami diprediksikan memiliki kinerja yang lebih baik dibandingkan dengan *dye* sintesis, hal ini disebabkan karena adanya senyawa organik dan alkohol yang berbeda, yang mana keduanya dapat mencegah terjadinya rekombinasi elektron dengan elektrolit dan agregasi *dye*, sehingga dapat meningkatkan daya injeksi muatan di dalam sel [31]. *Dye* alami juga memiliki kelebihan lain diantaranya adalah besarnya koefisien absorpsi, tingginya efisiensi panen foton, ketersediaan melimpah, mudah didapatkan, biaya rendah, teknik preparasi sederhana, dan ramah lingkungan [32]. Salah satu pigmen yang efektif sebagai *fotosensitizer* DSSC adalah klorofil [30]. Tanaman yang mengandung klorofil tinggi adalah daun pandan suji (*Pleomele Angustifolia*) [30]. Puncak absorpsi pigmen klorofil terletak pada panjang gelombang 420 nm dan 660 nm [33]. Klorofil juga mengandung dua pigmen yang berbeda, yaitu klorofil a dan klorofil b [34-35].

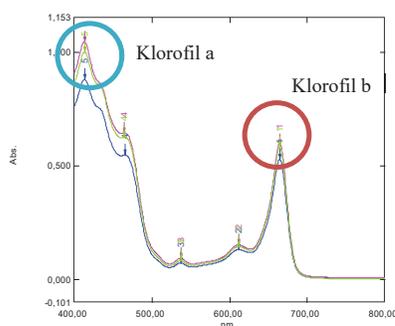
Dye yang berperan sebagai *sensitizer* rangkaian DSSC harus memiliki daerah serapan panjang gelombang pada *range* 400-800 nm [36]. Tabel 2 menampilkan data panjang gelombang maksimum (λ) dan absorpsi yang dihasilkan dari analisis spektrofotometri UV-Visible pada kondisi pH asam, netral, dan basa, serta tanpa penambahan *buffer* dengan tujuan untuk mengetahui pH optimum *dye* klorofil daun pandan suji.

Tabel 2. Hasil Spektrofotometri UV-Vis Pigmen Klorofil

Pewarna	pH	Pigmen Klorofil			
		Klorofil a		Klorofil b	
		Panjang Gelombang (λ) (nm)	Absorbansi	Panjang Gelombang (λ) (nm)	Absorbansi
Daun	2	464,50	0,645	664,50	0,594
Pandan	7	465,00	0,548	664,50	0,527
Suji	12	464,50	0,627	664,50	0,579

Berdasarkan Tabel 2, dapat disimpulkan bahwa perubahan pH tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap pergeseran panjang gelombang maksimum (λ) *dye* yang berasal dari daun pandan suji. Namun demikian, berbeda dengan nilai absorbansi di mana perubahan pH menunjukkan pengaruh yang cukup signifikan. Semakin meningkatnya keasaman, maka nilai absorbansi juga mengalami peningkatan. Meningkatnya nilai absorbansi pada pH asam, menunjukkan adanya kecenderungan penambahan jumlah ikatan rangkap dengan PEB. Hal ini dapat menyebabkan jumlah elektron yang dihasilkan akan semakin meningkat, dan peningkatan jumlah elektron akan menyebabkan proses terjadinya eksitasi elektron semakin meningkat pula. Apabila eksitasi elektron meningkat, maka secara langsung akan berpengaruh terhadap peningkatan nilai efisiensi rangkaian DSSC. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa pH yang optimum dalam menyerap foton adalah pH 2 yang ditunjukkan dengan nilai absorbansi yang lebih tinggi dibandingkan pH lainnya yaitu sebesar 0,594.

Lebih lanjut, hasil analisis spektrofotometri UV-Vis *dye* daun pandan suji menampilkan dua serapan panjang gelombang maksimum (λ) yaitu masing-masing 464,50 nm dan 664,50 (pH 2); 465,00 nm dan 664,50 (pH 7); dan 464,50 nm dan 664,50 (pH 12). Serapan panjang gelombang maksimum daun pandan suji dapat ditampilkan pada Gambar 1, yaitu sebagai berikut:



Gambar 1. Serapan Panjang Gelombang Klorofil Daun Pandan Suji dengan Variasi pH.

Keterangan

Warna merah muda : Serapan panjang gelombang maksimum (λ) pada pH 2

Warna biru : Serapan panjang gelombang maksimum (λ) pada pH 7

Warna hijau : Serapan panjang gelombang pada maksimum (λ) pH 12

Puncak serapan panjang gelombang maksimum (λ) yang ditampilkan pada Gambar 1, membuktikan bahwa terdapat kandungan klorofil pada daun pandan suji. Hal ini disebabkan karena klorofil memiliki puncak serapan pada panjang gelombang maksimum (λ) 420 nm (klorofil a) dan 660 nm (klorofil b) [33].

3.3 Analisis Voltametri Siklik

Dye daun pandan suji selain dianalisis menggunakan spektrofotometri UV-Vis, juga penting untuk dianalisis melalui studi elektrokimia dengan menggunakan voltametri siklik. Analisis voltametri siklik dilakukan untuk menentukan energi HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), dan LUMO (*Lowest Occupied Molecular Orbital*) pada *dye*. *Dye* yang berperan

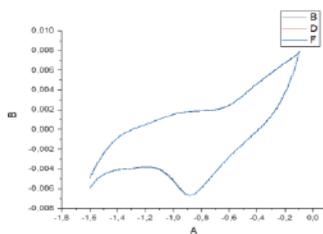
sebagai *sensitizer* DSSC, disyaratkan memiliki harga energi HOMO yang jauh lebih rendah daripada pita konduksi TiO₂ dengan tujuan untuk meregenerasi elektron pada *dye* sehingga siklus DSSC tetap berjalan [37-39]. Namun, berbanding terbalik dengan energi HOMO, harga energi LUMO disyaratkan lebih tinggi (> -3,2 eV) dibandingkan semikonduktor pita TiO₂ untuk memastikan terjadinya injeksi elektron berjalan cepat [37;39].

Proses transfer elektron pada rangkaian DSSC sangat dipengaruhi oleh harga energi HOMO dan LUMO [37]. Mekanisme terjadinya transfer elektor dimulai dengan penyerapan sejumlah foton oleh molekul *dye*, hal ini menyebabkan eksitasi elektron (fotoeksitasi) dari tingkat energi HOMO menuju tingkat energi LUMO. Selanjutnya, elektron yang diperoleh dari proses fotoeksitasi diinjeksi menuju pita konduksi TiO₂ dan akan ditransferkan menuju elektroda lawan. Setelah proses tersebut, maka *dye* akan kehilangan elektron. Oleh karena itu, elektron yang hilang akan mengalami regenerasi melalui reaksi redoks (I/I₃⁻) yang terjadi pada mediator redoks atau elektrolit sehingga siklus dapat terus berjalan [37]. Oleh karena itu, apabila *dye* yang digunakan memiliki harga energi HOMO dan LUMO yang sesuai dengan syarat, maka proses terjadinya transfer dan regenerasi elektron akan semakin mudah sehingga stabilitas jangka panjang penggunaan dan efisiensi rangkaian DSSC dapat tercapai [37]. Tabel 3, menampilkan data tingkat energi HOMO dan LUMO dari analisis voltametri siklik. Analisis voltametri siklik berkaitan dengan proses reduksi-oksidasi, sehingga keadaan HOMO dianggap sebagai proses oksidasi dan keadaan LUMO sebagai proses reduksi [40].

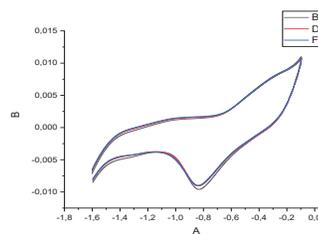
Tabel 3. Analisis Elektrokimia Dye Daun Pandan Suji

Pewarna	pH	Analisis Elektrokimia			
		E _{oks} (eV)	HOMO (eV)	E _{red} (eV)	LUMO (eV)
Daun Pandan Suji	2	-0,0809	-4,31591	-1,2285	-3,1201
	7	-0,1033	-4,2967	-1,2799	-3,1701
	12	-0,0948	-4,3052	-1,2541	-3,1459

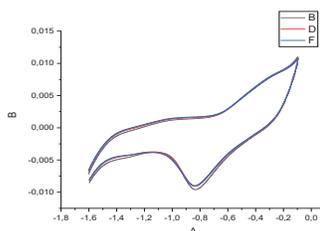
Berdasarkan Tabel 3, maka dapat disimpulkan bahwa pH 2 menunjukkan harga energi HOMO yang lebih rendah dari pita konduksi TiO₂ yaitu sebesar -4,31591 eV dan harga energi LUMO yang lebih tinggi dari semikonduktor pita TiO₂ yaitu sebesar -3,1201 eV. Sama halnya dengan analisis spektrofotometri UV-Vis, kesesuaian harga energi HOMO dan LUMO yang diperoleh pada pH asam menunjukkan jumlah ikatan rangkap yang disertai PEB semakin bertambah, sehingga elektron yang dihasilkan akan bertambah pula, dan proses eksitasi elektron akan meningkat. Peningkatan eksitasi elektron akan menyebabkan efisiensi pada DSSC akan meningkat pula. Harga energi HOMO dan LUMO dapat ditunjukkan dengan voltamogram yang dihasilkan oleh voltametri siklik, di mana puncak potensial oksidasi pertama berkaitan dengan tingkat energi HOMO dan puncak potensial reduksi pertama berhubungan dengan tingkat energi LUMO. Voltamogram dapat dilihat pada gambar dibawah ini, yaitu sebagai berikut:



Gambar 2. Voltamogram Pigmen Klorofil pH 2



Gambar 3. Voltamogram Pigmen Klorofil pH 7



Gambar 4. Voltamogram Pigmen Klorofil pH 12

3.4 Energi Celah Pita Dye

Energi celah pita atau yang lebih dikenal dengan *bandgap* (ΔE) merupakan energi minimum yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron yang terperangkap dalam keadaan terikat atau dari pita valensi (E_V) menuju keadaan bebas atau dari pita konduksi (E_C) agar dapat berpartisipasi dalam terjadinya konduktivitas listrik [41]. Sebelumnya perlu diketahui bahwa pita konduksi (LUMO) adalah pita orbital elektron di mana elektron dapat berpindah dari pita valensi ketika elektron tersebut diberi energi. Elektron yang berada pada orbital ini, akan memiliki cukup energi untuk bergerak bebas dan pergerakan elektron akan menyebabkan arus listrik mengalir. Pita valensi (HOMO) sendiri merupakan orbital elektron terjauh dari partikel yang melibatkan elektron [42]. Hasil pengukuran energi celah pita (*bandgap*) dapat digunakan untuk menentukan struktur *dye* yang lebih potensial dalam menyerap foton dari matahari. Energi celah pita dapat dipengaruhi oleh energi total yang dimiliki *dye*, di mana semakin negatif energi total *dye*, maka semakin kecil energi celah pita yang dihasilkan [43]. *Dye* yang memiliki energi celah pita paling kecil paling berpotensi dalam menyerap foton, hal ini dapat terjadi karena kemungkinan suatu elektron tereksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi semakin mudah atau semakin besar, sehingga kepekaannya terhadap cahaya juga semakin meningkat dan konduktivitas listrik juga akan semakin meningkat [43].

Energi celah pita dapat ditentukan dengan metode *tauc plot*, yang mana metode ini ditentukan dengan nilai transisi yang diperoleh dari analisis spektrofotometri UV-Vis dengan cara melihat grafik linier yang menghubungkan energi celah pita atau *bandgap* E_g (eV) pada sumbu x dengan koefisien serap terhadap foton $(\alpha h\nu)^{1/n}$ pada sumbu y. Perhitungan lebih lengkap dapat dijelaskan sebagai berikut [44]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Dimana:

h : konstanta planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js)

E_g : *bandgap* (eV)

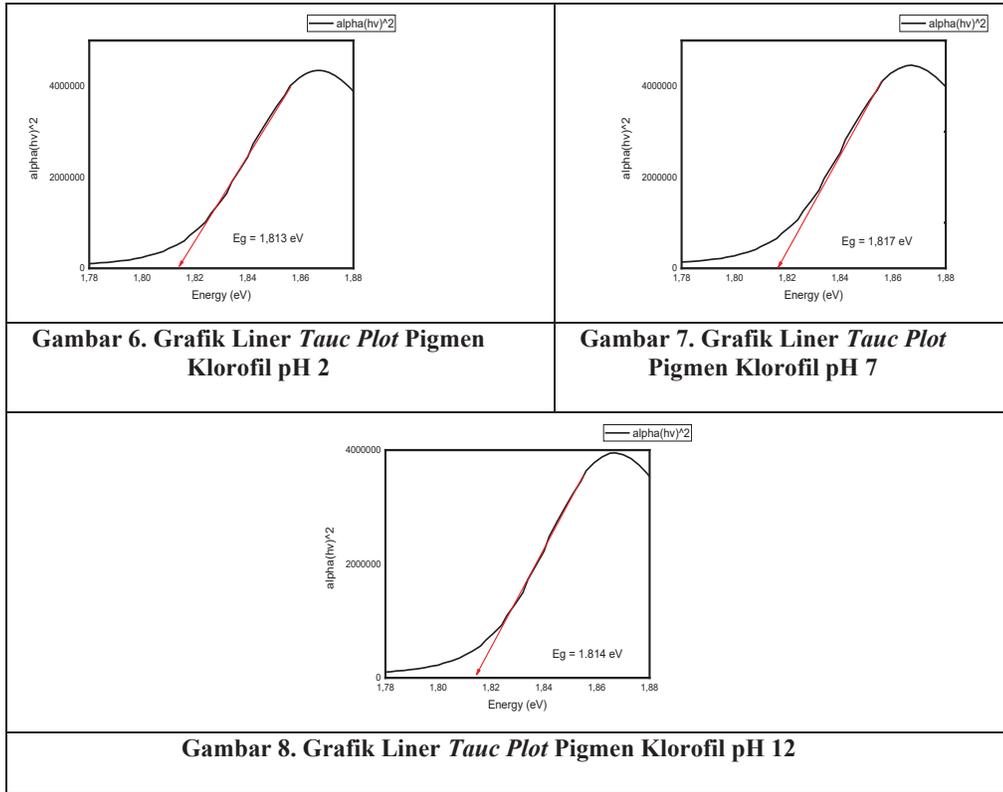
n : eksponen yang bergantung pada jenis transisi

ν : frekuensi, dengan $\nu = c/\lambda$ A : konstanta proporsional

Tabel 4, menunjukkan harga energi celah pita (*bandgap*) *dye* daun pandan suji, yaitu sebagai berikut:

Tabel 4. Energi gap (E_g) Pigmen Klorofil dengan Metode Tauc Plot

Pewarna	pH	<i>Bandgap</i> (E_g) (eV)
Daun Pandan Suji	2	1,813
	7	1,817
	12	1,814



Berdasarkan Tabel 4, dapat disimpulkan bahwa meningkatnya keasaman berpengaruh terhadap lebar dan sempitnya energi celah pita. Hal ini dimungkinkan terjadi karena semakin meningkatnya keasaman, maka jumlah ikatan rangkap bersama pasangan elektron bebas (PEB) akan meningkat, sehingga elektron yang dihasilkan akan semakin meningkat juga dan eksitasi elektron akan semakin mudah terjadi. Eksitasi elektron yang semakin mudah terjadi akan berpengaruh terhadap peningkatan efisiensi pada rangkaian DSSC. Oleh karena itu, ditunjukkan pada Tabel 4 bahwa pH 2 merupakan pH terbaik yang dapat menghasilkan energi celah pita yang lebih kecil, yang mana harga energi celah pita (*bandgap*) paling berpotensi dalam menyerap foton, hal ini dapat terjadi karena kemungkinan suatu elektron tereksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi semakin mudah atau semakin besar, sehingga kepekaannya terhadap cahaya juga semakin meningkat dan konduktivitas listrik juga akan semakin meningkat [43].

3.5 Studi Fotovoltaik Rangkaian DSSC

Parameter fotovoltaik seperti analisis tegangan rangkaian terbuka (V_{oc}), kerapatan arus hubung singkat (J_{sc}), *fill factor* (FF), dan efisiensi (η) pada rangkaian DSSC berbasis polimer elektrolit PVDF dengan menggunakan *dye* daun pandan suji pada pH 2 dan dengan variasi waktu pengadukan yaitu 8, 10, 12 dan 14 jam ditunjukkan pada Tabel 5, yaitu sebagai berikut:

Tabel 45. Parameter Fotovoltaik DSSC Berbasis Polimer elektrolit PVDF dengan *Dye* Daun Pandan Suji pH 2

Konsentrasi Membran PVDF (%)	Waktu Pengadukan (Jam)	Parameter Fotovoltaik DSSC			
		J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	Efisiensi (η) (%)
18	8	$2,5 \times 10^{-3}$	350	$3,26 \times 10^{-1}$	0,88
	10	$2,2 \times 10^{-3}$	326	$3,25 \times 10^{-1}$	0,72

Konsentrasi Membran PVDF (%)	Waktu Pengadukan (Jam)	Parameter Fotovoltaik DSSC			
		Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF (%)	Efisiensi (η) (%)
	12	$1,8 \times 10^{-3}$	307	$3,21 \times 10^{-1}$	0,53
	14	$1,2 \times 10^{-3}$	254	$2,83 \times 10^{-1}$	0,26

Berdasarkan Tabel 5, dapat disimpulkan bahwa waktu pengadukan dapat berpengaruh terhadap besarnya nilai parameter fotovoltaik, yang mana semakin meningkatnya waktu pengadukan menunjukkan pola penurunan pada nilai rapat arus hubungan singkat (Jsc), tegangan rangkaian terbuka (Voc), dan nilai *fill factor* (FF) serta menunjukkan pola peningkatan pada nilai efisiensi (%). Hal tersebut terjadi karena peningkatan waktu pengadukan dapat mempengaruhi kerapatan pori pada membran PVDF yang terbentuk semakin meningkat [28]. Meningkatnya kerapatan pori, menunjukkan bahwa pori yang terbentuk semakin *rigid*, dan sesuai dengan hukum kebalikan klasik membran, yang mana semakin *rigid* pori yang terbentuk maka stabilitas jangka panjang penggunaan DSSC akan semakin meningkat karena pori yang *rigid* akan sangat membantu untuk memerangkap elektrolit, sehingga permasalahan kebocoran dan penguapan elektrolit dapat teratasi [28; 45]. Namun demikian, pori yang terlalu *rigid* akan menghalangi jalannya transfer elektron. Hal ini dapat terjadi karena pori yang terlalu *rigid* akan menyulitkan elektron untuk dapat berpindah atau bergerak, sehingga besar kemungkinan efisiensi yang dihasilkan pada rangkaian DSSC semakin menurun karena proses transfer elektron menjadi terhambat [28; 45]. Oleh karena itu, dari evaluasi studi parameter fotovoltai rangkaian DSSC dengan menggunakan multimeter, dipilih pori ideal yang memiliki kemampuan cukup baik dalam memerangkap elektrolit tanpa menghalangi jalannya siklus elektron, sehingga stabilitas jangka panjang penggunaan dan efisiensi DSSC dapat tercapai. Oleh karena itu, pada Tabel 5 ditunjukkan bahwa waktu pengadukan 10 jam dimungkinkan dapat membentuk pori ideal, yang ditunjukkan dengan nilai efisiensi (η) sebesar 0,72 %.

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa polimer elektrolit berbasis membran PVDF dengan konsentrasi 18% dan waktu optimum pengadukan 10 jam menunjukkan potensi yang besar untuk menjadi solusi permasalahan stabilitas jangka panjang penggunaan dan efisiensi rangkaian DSSC karena dapat terbentuknya pori ideal, yang dibuktikan dengan meningkatnya nilai rapat arus hubungan singkat (Jsc) sebesar $2,2 \times 10^{-3}$, tegangan rangkaian terbuka (Voc) sebesar 326, dan nilai *fill factor* (FF) sebesar $3,25 \times 10^{-1}$, serta menunjukkan pola peningkatan nilai efisiensi sebesar 0,72 (%).

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih disampaikan sebesar-besarnya khususnya kepada tim riset merah putih laboratorium analitik kimia yang telah memfasilitasi, membantu menuntaskan pelaksanaan dan mempublikasikan penelitian ini dalam Prosiding Seminar Nasional Kimia Tahun 2021, yang kedua ucapan terimakasih disampaikan kepada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Surabaya yang juga telah memberikan bantuan dan dukungan dalam pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] T. M. W. J. Bandara, A. M. J. S. Weerasinghe, M. A. K. L. Dissanayake, G. K. R. Sanaderaa, M. Furlani, I. Albinsson, B. E. Mellander, "Characterization of poly (vybylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) nanofiber membrane based quasi solid electrolytes and their application in a dye sensitized solar cell", *Electrochimica Acta*, pp. 276-283, 2018.

- [2] M. Umer, R. Saleem-ur, H. Khalil, H. Ibelwaleed A., B. V. S. Reddy, "Recent advances in dye sensitized solar cells", *Advances in Material Science and Engineering*, vol. 1, pp. 1-12, 2014.
- [3] N. Roslan, M. E. Yaacob, M. A. M. Radzi, Y. Hashimoto, D. Jamaludin, G. Chen, "Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) greenhouse shading: New insights for solar radiation manipulation", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 92, pp.171-186, 2018.
- [4] D. Rong, C. Nathan L, O. Zi, C. C. Mun, "A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 109. Pp. 532-550, 2019.
- [5] N. Jamalullail, I. S. Mohamad, M. N. Norizan, N. A. Baharun, "Short review: natural pigments photosensitizer for dye-sensitized solar cell (DSSC)", *IEEE 15th Student Conference on Research and Development (SCORED)*, pp. 344-349, 2017.
- [6] F. Kabir, S. N Sakib, N. Matin, "Stability study of natural green dye based DSSC", *Optik*, pp. 1-15, 2018.
- [7] A. H. Ahliha, F. Nurosyid, A. Supriyanto, "The chemical bonds effect of *Amaranthus hybridus L.* and *Dracaena Angustifolia* on TiO₂ as photo-sensitizer for dye-sensitized solar Cells (DSSC) The Chemical Bonds Effect of *Amaranthus Hybridus L.* and *Dracaena Angustifolia* on TiO₂ as Photo-sensitizer", *AIP Conf. Proc.* 1868, 2018. 060001 (2017), pp. 1-6, 2018.
- [8] D. R. Adawiyah, T. Muhandri, "Pengaruh fortifikasi zat besi menggunakan fe-sulfat, fe-fumarat dan na fe edta terhadap kualitas sensori produk-produk olahan tepung terigu", *Indonesian Journal of Food Quality*, vol. 6, no. 2, pp. 54-62, 2019.
- [9] D. Indrasti, N. Andarwulan, E. H. Purnomo, N. U. R. Wulandari, "Stability of chlorophyll as natural colorant: A review for suji (*dracaena angustifolia* (medik.) roxb.) leaves' case.", *Curr. Res. Nutr. Food Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 609-625, 2018.
- [10] H. Sri, G. Gunawan, H. Abdul, "Pengaruh pasta zno dengan penambahan dish detergent dan pva pada kaca konduktif terhadap efisiensi dye sensitized solar cell dari ekstrak bunga rosela (*Hibiscus sabdariffa L.*)", *Journal of Scientific and Applied Chemistry*, vol. 16, no. 3, pp. 90-96, 2013.
- [11] S. Khushboo, S. Vinay, S. S. Sharma, "Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status", *Nanoscale Research Letters*, vol. 13, no. 381, pp. 1-42, 2018.
- [12] S. J. Lukas, D. Marius, A. Sonia, S. Michelle, B. Bennet, G. Timo, "Long-term stability improvement of non-toxic dye-sensitized solar cells via poly(ethylene oxide) gel electrolytes for future textile-based solar cells", *Polymers*, vol. 12, no. 12, pp. 3035, 2020.
- [13] R. Karuppannan, S. Anandan, J. Kadhasamy, "Polymer electrolytes in dye sensitized solar cells", *Material Focus*, vol. 4, no. 4, pp. 262-271, 2015.
- [14] M. Lide, M. Rodriguez, "Emerging nanotechnologies in rechargeable energy storage systems", *Elsevier Inc.*, ISBN 978-0-323-42977-1, 2017.
- [15] G. M. Abreha, Y. Purushotham, K. J. Siva, "Preparation and characterization of lithium ion conducting polymer electrolytes based on a blend of poly(vinylidene fluoride-cohexafluoropropylene) and poly(methyl methacrylate)", *Heliyon*, vol. 2, pp. 1-15, 2016.
- [16] W. Yixin, L. Yu, W. Yang, L. Qian, C. Qingguo, C. Minghua, "Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 64, pp. 62-68, 2022.
- [17] S. W. O. Dwi, K. Nita, "Pengaruh aditif kalsium klorida dalam non pelarut terhadap karakteristik dan kinerja membran polivinylidene fluoride", *Prosiding Seminar Nasional Kimia*, 2019.
- [18] A.L. Ahmad, N. Ideris, B.S. Ooi, S.C. Low, A. Ismail, "Influence of Polymer Concentration on PVDF Membrane Fabrication for Immunoassay Analysis", *Journal of Applied Science*, vol.14, pp.1299-1303, 2014.
- [19] N. R. D. Cahya, K. Nita, "Development and Characterization of Polysulfone/Polyvinylidene Fluoride Blend Membrane Induced by Delayed Liquid-Liquid Demixing", *International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology*, vol. 6, no.5, 2016. ISSN: 2088-5334.
- [20] K. Nita, K. Toeti, M. Monica, "The influence of casting solution composition and stirring conditions against mechanical strength and performance of polyvinylidene fluoride (pvdf)- polysulfone (psf) composite membrane on textile industrial wastewater treatment", *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, vol. 6, no. 1, pp. 271, 2015.
- [21] M. K. D. Ayu, K. Nita, "The Effect of casting solution and non solvent composition on the performance of polysulfone membranes against chromium (VI)", *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, vol. 7, no. 2, pp. 495, 2016.
- [22] A. D. Rara, I. Dwi, M. Y. Maulidah, "Pengaruh variasi waktu penguapan terhadap kinerja membran selulosa asetat pada proses ultrafiltrasi", *J. Berkala Saintek*, vol. 5, no. 1, pp. 7-10, 2017.
- [23] K. Nita, W. Asri, S. A. Budi, "Manufacture of PVDF-kitosan composite membrane and its utilization in batik industrial wastewater treatment.", *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, vol. 6, no. 2, pp. 495, 2015.

- [24] K. Nita, S. Pirim, S. Muslim, N. Purwidiani, "Synergistic ability of psf and pvdf to develop high-performance psf/pvdf coated membrane for water treatment", *Rasayan J. Chem.*, vol.11, no.1, pp. 260-279, 2018, ISSN: 0974-1496.
- [25] K. Nita, K. Toeti, M. Supari, "The development of a new polymer membrane: PSf/PVDF blended membrane", *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, vol. 7, no. 4, pp. 69-77, 2016.
- [26] K. Nita, S. Pirim, S. Muslim, "Polysulfone/polyvinylidene fluoride composite membrane: effect of coating dope composition on membrane characteristics and performance", *Rasayan J. Chem.*, vol.11, no.3, pp. 1034-1041, 2018, ISSN: 0974-1496.
- [27] M. Moshfeghian, H. Azimi, M. Mahkam, M. R. Kalae, S. Mazinan, and H. Mosafer, "Effect of solution properties on electrospinning of polymer nanofibers: a study on fabrication of pvdf nanofibers by electrospinning in dmac and (dmac/acetone) solvents", *J. Adv. Appl. NanoBio Tech.*, vol. 2, no. 2, pp. 53-58, 2021.
- [28] S. Pirim, K. Nita, S. M. Monica, N. R. D. Cahya, "The effect of stirring time and cast thickness on morphology, permeability, and thermal stability of polysulfone/polyvinylidene fluoride blended membranes", *Atlantis Highlights in Engineering (AHE)*, vol. 1, pp. 173-178, 2018.
- [29] A. Mohmoud A. M., M. A. Bakar, K. A. Amir H., L. Norasikin A., N. E. Safie, M. Z. Razali, M. Ismail, S. Kamaruzzaman, "Natural dye extracted from pandanus amaryllifolius leaves as sensitizer in fabrication of dye-sensitized solar cells", *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 12, pp. 747-761, 2017.
- [30] K. Nygren, "Solar cells based on synthesized nanocrystalline ZnO thin films sensitized by chlorophyll a and photopigments isolated from spinach", Thesi Master's Thesis. Linköping University. Swedia, 2010.
- [31] A. Ahmed M, M. Hemdan S. H, Y. Moataz M. K, H. G. M. Abdel, H. Ahmed S, K. Ahmed S. G, "Dye-sensitized solar cells (DSSC) based on extracted natural dyes," *J. Nanomater.*, 2019, 1867271.
- [32] E. Paula, D. J. David, G. Michael, W. Michael, C. Franco M, C. M. Fernanda, "A Cockspur For The Dss Cells: Erythrina Crista-Galli Sensitizers," *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, no.176, pp.91-98, 2017.
- [33] M. Rossi, "Chlorophylls and xanthophylls of crop plants as dyes for dye-sensitized solar cells (DSSC)", *J. Plant Sci. Phytopathol.*, vol. 1, no. 2, pp. 087-094, 2017.
- [34] A. H. Ahliha, F. Nurosyid, A. Supriyanto, T. Kusumaningsih, "Optical properties of anthocyanindyes on TiO₂ as photosensitizers for application of dye-sensitized solar cell (DSSC)", *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2018.
- [35] I. Imelda, dan P. R. Aulia, "Optimalisasi struktur π -konjugasi pada zat warna organik tipe D- π -A", *Journal of Research and Education Chemistry (JREC)*, vol. 2, no. 2, 2020.
- [36] L. Jung-Kun, Y. Mengjin, "Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells", *Material Science and Engineering*, vol. 176, no. 15, pp. 1142-1160, 2011.
- [37] D. R. Adawiyah and T. Muhandri, "Pengaruh Fortifikasi Zat Besi Menggunakan Fe-Sulfat, Fe-Fumarat dan Na Fe EDTA Terhadap Kualitas Sensori Produk-Produk Olahan Tepung Terigu", vol. 6, no. 2, pp. 54-62, 2019.
- [38] D. Ganta, J. Jara, and R. Villanueva, "Dye-sensitized solar cells using Aloe Vera and Cladode of Cactus extracts as natural sensitizers", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 679, pp. 97-101, 2017.
- [39] D. Sinha, D. De, and A. Ayaz, "Photo sensitizing and electrochemical performance analysis of mixed natural dye and nanostructured ZnO based DSSC", *Sadhana - Acad. Proc. Eng. Sci.* vol. 45, pp. 175, 2020.
- [40] K. Nita, S. Pirim, S. A. Budi, W. S. Chandra, and M. Supari, "The development of pvdf/pei blended membrane: effect of stirring time on membrane characteristics and performance", *Rasayan J. Chem.* Vol. 12, no. 2, pp. 975-986, 2019.
- [41] K. Sulaiman, "4 - Optimization of electrical, electronic and optical properties of organic electronic structures", *Polymers in Organic Electronics*, pp. 185-202, 2020.
- [42] E. Serpil, O. Yasemin, A. Gulsin, "Chapter 4 - Metallic Engineered Nanomaterial for Industrial Use", *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, pp. 67-63, 2018.
- [43] A. Suprasetyo, dan S. Pirim, "Pembuatan elektroda pasta karbon termodifikasi zeolit untuk analisis fenol secara cyclic stripping voltammetry", *UNESA J. Chem.*, vol. 5, no. 3, pp. 86-93, 2016.
- [44] M. Magdalena M. Y, P. Redi K, S. Hadi I, "Penentuan celah energi optik ekstrak daun alpukat (persea americana mill) asal desa oinlasi menggunakan metode tauc plot", *Jurnal Fisika dan Aplikasinya*, vol. 3, no. 2, 2018.
- [45] S. Khushboo, S. Vinay, S. S. Sharma, "Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status", *Nanoscale Research Letters*, vol 13, pp. 381, 2018.

Pengaruh Variasi Komposisi Polimer PVDF Nanofiber Sebagai Aplikasi Penjebak Elektrolit Pada Efisiensi Listrik dari *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC)

The Effect of Variations in Composition of PVDF Nanofiber Polymers as Electrolyte Trapping Applications on the Electrical Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells (DSSC)

Qurrota A'yun, Nita Kusumawati*

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang Wiyata No.62, Kota Surabaya, Indonesia

*corresponding author: nitakusumawati@unesa.ac.id

Abstrak. Stabilitas menjadi tantangan utama dalam pengembangan energi listrik berbahan utama cahaya matahari yaitu dye sensitized solar cell (DSSC). DSSC terusun dari photoelektroda, dye, elektrolit dan counter electrode yang bekerja dengan prinsip fotoelektrokimiadimana dye bekerja sebagai agen penyerap cahaya dan semikonduktor sebagai tempat separasi muatan. Dye dan elektrolit merupakan komponen utama penentu stabilitas DSSC dengan permasalahan berupa penguapan cairan, kebocoran pada elektrolit cair dan desorpsi pewarna. Dalam mengatasi permasalahan tersebut, elektrolit polimer dari PVDF nanofiber menjadi solusi dari permasalahan dengan cara meningkatkan mobilitas ion I^-/I_3^- . Kepadatan polimer berpengaruh pada konduktivitas ionik yang berdampak pada aliran elektron nantinya. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan pembuatan elektrolit polimer nanofiber dengan variasi konsentrasi PVDF yaitu 16%, 18% dan 20%. Dalam mengetahui serapan panjang gelombang pewarna dikarakterisasi menggunakan instrumen UV-Visible didapatkan klorofil-a pada 464 nm dan klorofi-b pada 664,5 nm dari daun suji pH-2. Karakterisasi elektrokimia dari pewarna dikarakterisasi menggunakan voltametri siklik dihasilkan HOMO -4,31591 eV; LUMO -3,1715 eV pada pH-2. Sementara itu, celah pita energi dihasilkan nilai band-gap 1,813 eV dengan metode touch plot. Pada pengukuran efisiensi dari rangkaian dilakukan pengukuran tegangan dan arus menggunakan multimeter sehingga dihasilkan harga V_{oc} 436 mV; I_{sc} 10^{-2} mA; efisiensi 1,33% dari variasi terbaik pada konsentrasi polimer PVDF 18%.

Kata-kata kunci: Stabilitas, DSSC, klorofil, polimerelektrolit, PVDF nanofiber

Abstract. Stability is the main challenge in the development of electrical energy made from sunlight, namely dye sensitized solar cells (DSSC). DSSC is composed of photoelectrodes, dyes, electrolytes and counter electrodes that work on the principle of photoelectrochemistry, where dye acts as a light-absorbing agent and a semiconductor as a charge separation site. Dye and electrolyte are the main components determining the stability of DSSC with problems such as liquid evaporation, leakage of liquid electrolyte and dye desorption. In overcoming these problems, polymer electrolytes from PVDF nanofibers are the solution to the problem by increasing the mobility of I^-/I_3^- ions. The density of the polymer affects the ionic conductivity which has an impact on the electron flow later. Therefore, in this study, nanofiber polymer electrolytes were made with variations in PVDF concentrations, namely 16%, 18% and 20%. In knowing the wavelength absorption of the dye characterized by using UV-Visible instruments, it was found that chlorophyll-a at 464 nm and chlorophyll-b at 664.5 nm from suji leaf pH-2. The electrochemical characterization of the dye was characterized using cyclic voltammetry to produce HOMO -4.1842 eV; LUMO -3.5591 eV at pH-2. Meanwhile, the band gap of energy resulted in a band-gap value of 1.813 eV using the touch plot method. In measuring the efficiency of the circuit, voltage and current measurements were carried out using a multimeter so that the value of V_{oc} 436 mV was produced; I_{sc} 10^{-2} mA; 1.33% efficiency from the best variation at 18% PVDF polymer concentration.

Keywords: Stability, DSSC, chlorophyll, polymer electrolyte, PVDF nanofiber

1. Pendahuluan

Kebutuhan energi terus mengalami peningkatan dengan banyaknya pertumbuhan penduduk dunia, perubahan era digital di berbagai bidang, dan kemajuan serta perkembangan dalam bidang teknologi dan industri [1]. Peningkatan tersebut diperkuat dengan besarnya rasio elektrifikasi sebesar 99,20% pada tahun 2020 yang berbanding terbalik dengan menipisnya ketersediaan energi fosil [2]. Penipisan sumber utama pembentuk energi berupa minyak bumi tersebut perlu dilakukan pencarian sumber energi yang menjadikan cahaya matahari sebagai sumber utama. Matahari menjadi alternatif utama pengganti energi fosil dengan kemampuannya yang mampu merubah energi yang dipancarkannya menjadi listrik dengan besarnya cahaya yang dipancarkan mencapai 120.000 TW ke bumi [3]. *DyeSensitized Solar Cell* (DSSC) merupakan salah satu alternatif penghasil listrik dengan memanfaatkan cahaya matahari sebagai komponen utama dalam merubahnya menjadi energi listrik melalui sensitisasi semikonduktor celah pita lebar [4]. Komponen utama konversi energi matahari menjadi listrik pada DSSC tersebut menjadikannya perhatian khusus bagi para peneliti dikarenakan banyaknya kelebihan berupa transformasi energi yang baik meskipun dalam keadaan pencahayaan matahari yang kurang dikarenakan adanya sistem penyimpanan energi matahari sehingga terdapat cadangan, biaya produksi rendah dan ramah lingkungan [5-7].

DSSC pertama kali dilaporkan oleh O'Regan dan Gratzel pada tahun 1991 yang menarik banyak perhatian karena langkah fabrikasinya yang mudah, efisien, murah dan konversi energi yang tinggi [8-9]. DSSC tersusun dari dua buah kaca konduktif yang tersusun dari tiga komponen utama yaitu semikonduktor TiO_2 yang peka akan pewarna, elektroda Pt-counter dan elektrolit [10-11]. Pewarna dan elektrolit merupakan dua komponen yang memainkan peranan utama dalam penentu kinerja DSSC.

Pada saat ini, pewarna yang banyak digunakan yaitu pewarna sintesis dengan stabilitasnya yang tinggi dan peningkatan harga arus yang berpengaruh pada kinerja DSSC seperti ruthenium. Akan tetapi ruthenium juga memiliki kelemahan seperti harganya yang mahal dan menyebabkan polusi karena kandungan logam beratnya [12]. Dalam mengatasi permasalahan tersebut pada penelitian ini digunakan pewarna alami yang memiliki biaya relatif murah, ramah lingkungan, biodegradable dan sangat berlimpah serta aman terhadap lingkungan [13]. Pewarna alami yang digunakan dari pigmen klorofil daun pandan suji. Pandan suji (*Dracaena angustifolia (Medix.) Roxb.*) merupakan tanaman yang memiliki kandungan klorofil tinggi [14-17]. Daun suji termasuk dalam suku Liliaceae dengan bentuk daunnya tunggal, memanjang, dan menyempit dengan panjangnya sekitar 17 dan lebar 2,5 cm [16][18]. Pigmen klorofil sangat baik digunakan sebagai pewarna *dye sensitized solar cell* (DSSC) dengan peran utamanya sebagai unit penangkap cahaya matahari pada proses fotosintesis sehingga adanya cahaya dan radiasi panas yang menjadi penyumbang utama pada transfer elektron pada DSSC akan meningkatkan reaktivitas dari klorofil [19-20].

Klorofil mudah mengalami degradasi sehingga menyebabkannya mudah berubah menjadi turunannya dan perubahan atau penghilangan dari warna hijaunya. Degradasi klorofil dapat memicu penurunan kemampuan transfer elektron pigmen klorofil dari cahaya matahari [21]. Terdapat beberapa hal yang mampu mempengaruhi degradasi dari klorofil baik secara reaksi enzimatik dan non-enzimatik diantaranya yaitu kondisi lingkungan, adanya tindakan simultan dari enzim, asam lemah, oksigen, cahaya, panas dan pengaruh pH [22].

Klorofil terbagi menjadi dua yaitu klorofil-a dan klorofil b. Klorofil-a memiliki kemampuan dalam menyerap sinar ultraviolet, sinar tampak dan sinar inframerah dekat. Berdasarkan pengaruh pH, keadaan asam mampu merubah geometri dari klorofil-a dengan meningkatnya ikatan hidrogen sehingga cincin klorofil-a terdeformasi dan menyebabkan pergeseran merah spektral, membentuk tipe agregat dalam larutan etanol terhidrasi asam [23-24]. Sementara itu, klorofil-b bertanggung jawab sebagai katalis degradasi dan menjaga kestabilan fotosistem [25].

Selain itu, pewarna yang digunakan dalam DSSC memiliki beberapa karakteristik khusus diantaranya adanya kandungan gugus karboksil (-CO) atau hidroksil (-OH), termasuk dalam pigmen yang memiliki panjang gelombang range sinar tampak yaitu 400-800 nm, stabilitas baik dalam menyerap foton, memiliki energi HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) yang lebih rendah dibandingkan larutan elektrolit dan energi LUMO (*Lowest Occupied Molecular Orbital*) yang cukup tinggi jika dibandingkan dengan pita konduksi semikonduktor [26-28].

Penentu kedua dari kinerja DSSC yaitu elektrolit. Banyak permasalahan DSSC yang merujuk pada kebocoran elektrolit sehingga berpengaruh besar terhadap stabilitasnya. Stabilitas tersebut yang menjadi tantangan utama dalam komersialisasi DSSC dengan adanya permasalahan berupa kebocoran elektrolit, desorpsi pewarna dan penguapan cairan maka permasalahan tersebut harus diatasi. Elektrolit polimer menjadi salah satu solusi dalam mengatasi permasalahan tersebut dengan keuntungannya berupa konduktivitas ionik yang tinggi, bebas pelarut dan fleksibel [29]. Elektrolit polimer tersebut dibuat dengan merangkap elektrolit pada membran serat nano polimer PVDF sehingga mampu mengurangi penguapan dan kebocoran dari elektrolitnya [30]. Pemilihan PVDF sebagai polimer perangkap elektrolit pada penelitian ini dikarenakan PVDF memiliki ketahanan termal tinggi, ketahanan kimia yang baik dan memiliki struktur simetri sehingga memiliki kelebihan transfer massa yang rendah dengan kecenderungan terjadinya *fouling* lebih rendah [31-34]. Selain itu, pemilihan bentuk nanofiber dikarenakan polimer nanofiber memiliki kemampuan sebagai distilasi membran, pertukaran ion dalam baterai lithium dan penukar ion sesuai fungsinya dalam DSSC [35-37].

Berdasarkan latar belakang diatas, pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan polimer nanofiber PVDF dengan variasi komposisi PVDF 16%, 18% dan 20% yang dilarutkan dalam variasi pelarut DMAc:aseton sebesar 3:2 dengan lama pengadukan 12 jam pada suhu 65°C dengan kecepatan pengadukan 270 rpm sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Moshfeghian, dkk (2021) [38-39]. Perbedaan terhadap variasi komposisi tersebut akan diukur pengaruhnya terhadap kinerja dari DSSC berupa besarnya nilai Voc, J_{sc} dan efisiensinya.

2. Bahan dan Metode

2.1. Bahan

Bahan yang digunakan antara lain daun pandan suji, etanol p.a. for analysis Emsure, etilen karbonat (EC) anhydrous 99%; propilen karbonat (PC) anhydrous 99,7%; Iodin; KI for analysis Emsure; TiO₂; HNO₃ 0,1 M; polyethylene glycol 1000 for synthesis; Tween 80 from PT. Brataco Chemika; Poly(vinylidene fluoride) powder average Mw 534,000 by GPC; N,N-Dimethylacetamide for synthesis ≥ 99%, aseton for analysis Emsure; kaca FTO.

2.2. Alat

Alat yang dibutuhkan yaitu peralatan gelas (gelas kimia IWAKI Pyrex, Gelas ukur IWAKI Pyrex, kaca arloji, pipet tetes, spatula), neraca analitik OHAUS PAJ1003, magnetic stirrer NESCO LAB MS-H280-Pro, pH meter, instrumen UV-Visible Shimadzu 1800, dan Voltmetri 797VAComputrace, Electrospinning *Nachriebe 601*.

2.3. Pembuatan Dyes Sensitized Solar Cell

Pembuatan pewarna alami sebagai aplikasi *dye* pada DSSC dilakukan melalui metode maserasi dan evaporasi. Maserasi dilakukan dengan merendam material pewarna alami dalam pelarut selama 24 jam dengan perbandingan 1:6. Tahapan utama yang dilakukan yaitu daun suji dibersihkan dengan air mengalir kemudian dikeringkan dan dipotong kecil-kecil. Langkah selanjutnya yaitu menimbang daun suji 30 g dan direndam dalam pelarut etanol p.a. sebanyak 150 mL selama 24 jam yang sebelumnya telah ditambahkan HCl 0,1 N dan NaOH 0,1 N sehingga didapatkan pH 2; 7; 12. Hasil maserasi selanjutnya dilakukan proses evaporasi dengan tujuan untuk menguapkan pelarut sehingga mampu meningkatkan konsentrasi dari pigmen yang didapatkan dari pewarna dan interaksi antara TiO₂ dengan pigmen pewarna dapat berjalan lebih maksimal [40]. Evaporasi dilakukan selama 20 menit dengan setengah

perjalanan dari evaporasi sampai dihasilkan ekstrak kental. Hal tersebut dikarenakan, hasil evaporasi dengan tingkat viskositas yang tinggi dapat mengurangi laju transfer yang terjadi antara TiO_2 dengan pigmen pewarna sehingga sulit diterapkan sebagai *dye* DSSC [41].

2.4. *Pembuatan Larutan Elektrolit*

Larutan elektrolit dibuat menggunakan bahan-bahan iodin (I_2), kalium iodida (KI), etilen karbonat (EC) dan propilen karbonat (PC). Langkah pertama yang dilakukan yaitu penimbangan bahan-bahan dengan I_2 9,2 mg; KI 0,06 g; EC 0,4 g dan PC 0,4 g. Tahapan selanjutnya yaitu homogenisasi semua bahan menggunakan hotplate dengan kecepatan 100 rpm selama 30 menit.

2.5. *Pembuatan Pasta TiO_2*

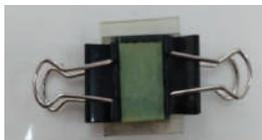
Pasta TiO_2 dibuat dengan bahan-bahan berupa serbuk titanium (V) oksida (TiO_2); larutan HNO_3 0,1 M; polietilen glikol 1000 (PEG-1000); dan tween 80. Tahapan utama yang dilakukan yaitu menimbang TiO_2 0,2 g dan PEG-1000 0,08 g. Tahapan selanjutnya dengan menambahkan 0,4 mL larutan HNO_3 0,1 M pada serbuk TiO_2 dan diaduk menggunakan spatula sampai homogen. Selanjutnya ditambahkan PEG-1000, tween 80 0,05 mL dan dilakukan proses homogenisasi dengan menggunakan *hotplate* kecepatan 100 rpm selama 30 menit.

2.6. *Pembuatan Membran PVDF Nanofiber*

Membran PVDF nanofiber dibuat menggunakan metode elektrospinning. Pada penelitian dilakukan pembuatan larutan membran PVDF dengan variasi komposisi 16%, 18% dan 20% menggunakan pelarut dimetil asetat (DMAc) dan aseton dengan perbandingan 3:2. Tahapan pertama yang dilakukan yaitu menimbang bahan PVDF sebanyak 1,6 g; 1,8 g; 2,0 g, DMAc 6 g dan aseton 4 g. Selanjutnya dilakukan pembuatan larutan membran dengan menambahkan secara bertahap DMAc dan aseton pada PVDF yang dilakukan pengadukan menggunakan hotplate suhu 65°C kecepatan 270 rpm selama 12 jam [38]. Tahapan yang terakhir yaitu elektrospinning pada larutan membran dengan menambahkan 5 mL larutan membran pada suntikan dan dijalankan dengan alat elektrospinning selama 5 jam dengan voltage sebesar 15 kV; jarak 15 cm dan laju alir 1 mL/h [38].

2.7. *Penyusunan Rangkain DSSC*

DSSC tersusun dari tiga komponen utama yaitu FTO anoda, FTO katoda dan elektrolit. FTO anoda dibuat dengan melapisi kaca menggunakan pasta TiO_2 . Cara yang dilakukan yaitu membatasi kaca FTO kanan, kiri dan atas menggunakan selotip sebesar 0,5 cm sehingga dihasilkan luas permukaan sebesar 3 cm^2 dengan ketebalan 0,2 mm selanjutnyaditambahkan pasta TiO_2 dengan metode Dr. Blade dan disintering pada suhu 450°C selama 60 menit. Kaca FTO tersebut selanjutnya direndam dalam pewarna hasil evaporasi selama 24 jam. FTO katoda dibuat dengan menambahkan lapisan grafit pada kaca dengan cara melapiskan karbon dari hasil pembakaran lilin pada atas kaca yang selanjutnya diratakan sesuai dengan ukuran luas permukaan kaca FTO anoda. Pada penelitian ini digunakan polimer elektrolit dengan merendam membran PVDF nanofiber 3 cm^2 dalam larutan elektrolit 1 mL selama 60 menit [42]. Penyusunannya dengan menambahkan polimer elektrolit pada kaca FTO katoda yang telah dilapisi dengan karbon kemudian ditumpuk dengan kaca FTO anoda dan ditambahkan klip pada bagian atas dan bawah.



Gambar 1. Penyusunan Rangkain

2.8. Analisis UV-Visible

Pengukuran Panjang gelombang dari daun pandan suji dilakukan menggunakan instrumen UV-Vis. Pengukuran panjang gelombang dilakukan menggunakan panjang gelombang 400-800 nm sesuai dengan range cahaya tampak yang dibutuhkan sebagai *dye* DSSC [43].

2.9. Analisis Voltametri

Analisis voltametri dilakukan untuk mengetahui elektrokimia dan celah pita energi dari pewarna dimana akan dihasilkan harga homo, lumo dan band-gap. Pengukuran dilakukan dengan menambahkan pewarna dan KCl perbandingan 4:1. Pada pengukuran ini digunakan elektroda kerja Ag/AgCl dan elektrolit pendukung berupa KCl 3M. Pengukuran dilakukan dengan rentang potensial -1,6 V-1,6 V; waktu deposisi 20 sekon dan laju pindai 0,5 V/det [44][45].

2.10. Pengukuran Rangkaian

Pengukuran dilakukan menggunakan instrumen multimeter dengan mengukur tegangan (V) dan arus (I) dengan penyinaran dibawah matahari dengan intensitas 100 mW/cm². Dari pengukuran tersebut akan dihasilkan harga tegangan terbuka (V_{oc}), arus hubung singkat (J_{sc}), faktor pengisian (FF) dan efisiensi (η) [46].

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

3.1. Pembuatan Elektrolit Polimer (Membran Nanofiber PVDF)

Membran polimer telah banyak dimanfaatkan sebagai aplikasi pemisahan karena efisiensi yang tinggi dan hanya membutuhkan konsumsi energi yang rendah [47]. Selain itu, struktur pori yang merupakan faktor penting dalam proses pembuatan membran menjadikannya dapat dimanfaatkan sebagai penjebak elektrolit dari permasalahan kebocoran elektrolit pada DSSC karena salah satu fungsi membran yaitu penukar ion dalam bahan bakar elektrolit polimer sel [48][49]. Selain itu, komponen penyusun membran harus memiliki stabilitas termal, ketahanan kimia terhadap asam dan basa yang baik, kekuatan mekanik yang baikserta memiliki potensial terjadi *fouling* pada permukaan yang rendah dimana hal tersebut dapat diperoleh dari membran asimetris [50].

PVDF (Polyvinylidene Fluoride) merupakan salah satu komponen penyusun membran asimetris yang banyak dimanfaatkan sebagai mikrofiltrasi (MF), ultrafiltrasi (UF) dan pervaporasi (PV) [51]. Ukuran dan diameter dari membran mempengaruhi kinerja mekanik dan fleksibilitas dalam fungsionalitas permukaan, dimana hal tersebut semakin kecil ukuran dan diameter suatu material maka luas permukaan menjadi semakin besar sehingga kinerja mekanik serta fleksibilitas menjadi semakin baik berupa nanomaterial seperti membran berbasis nanofiber. Membran nanofiber merupakan struktur yang berbentuk serat berongga, cangkang inti dan pipa berpori yang dihasilkan dari polimer melalui beberapa cara yaitu *drawing, self-assembly, template synthesis and electrospinning* [52].

Pembuatan nanofiber PVDF ditinjau dari beberapa aspek yaitu konsentrasi larutan polimer dan pelarut. Pada penelitian ini, membran nanofiber disintesis menggunakan pelarut DMAc dan aseton. Dalam mengetahui pelarut yang sesuai dengan material dapat ditinjau dari perbedaan parameter kelarutan yang kecil antara polimer dan pelarutnya dimana hal tersebut dapat ditinjau dari *hansen solubility parameter*.

Tabel 1. Hansen Solubility Parameter

No.	Material	$\rho\delta_a$ (MPa ²)	δ_p (MPa ²)	δ_h (MPa ²)	δ_t (MPa ²)
1	PVDF	16,0	14,3	23,9	32,1
2	DMAc	16,8	11,5	10,2	22,7
3	Aseton	13,0	9,8	11,0	19,7
4	Air	12,2	22,8	40,4	48,0

Dari tabel diatas, dapat diketahui bahwa antara PVDF dan DMAc memiliki perbedaan parameter kelarutanyang dekat yaitu sebesar 9,4 Mpa^{1/2}. Penambahan aseton dengan titik didih

rendah dilakukan dengan tujuan untuk mempercepat penguapan pelarut sehingga serat berongga bisa terbentuk lebih sempurna tanpa manik-manik dan cacat serat [53][54]. Selain pelarut, konsentrasi larutan polimer juga menentukan terbentuknya serat nanofiber yang lebih sempurna dimana konsentrasi rendah dapat menyebabkan rantai molekul terpisah dan serat tidak terbentuk dengan sempurna hanya berupa tetesan-tetesan seperti manik-manik. Sementara itu, konsentrasi polimer yang terlalu tinggi beresiko pada terhambatnya aliran larutan polimer karena menggumpal pada ujung kapiler sehingga serat yang terbentuk menurun drastis [38].

Pada penelitian ini, pembuatan membran nanofiber sebagai aplikasi penjerap elektrolit mengacu pada penelitian Moshfegian, dkk (2021) yang menganalisis pengaruh komposisi pelarut dan persen komposisi material polimer pada terbentuknya serat nanofiber yaitu 18% dengan pelarut DMAc; 16% pelarut DMAc:aseton (6:4); 18% pelarut DMAc:aseton (6:4); 20% pelarut DMAc:aseton (6:4). Dari hasil analisis SEM menunjukkan bahwa serat dengan komposisi 18% pelarut DMAc menghasilkan manik-manik dan serat cacat dibandingkan komposisi 18% pelarut DMAc:aseton terbentuk serat nanofiber yang sempurna. Sementara itu, pada komposisi 16% pelarut DMAc:aseton masih terdapat manik-manik dan serat cacat yang langka dan komposisi 20% pelarut DMAc:aseton terbentuk konglutinasi yang terjadi karena larutan polimer yang terlalu kental sehingga aliran elektron terhalang pada ujung kapiler [38]. Dari hasil penelitian tersebut, akan diteliti lebih lanjut terkait pengaruh serat nanofiber yang terbentuk terhadap aliran transfer elektron pada DSSC.

3.2. Analisa Serapan Panjang Gelombang Pewarna

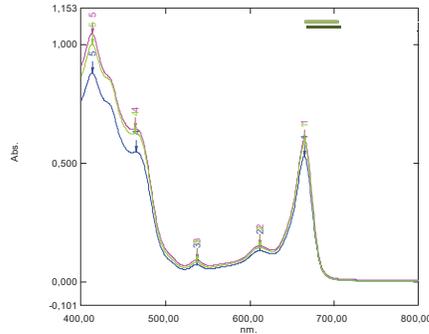
Pewarna (*dye*) yang digunakan sebagai aplikasi pada rangkaian DSSC disyaratkan memiliki daerah serapan panjang gelombang pada *range* cahaya tampak yaitu 400-800 nm [55]. Pada penelitian ini pewarna yang digunakan yaitu daun pandan suji hasil ekstraksi menggunakan pelarut etanol dikarakterisasi menggunakan UV-Visible dengan tujuan untuk mengetahui daerah serapan panjang gelombang dari pigmen pewarna. Daun pandan suji (*Pleomele Angutifolia*) memiliki kandungan pigmen klorofil yang tinggi tersusun dari klorofil-a ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) berwarna hijau tua dan klorofil-b ($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$) berwarna hijau muda [56].

Klorofil merupakan salah satu jenis pewarna yang berpotensi sebagai *dye* dari DSSC dengan kemampuannya yang tinggi pada proses fotosintesis tumbuhan melalui penyerapan dan perubahan energi cahaya matahari menjadi kimia. Hal tersebut sejalan dengan prinsip kerja dari DSSC yaitu penyerapan foton dari sinar matahari atau lampu dan mengubahnya menjadi energi listrik [57]. Pigmen klorofil pada daun pandan suji memiliki struktur yang kompleks dimana salah satu struktur utama yang sangat berpengaruh pada proses fotosintesis yaitu porfirin. Struktur porfirin dalam pigmen klorofil terikat kuat ditengah dengan satu atom Mg dan satu rantai hidrokarbon panjang tergabung melalui gugus asam karboksilat. Namun, struktur porfirin tersebut sangat rentan terhadap tingkat keasaman, ditunjukkan dengan pengaruh peningkatan nilai pH terhadap meningkatnya proses deprotonasi sehingga berdampak pada penurunan jumlah elektron yang sangat berpengaruh pada aliran elektron yang nantinya terjadi pada mekanisme kerja dari DSSC [58].

Tabel 2. Parameter UV-Vis Pigmen Klorofil Daun Pandan Suji

Pewarna	Ph	Pigmen Klorofil			
		Klorofil-a		Klorofil-b	
		λ (nm)	Absorbansi	λ (nm)	Absorbansi
Daun Pandan Suji	2	464,5	0,645	664,5	0,594
	7	465,0	0,548	664,5	0,527
	12	464,5	0,627	664,5	0,579

Dari tabel diatas, dapat diketahui bahwa tingkat keasamaan tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap pergeseran serapan panjang gelombang. Ketidaksignifikan pengaruh tingkat keasamaan terhadap pergeseran panjang gelombang terlihat pada hasil penggabungan grafik pengukuran ketiga variasi pH.



Gambar 2. Grafik Pengaruh Variasi pH Serapan Panjang Gelombang Klorofil

Namun, tingkat keasamaan tersebut berpengaruh terhadap harga absorbansi dimana peningkatan nilai absorbansi mengindikasikan bahwa kemampuan penyerapan pigmen klorofil lebih optimum pada tingkat keasamaan tersebut. Hal tersebut menunjukkan bahwa pigmen klorofil dari daun pandan suji optimum terabsorpsi pada pH asam ditunjukkan dengan harga absorbansi klorofil-a dan klorofil-b pada pH-2 lebih besar dibandingkan pH netral (pH-7) dan pH basa (pH-12). Hasil tersebut diperkuat dengan teori yang mengatakan bahwa pada kondisi asam proses deprotonasi menjadi lebih kecil yang berbanding terbalik dengan harga koefisien difusi elektron sehingga proses kinetik transfer muatan yang berlangsung pada sistem DSSC menjadi lebih cepat dan energi listrik yang dihasilkan menjadi lebih besar [58][59].

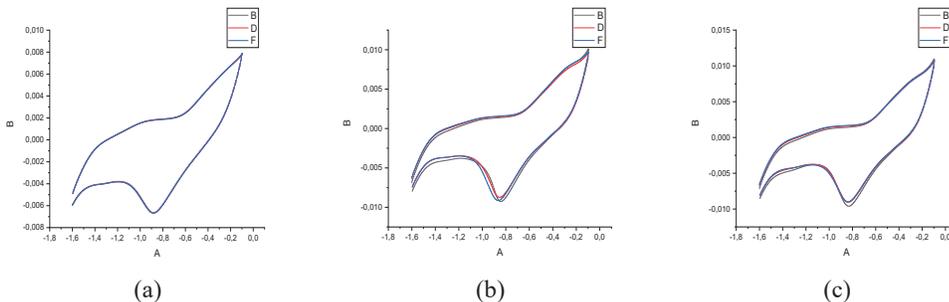
3.3. Analisa Elektrokimia Pewarna

Analisa elektrokimia pewarna sebagai basis *dye* pada sistem kerja DSSC merupakan salah satu hal penting yang harus diperhatikan. Analisa elektrokimia tersebut dapat ditinjau dari harga energi HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan LUMO (*Lowest Occupied Molecular Orbital*) yang dikarakterisasi menggunakan instrumen voltametri siklik. Dalam sistem kerja DSSC, elektrokimia berperan pada tahapan regenerasi pewarna [60]. Pewarna basis *dye* pada sistem DSSC disyaratkan memiliki harga HOMO yang rendah dari pita konduksi TiO₂. Sementara itu, harga LUMO harus lebih besar dibandingkan konduksi semikonduktor pita TiO₂ sebesar -3,2 eV [61]. Perhitungan HOMO dan LUMO didapatkan dari persamaan:

$$E_{HOMO} = -(E_{ox} + 4,4)$$

$$E_{LUMO} = -(E_{red} + 4,4) \dots \dots \dots (1)[62]$$

Pada penelitian ini, dilakukan karakterisasi elektrokimia pigmen klorofil dari daun pandan suji dengan variasi pH 2; pH 7; dan pH 12 dihasilkan voltamogram sebagai berikut:



Gambar 3. Voltamogram Pigmen Klorofil Variasi pH (a) pH 2 (b) pH 7 (c) pH 12

Dari gambar voltamogram diatas, didapatkan harga E_{oks} dari puncak Ipa dan harga E_{red} dari puncak Ipc. Dari harga tersebut dimasukkan dalam persamaan perhitungan sehingga dihasilkan harga HOMO dan LUMO dari berbagai variasi pH sebagai berikut:

Tabel 3. Parameter UV-Vis Pigmen Klorofil Daun Pandan Suji

Pewarna	pH	Analisa Elektrokimia			
		$E_{oks}(eV)$	HOMO (eV)	$E_{red}(eV)$	LUMO (eV)
Daun Pandan Suji	2	-0,0809	-4,31591	-1,2285	-3,1701
	7	-0,1033	-4,2967	-1,2799	-3,1201
	12	-0,0948	-4,3052	-1,2541	-3,1459

Dari tabel diatas, dapat diketahui bahwa tingkat keasaman berdampak pada harga elektrokimia dimana perbedaan antara pita konduksi TiO_2 sebesar -3,2 eV terhadap harga LUMO yang semakin lebar mengindikasikan bahwa transfer elektron yang terjadi nantinya akan lebih lambat. Hal tersebut terjadi karena pH basa cenderung lebih mudah mengalami deprotonasi klorofil sehingga frekuensi gugus -OH menjadi semakin lebar karena adanya pelepasan proton H^+ dari molekul pewarna [63].

3.4. Analisa Celah Pita Energi Pewarna

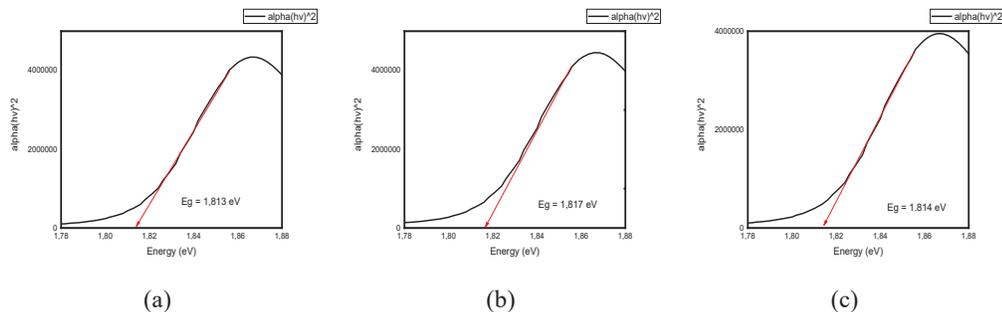
Analisa celah pita energi pada pewarna DSSC merupakan salah satu hal penting yang harus diperhatikan. Celah pita energi (*band-gap*) sangat berperan penting dalam mengetahui kinerja dari DSSC melalui harga eksitasi elektron antara pigmen pewarna terhadap TiO_2 [64]. Perhitungan *band-gap* tersebut didapatkan dari metode *touch plot* dengan menggunakan nilai transmitansi yang dihasilkan dari pengukuran spektrofotometer UV-Vis sehingga dihasilkan grafik linear antara $h\nu$ dan $(h\nu\alpha)^{1/2}$. Persamaan perhitungan yang digunakan yaitu:

$$(h\nu\alpha)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots (2) [65]$$

Dimana:

- h = konstanta planck
- v = c/λ
- E_g = celah pita energi (*band-gap*)
- A = konstanta proporsional

Pada penelitian ini, dilakukan perhitungan *band-gap* pigmen klorofil dari daun pandan suji dengan variasi pH 2; pH 7; dan pH 12 dihasilkan grafik linear antara $h\nu$ dan $(h\nu\alpha)^{1/2}$ sebagai berikut:



Gambar 3. Grafik Linear Touch Plot Pigmen Klorofil Variasi pH (a) pH 2 (b) pH 7 (c) pH 12

Dari gambar grafik linear diatas, didapatkan harga *band-gap* dari berbagai variasi pH sebagai berikut:

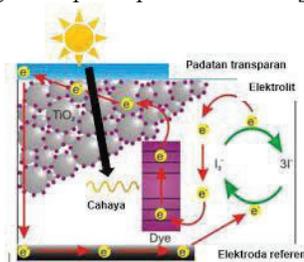
Tabel 4. Band-gap Pigmen Klorofil Daun Pandan Suji

Pewarna	pH	<i>Band-gap</i> (eV)
Daun Pandan Suji	2	1,813
	7	1,817
	12	1,814

Dari tabel diatas, dapat diketahui bahwa tingkat keasaman berpengaruh terhadap lebar dan sempitnya nilai celah pita energi. Celah pita energi yang sempit memungkinkan terjadinya eksitasi potensial menjadi semakin cepat. Kecepatan eksitasi potensial tersebut sebanding dengan proses transisi yang terjadi antara cahaya dan pewarna sehingga kinerja DSSC menjadi lebih baik [66][67]. Dari berbagai variasi pH diatas, menunjukkan bahwa pigmen hasil ekstraksi pelarut yang lebih asam menghasilkan harga *band-gap* yang lebih kecil dibandingkan lainnya. Hal tersebut dikarenakan tingkat keasaman dari *dye* klorofil dapat mempercepat proses kinetik transfer muatan pada sistem DSSC dengan sempitnya celah pita energi yang dihasilkan. Selain itu, koefisien difusi elektron yang dihasilkan juga lebih besar berpengaruh pada meningkatnya laju injeksi elektron dan arus listrik sehingga kinerja DSSC menjadi lebih baik [58][59].

3.5. Analisa Fotovoltaik Rangkaian DSSC

DSSC merupakan energi listrik berbahan baku utama berupa cahaya matahari yang tersusun dari photoelektroda, *dye*, elektrolit dan *counter electrode* yang bekerja dengan prinsip fotoelektrokimia. Prinsip tersebut didasarkan pada *dye* yang bekerja sebagai agen penyerap cahaya dan semikonduktor sebagai tempat separasi muatan [68].



Gambar 4. Mekanisme Kerja DSSC

Dari gambar diatas, sistem rangkaian DSSC tersusun delapan tahapan mekanisme terjadinya transfer elektron diantaranya yaitu: (1) Eksitasi molekul pewarna dengan adanya interaksi antara cahaya matahari dengan pewarna; (2) Penyuntikan elektron pada pita konduksi dalam keadaan pewarna yang teroksidasi; (3) Transfer energi listrik melalui substrat konduktif, sirkuit eksternal dan elektroda counter; (4) Reduksi elektrolit (I_3^- menjadi I^-); (5) Oksidasi pewarna (S^* menjadi S); (6) Rekombinasi pewarna; (7) Rekombinasi elektron pada TiO_2 dengan pewarna yang teroksidasi; dan (8) Rekombinasi elektron yang disuntikkan di TiO_2 dengan akseptor dalam elektrolit [69]. Berdasarkan gambaran mekanisme kerja DSSC diatas, terdapat beberapa komponen penting yang berpengaruh pada proses terjadi transfer elektron yaitu photoelektroda, *dye*, dan elektrolit. Photoelektroda yang digunakan pada penelitian ini yaitu TiO_2 memiliki stabilitas yang tinggi terhadap cahaya, celah pita yang lebar dan tidak berbahaya bagi lingkungan. Sementara dua komponen lainnya yaitu *dye* dan elektrolit diperlukan adanya solusi dari permasalahan kebocoran elektrolit, desorpsi pewarna dan penguapan pelarut yaitu melalui penerapan elektrolit polimer [70].

Pembuatan elektrolit polimer dilakukan dengan merendam polimer nanofiber kedalam elektrolit dalam jangka waktu tertentu sehingga elektrolit yang terperangkap dalam polimer memiliki jangka waktu hidup yang lebih panjang dan mengurangi resiko degradasi pewarna dengan menghindari interaksi secara langsung antara larutan elektrolit dengan pigmen yang sudah terjebak dalam photoelektroda TiO_2 [71]. Namun, dalam pembentukan polimer yang

nantinya dijadikan sebagai aplikasi penjebak elektrolit pada DSSC terdapat pengaruh kepada persen komposisi polimer sehingga berdampak pada kepadatan larutan polimer. Kepadatan polimer berpengaruh pada konduktivitas ionik yang berdampak pada aliran elektron nantinya. Pada penelitian ini dilakukan pembuatan elektrolit polimer dengan variasi pada konsentrasi PVDF yaitu 16%, 18% dan 20% untuk mengetahui pengaruhnya terhadap kinerja DSSC. Kinerja DSSC dikarakterisasi nilai tegangan rangkaian terbuka (V_{oc}); rapat arus hubung singkat (J_{sc}); faktor pengisian (FF) dan efisiensi (η). Pengukuran nilai-nilai tersebut dilakukan menggunakan multimeter dibawah cahaya simulasi 100 mW/cm² [72]. Persamaan perhitungan yang digunakan yaitu:

$$\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}}$$

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \dots\dots\dots (3) [73]$$

Tabel 5. Fotovoltaik Rangkaian DSSC

Pewarna	Polimer Nanofiber Elektrolit (%)	Analisa Fotovoltaik			
		V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Daun Pandan Suji	16	497	$4,2 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-1}$	1,74
	18	436	$3,3 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-1}$	1,33
	20	330	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-1}$	0,84

Dari tabel diatas, dapat diketahui bahwa semakin besar komposisi polimer maka kinerja rangkaian DSSC menjadi menurun, terlihat dari harga tegangan, arus hubung singkat, faktor pengisian dan efisiensi yang semakin menurun. Hal tersebut menunjukkan bahwa komposisi polimer yang semakin besar berpengaruh terhadap transportasi muatan yang terjadi pada kesulitan mekanisme rekombinasi antarmuka Pt/elektrolit sehingga berdampak pada arus hubung singkat (J_{sc}) yang menurun dengan bertambahnya komposisi polimer [74].

Kinerja DSSC yang menurun dengan meningkatnya komposisi polimer tersebut sejalan dengan karakteristik utama dalam pembentukan membran polimer PVDF berupa nilai selektivitas dan permeabilitas. Permeabilitas ditinjau dari nilai fluks yang merupakan laju alir dari membran sehingga diketahui tingkat porositas membran. Porositas membran berpengaruh terhadap laju alir dari elektron pada transportasi muatan yang terjadi nantinya akan semakin lambat. Semakin banyak komposisi PVDF maka semakin besar tingkat kerapatan partikel sehingga gaya dorong untuk melewati partikel dalam menembus membran besar dan kecepatan larutan umpan dalam melewati membran semakin rendah. Selain itu, selektivitas ditinjau dari nilai rejeksi dimana semakin banyak komposisi polimer PVDF maka kerapatan elektron menjadi semakin besar [75]. Dari penjelasan diatas, dapat disimpulkan bahwa karakteristik membran yang ditinjau dari segi selektivitas dan permeabilitas saling berbanding terbalik, hal tersebut sejalan dengan sistem kinerja DSSC dimana kecepatan aliran transfer elektron berbanding terbalik dengan stabilitas atau lama waktu hidup dari DSSC, komposisi polimer yang paling optimum diaplikasikan sebagai aplikasi penjebak elektrolit yaitu komposisi polimer 18% dimana dengan kerapatan partikel yang sedang dibandingkan komposisi 20% sehingga aliran transfer elektron yang terjadi tidaksebegitu terhambat dan kinerja DSSC berjalan lebih baik.

4. Kesimpulan

Dalam mengatasi masalah kebocoran elektrolit, desorpsi pewarna dan penguapan pelarut pada stabilitas rangkaian DSSC telah dibuat membran polimer dari PVDF nanofiber dengan sifat penukar ion dalam bahan bakar elektrolit polimer sel yang baik menggunakan teknik elektrospinning. Pembuatan elektrolit polimer dipengaruhi dari tingkat kepadatan polimer berpengaruh pada konduktivitas ionik yang berdampak pada aliran elektron nantinya. Pada penelitian ini dilakukan pembuatan elektrolit polimer dengan variasi pada konsentrasi PVDF yaitu 16%, 18% dan 20% dengan opelarut DMAc:Aseton (6:4) untuk mengetahui pengaruhnya terhadap kinerja DSSC. Dari analisa fotovoltaiik dihasilkan data berupa V_{oc} sebesar 436 mV ; J_{sc} sebesar $3,3 \times 10^{-3}$ mA/cm² ; FF sebesar $2,9 \times 10^{-1}$ % dan η sebesar 1,33 % dari komposisi polimer 18% dimana kecepatan aliran transfer elektron berbanding terbalik dengan stabilitas atau lama waktu hidup dari DSSC sehingga komposisi tersebut lebih optimum dimana dengan kerapatan elektron tergolong sedang dibandingkan yang lainnya dan transfer elektron tidak sebegitu terhambat dibandingkan komposisi polimer 20%. Selain itu, pada penelitian ini juga dilakukan optimasi tingkat keasamann yang tepat pada proses ekstraksi daun pandan suji terutama klorofil struktur porfirin yang berperan penting didalamnya dimana dari hasil karakterisasi UV-Vis, studi elektrokimia dan *band-gap* menunjukkan bahwa tingkat keasaman yang tinggi (pH asam) mempengaruhi terjadinya peningkatan koefisien difusi elektron; peningkatan laju injeksi elektron dan arus listrik; penurunan deprotonasi menyebabkan kinerja DSSC menjadi lebih baik nantinya yaitu optimum pada pH-2.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Tim Riset Merah Putih Kimia, FMIPA, UNESA yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian ini dan semua pihak yang telah memberikan bantuan dan dukungan dalam pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] Vural, Gulfer, "Renewable and non-renewable energy-growth nexus: A panel data application for selected Sub-Saharan African Countries", Resources Policy, vol. 65, pp. 1-7, 2020.
- [2] Astro, Richardo Barry., Ngapa, Yulius., "Data Analisis Potensi Air Terjun Ngamba Mbu'u Kabupaten Ende Sebagai Pembangkit Listrik Tenaga Mikrohidro" Jurnal Pendidikan Fisika Tadulako Online (JPFT), vol. 8, no.2, pp:1-8, 2020.
- [3] Al-Alwani, M. A., Mohammad, A. B., Kadhun, A. A., Ludin, N. A., Safie, N. E., Razali, M. Z., Sopian, K., "Natural dye extracted from Pandanus amaryllifolius leaves as sensitizer in fabrication of dye-sensitized solar cells", International Journal of Electrochemical Science, vol. 12, pp: 747-761, 2020.
- [4] Diantoro, M., Maftuha, D., Suprayogi, T., Iqbal, M. R., Solehudin, Mufti, N. Hidayat, R., "Performance of Pterocarpus Indicus Willd Leaf Extract as Natural Dye TiO₂-Dye/ITO DSSC", Materials Today: Proceedings, vol. 17, pp. 1268-276, 2019.
- [5] M. A. M. Al-Alwani, A. B. S. A. Al-Mashaan, and M. F. Abdullah., "Performance of the dye-sensitized solar cells fabricated using natural dyes from Ixora coccinea flowers and Cymbopogon schoenanthus leaves as sensitizers", Int. J. Energy Res, vol.43, no. 13, pp: 7229-7239, 2019, doi: 10.1002/er.4747.
- [6] S.R. Alfidharisti, F.Nurosyid, A.Supriyanto, R. Suryana, and Y. Iriani. Influence of electrode spacing on the efficiency of dye-sensitized solar cell. J. Phys. Conf. Ser. 909(1): 36-40. 2017.
- [7] J. Gong, K. Sumanthy, Q. Qiao and Z. Zhou. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. Renew. Sustain. Energy Rev. 68: 234-246. 2017.
- [8] B. O'Regan, M. Gratzel, A. Low-Cost, High-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. Nature. 353:737-740. 1991.
- [9] C.M. Shih, Y.L. Wu, Y.C. Wang, S.R. Kumar, Y.L. Tung, C.C. Yang, S.J. Lue. Ionic transport and interfacial interaction of iodide/iodine redox mechanism in agarose electrolyte containing colloidal titanium dioxide nanoparticles. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 356: 565-572. 2018.
- [10] Onen, T., Karakus, M. O., Coskun, R., & Cetin, H. Reaching stability at DSSCs with new type gel electrolytes. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 385: 1-8. 2019.

- [11] Tan, C. Y., Farhana, N. K., Saidi, N. M., Ramesh, S., & Ramesh, K. Conductivity, dielectric studies and structural properties of P(VA-co-PE) and its application in dye-sensitized solar cell. *Org. Electron.* 56: 116-124. 2018.
- [12] Omar, A., Ali, M. S., & Rahim, N. A. Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO₂-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review. *Solar Energy.* 207: 1088-1121. 2020.
- [13] Roslan, N., Ya'acob, M., Radzi, M. M., Hashimoto, Y., Jamaludin, D., & Chen, G. Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) greenhouse shading: New insights for solar radiation manipulation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 92: 171-186. 2018.
- [14] Bellonch-Tinoco M., Kaulmann, A., Corte-Real J., Rodrigo D., Martinez-Navarrete N., Bohn, T. Chlorophylls and carotenoids of kiwifruit puree are affected similarly or less by microwave than by conventional heat processing and storage. *Food Chem.* 187:45-262. 2015. doi:10.1016/j.foodchem.2015.04.052.
- [15] Limantara, L. Dettling, M., Imdrawati, R., Indriatmoko, Brotosudarmo, T.H.P. Analysis on the Chlorophyll Content of Commercial Green Leafy Vegetables. *Procedia Chem.* 14: 255-231. 2015. doi: 10.1016/j.proche.2015.03.032.
- [16] Rahayuningsih, E., Pamungkas, M.S., Olvianas, M., Putera, A.D.P. Chlorophyll extraction from suji leaf (*Pleomele angustifolia* Roxb.) with ZnCl₂ stabilizer. *J. Food Sci Technol.* 55 (3): 1028-1036. 2018. doi: 10.1007/s13197-017-3016-7.
- [17] Indrasti, Dias., Andarwulan, Nuri., Purnomo, Eko Hari., Wulandari, Nur. Stability of Chlorophyll as Natural Colorant: A Review for Suji (*Dracaena angustifolia* (Medik.) Roxb.). *Current Research in Nutrition and Food Science.* 6 (3): 609-625. 2018. www.foodandnutritionjournal.org.
- [18] Aryanti, N., Nafiunisa, A., Willis, F.M. Ekstraksi dan Karakterisasi Klorofil dari Daun Suji (*Pleomele Angustifolia*) Sebagai Pewarna Pangan Alami. *Jurnal Aplikasi Teknologi Pangan.* 5(4): 129-135. 2016. <https://doi.org/10.17728/jatp.183129>.
- [19] Shi, J., Gao, L., Zuo, J., Wang, Q.Q., Fan, L. Exogenous sodium nitroprusside treatment of broccoli floret extends shelf life, enhances antioxidant enzyme activity, and inhibits chlorophyll-degradation. *Postharvest Bio Technol.* 116:98-104. 2016. doi:10.1016/j.posthbrvbio.2016.01.00.
- [20] Narender, B., Naveena, N., Pravalika, P., Kaleem, S., Vamshi M., Mandhadi J. R. 2017. Pharmacological evaluation of root and leaf extracts of *Dracaena reflexa* var. *angustifolia*. *Innov Pharm Pharmacother.* 5(3):141- 146.
- [21] Kumara, N.T.R.N., Lim, Andery., Lim, Chee Ming., Petra, Mohamad Iskandar, Ekanayake, Piyasiri. 2017. Recent Progress and Utilization of Natural Pigments in Dye Sensitized Solar Cells: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 78: 301-317.
- [22] Cui, Xing., Zhao, Peiyu., Li, Ye., Xie, Liping., Li, Qi., Yan, Jingli., Chen, Qinqin., Gao, Shidong., Sun, Mengting., Yang, Bo., Rehmani, Muhammad Saad., Jiang, Yuan-Qing. 2021. Rapeseed NAC46 Positively Regulates Hypersensitive Response-Like Cell Death And Chlorophyll Degradation. 189.
- [23] Yasuda, M., Oda, K., Ueda, T., Tabata, M. 2019. Physico-chemical chlorophyll-a species in aqueous alcohol solutions determine the rate of its discoloration under UV light. *Food Chemistry.* 277:463-70.
- [24] Qu, Fang., Gong, Nan., Wang, Shenghan, Wang., Gao, Yue., Sun, Chenglin., Fang, Wenhui., Men, Zhiwei. 2019. Effect of pH on fluorescence and absorption of aggregates of chlorophyll and carotenoids. *Dyes and Pigments.* 173:1-28.
- [25] Teng, Ke., Tan, Penghui., Guan, Jin., Dong, Di., Liu, Lingyun., Guo, Yidi., Guo, Weier., Yuesen, Yue., Fan, Xifeng., Wu, Juying. 2021. Functional characterization of the chlorophyll b reductase gene NYC1 associated with chlorophyll degradation and photosynthesis in *Zoysia japonica*. *Environmental and Experimental Botany.* 191.
- [26] U.Mehmood,S.U.Rahman,K.Harrabi, I. A. Hussein, and B. V. S.Reddy. 2014. Recent advances in dye sensitized solar cells. *Adv. Mater. Sci.Eng.* 2014:1–12.
- [27] M.Rossi.2017.Chlorophyllsandxanthophylls of crop plants as dyes forDye-Sensitized Solar Cells (DSSC). *J.Plant Sci. Phytopathol.* 1(2): 087–094.
- [28] K.Sharma,V.Sharma,andS.Sharma.2018.Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Res. Lett.* 13:381.
- [29] Johan, M. R., Shy, O. H., Ibrahim, S., Yassin, S. M., &Hul, T. Y. 2011. Effect of Al₂O₃ nanofiller and EC plasticizer on the ionic conductivity enhancement of solid PEO-LiCF₃SO₃ solid polymer electrolyte. *Solid State Ion.*196: 41-47.

- [30] Dissanayake, M. K., Divarathne, H. W., Thotawatthage, C. A., Dissanayake, C. B., Senadeera, G. R., & Bandara, B. R. 2014. Dye-sensitized solar cells based on electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membrane gel electrolyte. *Electrochim Acta*. 130: 76-81.
- [31] N.A. Ahmad, P.S. Goh, L.T. Yogarathinam, A.K. Zulhairun, A.F. Ismail. 2021. Current advances in membrane technologies for produced water desalination. *Desalination*. 493.
- [32] N. Kusumawati, A. Wjiastuti, a.b. Santoso. 2015. Biological and Chemical Science. *Research Journal Of Pharmaceutical*. 6(2):495-503.
- [33] N. Kusumawati, A. Wjiastuti, A.B. Santoso. 2015. Manufacture of PVDF-Kitosan Composite Membrane and its Utilization in Batik Industrial Wastewater Treatment. *Research Journal Of Pharmaceutical, Biological, and Chemical Science*. 6(2):495-503.
- [34] N. Kusumawati, P. Setiarso, M.M. Sianita, S. Muslim. 2016. Transport Properties, Mechanical Behavior, Thermal and Chemical Resistance of Asymmetric Flat Sheet Membrane Prepared from PSF/PVDF Blended Membrane on Gauze Supporting Layer Indones. *J. Chem*. 18(2):257-264.
- [35] S. Mousavi, O. Arjmand, S. Hashemi, N. Banaci. 2016. Modification of the epoxy resin mechanical and thermal properties with silicon acrylate and montmorillonite nanoparticles. *Polymers from Renewable Resources*. 7(3):101-13.
- [36] S. Mousavi, S. Hashemi, A. Amani, F. Moujodi, A. Hamedfateh, M. Zarei. 2018. Modification of polypropylene-starch blend by eggshell nano-particle, EVA and maleic anhydride to improve biodegradability and thermal properties. *Int J. Chem Sci*. 15: 225.
- [37] S.M. Mousavi, S. Soroshnia, S.A. Hashemi, A. Babapoor, Y. Ghasem, A. Savardashtaki, et al. 2019. Graphene nano-ribbon based high potential and efficiency for DNA, cancer therapy and drug delivery applications. *Drug metabolism reviews*. 51(1): 91-104.
- [38] M. Moshfeghian, H. Azimi, M. Mahkam, M.R. Kalae, S. Mazinani, H. Mosafer. 2021. Effect of Solution Properties on Electrospinning of Polymer Nanofibers: A Study on Fabrication of PVDF Nanofiber by Electrospinning in DMAc and (DMAc/Acetone) Solvents. *J. Adv. Appl. NanoBio Tech*. 2(2): 53-58.
- [39] Kumara, N.T.R.N., Lim, Andery., Lim, Chee Ming., Petra, Mohamad Iskandar, Ekanayake, Piyasiri. 2017. Recent Progress and Utilization of Natural Pigments in Dye Sensitized Solar Cells: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 78: 301-317.
- [40] Pandian, Balasubramanian., Ramalingam, Sathya., Sreeram, Kalarical Janardhanan., Rao, Jonnalagadda Raghava. 2021. Natural pigment: Preparation of brown pigment from lignin biomass for coloring application. *Dyes and Pigments*. 195.
- [41] Guo, Suna., Yang, Zihang., Wang, Fan., Zhao, Ning., Li, Xiaoting. 2021. Optimal design of wide viscosity range turbine flow sensor based on flow field analysis. *Flow Measurement and Instrumentation*. 79.
- [42] Bandara, T.M.W.J., Weerasinghe, A.M.J.S., Dissanayake, M.A.K.I., Senadeera, G.K.R., Furlani, M., Albinsson, I., Mellander, B.-E.. 2018. Characterization of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) nanofiber membrane based quasi solid electrolytes and their application in a dye sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*. 266: 276-283.
- [43] M. Choi, Y. Noh, K. Kim and O. Song. 2016. Properties of Dye Sensitized Solar Cells with Porous TiO₂ Layers Using Polymethyl-Methacrylate Nano Beads. *Korean J. Mater. Res.* vol.26(4), <http://dx.doi.org/10.3740/MRSK.2016.26.4.194>.
- [44] D.R. Adawiyah., T. Muhandri. 2019. Pengaruh Fortifikasi Zat Besi Menggunakan Fe-Sulfat, Fe-Fumarat dan Na-Fe-EDTA Terhadap Kualitas Sensori Produk-Produk Olahan Tepung Terigu. *The Journal Of Nutrition*. 6(2): 54-62.
- [45] D. Indrasti, N. Andarwulan, E.H. Purnomo, N.U.R. Wulandari. 2018. Stability of chlorophyll as natural colorant: A review for suji (*dracaena angustifolia (medik) roxb.*) leaves' case. *Curr. Res. Nutr. Food. Sci*. 6(3):609-625.
- [46] M.R. Kim, S.H. Park, J.U. Kim, J.K. Lee. 2011. Dye-sensitized solar cells based on polymer electrolytes. *In Solar Cells-Sensitized Devices, Intech*.
- [47] Baker, R.W. 2004. Membrane Technology and Applications, 2nd ed. John Willy & Sons, Ltd. Chichester. England. 1.
- [48] Mousavi, S.M., Zarei, M., Hashemi, S.A., Ramakrishna, S., Chiang, W.-H., Lai, C.W., et al. 2020. Asymmetric Membranes: A Potential Scaffold for Wound Healing Applications. *Symmetry*. 12(7): 1100.
- [49] Ahmadi, S. 2020. Nanoparticles induced oxidative stress and related effects especially under exposure to electromagnetic radiations. *Advances in Applied NanoBio-Technologies*. 1(4):91-8.
- [50] Yan, L., Li, Y.S., Xiang, C.B., dan Xianda, S. 2006. Effect of nano sized Al₂O₃-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance. *J. Membr. Sci*. 276(1-2): 162-167.

- [51] Kusumawati, Nita., Setiarso, Pirim., Sianita, Maria Monica., Muslim, Supari. 2018. Transport Properties, Mechanical Behavior, Thermal and Chemical Resistance Asymmetric Flat Sheet Membrane Prepared from PSF/PVDF Blended Membrane on Gauze Supporting Layer. *Indones. J. Chem.* 18(2): 257-264.
- [52] Mousavi, S.S., Zarei, M., Hashemi, S.A., Babapoor, A., Amani, A.M. 2019. A conceptual review of rhodanine: current applications of antiviral drugs, anticancer and antimicrobial activities. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology.* 47(1): 1221-3.
- [53] Ningrum, Ruwanti Dewi Cahya., Kusumawati, Nita. Development and Characterization of Polysulfone/Polyvinylidene Fluoride Blend Membrane Induced by Delayed Liquid-Liquid Demixing. *International Journal on Advances Science Engineering Information TechnologInternational Journal on Advances Science Engineering Information Technology.* 6(5): 716-722. 2016.
- [54] G. R. Guilen, Y. Pan, M. Li, E. M. V. Hoek. Preparation and characterization of membranes formed by non solvent induced phase separation: a review. *Industrial and Engineering Chemistry Research Journal.* 50 (7): 3798-3817. 2011.
- [55] M. Choi, Y. Noh, K. Kim and O. Song. Properties of Dye Sensitized Solar Cells with Porous TiO₂ Layers Using Polymethyl-Methacrylate Nano Beads. *Korean J. Mater. Res.* 26(4). 2016.
- [56] Riansyah, Hendra., Maharani, Dessy Maulidya., Nugroho, Agung. The Intensity and Stability of Dyes From The Leave Pandan, Suji, Katuk, and Moringa as Natural Green Dyes. *Jurnal Riset Teknologi Industri.* 15(1): 103-112. 2021.
- [57] Akhtaruzzaman, Md., Shahiduzzaman, Md., Selvanathan, Vidhya., Sopian, Kamaruzzaman., Hossain, Mohammad Ismail., Amin, Nowshad., Hasan, Mahmud, A.K. Enhancing spectral response towards high-performance dye-sensitized solar cells by multiple dye approach: A comprehensive review. *APPLIED materialstoday.* 25. 2021.
- [58] Ahliha, Aziza Hfii., Nurosyid, Fahru., Supriyanto, Agus. Kajian pH Klorofil Terhadap Ikatan Kimia Dye pada TiO₂ sebagai Aplikasi *Dye-Sensitized Solar Cell* (DSSC). *Jurnal Fisika dan Aplikasinya.* 14(1): 16-19. 2018.
- [59] Lee, J.K., Mengjin, Y. 2011. Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells. *Material Science and Engineering.* 176: 1142-1160.
- [60] K. Sharma, V. Sharma, and S. S.Sharma. 2018. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Res. Lett.* 13(2018): 381. doi: 10.1186/s11671-018-2760-6.
- [61] D. R. Adawiyah and T. Muhandri. 2019. PengaruhFortifikasiZatBesiMenggunakan Fe-Sulfat , Fe-Fumarat dan Na Fe EDTA TerhadapKualitasSensoriProduk-ProdukOlahanTepungTerigu The Effect of Iron Fortification using Fe-Sulfat , Fe-Fumarata and Na Fe EDTA on Sensory Quality of Wheat Products. 6(2): 54-62.doi: 10.29244/jmpi.2019.6.54.
- [62] R. A. Voloshin, V. S. Bedbenov, et all. Optimization and characterization of TiO₂-based solar cell design using diverse plant pigments. *International Journal Of Hydrogen Energy.* 30: 1-10. 2016.
- [63] G. Calogero., Y. Jun-Ho., A. Sinopoli., G.D. Marco., M.Graitzel., M.K. Nazeeruddin. 2012. Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy.* 86: 1563-1575.
- [64] L. T. Siaw, A. Hermansyah, and D. Dahyuniar. 2016. Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) With Natural Dye Sensitizer Pandan Leaves, Turmeric Root and Black Rice Seeds. 8(1): 1-8.
- [65] Daniyati, Rizqa., Zharvan, Vicran., Ichsan, Nur., Pramono, Yono Hadi., Yudoyono, Gatot. 2015. Penentuan Energi Celah Pita Optik Film TiO₂ Menggunakan Metode Touch Plot. *Prosiding Seminar Sains dan Teknologi.* 1-5.
- [66] M. A. Maynez-Rojas, E. Casanova-González, & J. L. Ruvalcaba-Sil. Identification of natural red and purple dyes on textiles by Fiber-optics Reflectance Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 178: 239-250. 2017.
- [67] Y. P. Journal, H. Y. Aditya, and H. Sutanto. Analysis of optical properties of ZnO/TiO₂ bilayer thin films deposited using the sol-gel spray coating method.3(3). 2014.
- [68] Vural, Gulfer. Renewable and non-renewable energy-growth nexus: A panel data application for selected Sub-Saharan African Countries. *Resources Policy.* 65: 1-7. 2020.
- [69] A.Sacco. Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and applicationin dye-sensitized solar cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79; 814-829,2017. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.159>.
- [70] Al-Alwani, M. A., Mohammad, A. B., Kadhum, A. A., Ludin, N. A., Safie, N. E., Razali, M. Z., Sopian, K. 2017. Natural dye extracted from Pandannusamaryllifolius leaves as sensitizer in fabrication of dye-sensitized solar cells. *International Journal of Electrochemical Science.* 12: 747-761.
- [71] Bandara, T. W., Weerasinghe, A. J., Dissanayake, M. K., Senadeera, G. R., Furlani, M., Albinsson, I., & Mellander, B. E. Characterization of poly (vybylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP)

- nanofiber membrane based quasi solid electrolytes and their application in a dye sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*. 276-283. 2018.
- [72] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Klöö, H. Pettersson. Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* vol. 110(11): 6595–6663. 2010. <https://doi.org/10.1021/cr900356p>.
- [73] S. Sarker, H.W. Seo, D.M. Kim. Calculating current density-voltage curves of dye-sensitized solar cells: A straight-forward approach. *Journal of Power Sources*. 248: 739-744. 2014.
- [74] V. Selvanathan, R. Yahya, H.F. Alharbi, N.H. Alharthi, Y.S. Alharthi, M.H. Ruslan, N. Amin, Md. Akhtaruzzaman. Organosoluble stratch derivative as quasi-solid electrolytes in DSSC: Unravelling the synergy between electrolyte rheology and photovoltaic properties. *Solar Energy*. 197: 144-153. 2020.
- [75] Kusumawati, Nita., Koestiari, Toeti., Muslim, Supari. The Development of a New Polymer Membrane: PSF/PVDF blended Membrane. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 7(4): 69-77. 2016.

Analisa Kadar Air, Kadar Asam dan Masa Simpan Produk Keripik Tahu Walik

Analysis of Water Content, Acid Content and Storage Time of Tofu Walik Chips Products

Maria Monica Sianita*, Asrul Bahar, Nita Kusumawati

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang Wiyata No.62, Kota Surabaya, Indonesia

*corresponding author: mariamonica@unesa.ac.id

Abstrak. Tahu merupakan produk hasil olahan kedelai yang memiliki banyak kandungan gizi dan memiliki harga yang terjangkau. Terdapat banyak produk olahan tahu yang dijual di pasaran, salah satunya keripik tahu walik. Seringkali proses pemasakannya menggunakan minyak goreng. Dalam penelitian ini, bersama dengan UMKM Tahu “Karya Sari” Magetan dilakukan diversifikasi produk olahan tahu berupa keripik tahu walik dengan metode pengovenan sehingga diperoleh produk yang tidak hanya enak, namun juga menyehatkan. Produk yang dihasilkan telah memenuhi syarat kadar air dan asam lemak bebas menurut SNI-01-4470-1998 tentang keripik tahu dan tahan disimpan selama 208 hari. Produk ini juga mendapat respon positif dari masyarakat yang diperoleh dari uji organoleptik yang ditinjau dari penampilan, rasa, tekstur, aroma, dan tingkat kesukaan secara keseluruhan terhadap produk yang telah diproduksi.

Kata-kata kunci: Keripik Tahu Walik, Pengovenan, Kadar Asam, Kadar Air, Masa Simpan

Abstract. Tofu is a processed soybean product that has a lot of nutritional content and has an affordable price. There are many processed tofu products on the market, one of which is tofu chips. Often the cooking process uses cooking oil. In this study, together with the UMKM Tofu "Karya Sari" Magetan, diversification of processed tofu products in the form of tofu walik chips was carried out with the oven method in order to obtain products that were not only delicious, but also healthy. The resulting product has met the requirements for water content and free fatty acids according to SNI-01-4470-1998 regarding tofu chips and can be stored for 208 days. This product also received a positive response from the public which was obtained from organoleptic tests in terms of appearance, taste, texture, aroma, and overall level of preference for the products that have been produced.

Keywords: Tofu Chips, Ovening, Acid Content, Water Content, Storage Time

1. Pendahuluan

Tahu merupakan produk olahan kedelai yang populer di kalangan masyarakat, baik kelas atas, menengah, ataupun bawah karena harganya yang relatif murah serta rasanya yang enak dan kandungan gizinya yang melimpah [1, 2]. Oleh karenanya, banyak terdapat industri tahu di Indonesia, baik dalam skala kecil, menengah, ataupun besar. Salah satunya yaitu UMKM Tahu “Karya Sari” yang berlokasi di Desa Suratmajan RT.03/RW.01 Kecamatan Maospati, Kabupaten Magetan, yang menjadi mitra dalam penelitian ini.

Tahu merupakan produk makanan padat dengan tekstur lunak, terbuat melalui proses penggumpalan protein dari kacang kedelai atau *Glycine* sp. Kedelai sendiri termasuk dalam famili *Leguminosa*, subfamili *Papilionidae*, genus *Glycine*, dan spesies *Max*. Tahu mengandung protein, lemak, karbohidrat, serat kasar, isoflavon, mineral, dan saponin yang dapat menurunkan kolesterol, mengurangi gejala penyakit jantung dan ginjal, dan mengurangi timbulnya kanker dan tumor [3].

Kandungan gizi yang melimpah dan harga yang terjangkau menjadikan tahu sangat digemari masyarakat luas. Oleh karenanya banyak produk olahan tahu yang dijual di pasaran, salah satunya

keripik tahu walik. Keripik tahu walik merupakan produk olahan tahu goreng yang melalui beberapa proses pengolahan, dimulai dari tahu yang telah dipotong dadu dengan ukuran yang sama digoreng hingga kering. Kemudian dipotong secara diagonal sehingga diperoleh tahu goreng berbentuk prisma segitiga. Selanjutnya tahu dibalik dan dikeluarkan isianannya dan kemudian dilakukan proses pengeringan sehingga diperoleh keripik tahu walik yang renyah. Proses pengeringan ini sering kali dilakukan dengan cara menggoreng menggunakan minyak goreng. Pada proses penggorengan menggunakan minyak terjadi reaksi kimia dalam minyak yang menyebabkan reaksi hidrolisis, oksidasi, isomerisasi, dan polimerisasi membentuk asam lemak bebas, isomer trans, senyawa siklik dan epoksi, alkohol, aldehida, keton, dan asam yang dapat menyebabkan pengembangan *off-flavor*, buih, perubahan warna dan penurunan masa simpan [4]. Selain itu, kandungan senyawa polar dalam penggorengan dikaitkan dengan disfungsi endotel, hipertensi, dan juga dapat menyebabkan penyakit kronis, terutama pada sistem kardiovaskular [5, 6, 7, 8].

Banyaknya efek negatif terhadap kesehatan akibat konsumsi asam lemak trans dalam minyak goreng telah mendorong industri untuk mengganti bahan baku menjadi lemak tak jenuh [9]. Namun tingkat ketidakjenuhan yang tinggi menyebabkannya tidak stabil pada suhu tinggi dan lebih rentan terhadap oksidasi, menghasilkan ketengikan dan perubahan warna yang lebih cepat sehingga membatasi masa simpan produk akhir [10, 11, 12]. Oleh karenanya, perlu digunakan metode pemasakan yang tidak menggunakan minyak goreng, dimana dalam penelitian ini, tahap terakhir pembuatan keripik tahu walik dilakukan dengan metode pemanggangan menggunakan oven. Proses ini dilakukan tanpa menggunakan minyak, sehingga diharapkan dapat menghasilkan produk yang tidak hanya enak tetapi juga aman dan sehat untuk dikonsumsi. Produk yang telah dihasilkan kemudian dilakukan pengujian meliputi uji kadar air, kadar asam, masa simpan dan uji organoleptik terhadap 30 orang panelis.

2. Bahan dan Metode

2.1. Bahan

Tahu putih mentah yang diperoleh dari mitra penelitian, yaitu UMKM Tahu “Karya Sari” Magetan. Bumbu-bumbu, meliputi bawang putih bubuk, ketumbar, lada bubuk, garam, dan kaldu ayam. Semua bahan diperoleh dari pasaran. Bumbu-bumbu tersebut dihaluskan terlebih dahulu sebelum dilarutkan dalam air dan kemudian digunakan untuk merendam tahu.

2.2. Pembuatan Keripik Tahu Walik

Proses pembuatan keripik tahu walik dimulai dengan menggoreng tahu yang telah dipotong dadu dengan ukuran 2,5x2,5x3 cm. Proses penggorengan dilakukan menggunakan 250 mL minyak goreng untuk 12 buah tahu selama 10 menit. Tahu yang telah digoreng dipotong diagonal sehingga diperoleh bentuk prisma segitiga. Isian tahu dikeluarkan hingga diperoleh massa tahu seberat 2,5 g. Tahap selanjutnya yaitu perendaman tahu dalam larutan bumbu, yang terdiri dari 10 g bawang putih bubuk, 2 g ketumbar, 1 g lada bubuk, 3 g garam, dan 3 g kaldu ayam bubuk untuk 100 g tahu putih mentah. Semua bumbu tersebut dilarutkan dalam 150 mL air. Proses perendaman dilakukan selama 15 menit. Setelah itu, tahu dipanggang dalam oven pada suhu 100 °C selama 60 menit (setiap 10 menit tahu dibalik) sehingga diperoleh keripik tahu walik dengan tingkat kematangan yang merata.

2.3. Uji Kadar Air

Pengujian kadar air pada sampel keripik tahu walik dilakukan dengan metode oven [13], yaitu dengan mengeringkan 1 g sampel dalam cawan menggunakan oven pada suhu 105 °C selama lima jam. Cawan dan sampel ditimbang bersamaan setiap satu jam sekali hingga diperoleh massa yang relatif konstan. Cawan yang digunakan dalam uji kadar air ini telah dikeringkan sebelumnya menggunakan oven pada suhu 105 °C selama 15 menit dan kemudian ditimbang massanya. Kadar air diperoleh dengan melakukan perhitungan berdasarkan persamaan perhitungan berikut:

$$\text{Kadar air} = \frac{W - (W_1 - W_2)}{(W_1 - W_2)} \times 100\%$$

dengan W = massa sampel sebelum dikeringkan, W1 = massa sampel + cawan kering kosong, dan W2 = massa cawan kosong, semuanya dalam satuan gram.

2.4. Uji Kadar Asam Lemak Bebas

Kadar asam lemak bebas ditentukan berdasarkan metode standar AOCS Ca 5a-40 [14]. Pertama, 10 g sampel dilarutkan dengan pelarut etil eter : etanol (50:50 v/v) dalam labu erlenmeyer 250 mL. 10 tetes indikator PP ditambahkan dan kemudian dilanjutkan dengan proses titrasi dengan larutan standar NaOH. Hasil dinyatakan sebagai g% asam oleat.

2.5. Uji Masa Simpan

Pengujian didasarkan pada orde reaksi laju reaksi kemunduran mutu, yaitu Orde 0

$$t = \frac{(Q_0 - Q)}{k} \quad (1)$$

Orde 1

$$t = \frac{\ln\left(\frac{Q_0}{Q}\right)}{k} \quad (2)$$

Nilai k yang diperoleh dihubungkan dengan suhu menggunakan persamaan Arrhenius

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

atau

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

Dari perhitungan nilai k akan diperoleh persamaan kurva linear antara ln k dan 1/T yang kemudian digunakan untuk menentukan masa simpan produk.

Keterangan:

Q_0 = skor awal hari ke-0

Q = skor kritis

k = konstanta kecepatan reaksi

t = waktu penyimpanan

E_a = energi aktivasi

T = suhu mutlak (K)

2.6. Uji Organoleptik

Uji organoleptik dilakukan terhadap 30 orang panelis belum terlatih dari kalangan remaja dan dewasa. Masing-masing panelis diberi sampel yang akan diuji tingkat kesukaannya ditinjau dari 5 kriteria pengujian, yaitu penampilan, aroma, tekstur, rasa, dan tingkat kesukaan secara keseluruhan.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

3.1. Pembuatan Keripik Tahu Walik

Proses pembuatan keripik tahu walik dimulai dengan menggoreng tahu yang telah dipotong dadu dengan ukuran 1,5x2,5x3 cm. Proses penggorengan dilakukan menggunakan minyak goreng. Selanjutnya tahu goreng dipotong secara diagonal sehingga diperoleh tahu goreng berbentuk prisma segitiga. Kemudian isian tahu dikeluarkan dan kulit tahunya direndam dalam larutan bumbu. Proses perendaman dilakukan selama 15 menit sehingga bumbu dapat meresap sempurna ke dalam tahu. Tahap selanjutnya yaitu proses pengeringan, yang mana dalam

penelitian ini dilakukan dengan metode pengovenan. Dipilihnya metode ini dikarenakan proses penggorengan menggunakan minyak goreng dapat menyebabkan permasalahan kesehatan. Selain itu, minyak goreng juga mudah mengalami oksidasi asam lemak jenuh ketika dipanaskan sehingga akan membentuk gugus peroksida berupa radikal bebas serta suhu pemanasan yang tidak stabil. Proses pengovenan dilakukan selama 60 menit (setiap 10 menit dilakukan proses pembalikan) dengan suhu 60 °C. Hal ini didasarkan pada penelitian Cahyani & Hermanto [15], yang menyatakan bahwa pengeringan pada suhu >60 °C dapat menyebabkan denaturasi protein.



Gambar 3. Produk Keripik Tahu Walik

3.2. *Kadar Air*

Pengukuran kadar air terhadap sampel keripik tahu walik dilakukan untuk mengetahui banyaknya kandungan air yang terdapat dalam produk tersebut. Menurut SNI-01-2886-1998, keripik tahu harus memiliki kadar air maksimal 4%. Semakin tinggi kadar air dalam produk makanan ringan atau keripik, maka semakin tinggi kemungkinan kerusakan yang terjadi pada produk tersebut karena meningkatnya aktivitas air dalam produk. Aktivitas air sendiri merupakan jumlah air bebas yang terkandung dalam produk pangan yang digunakan untuk proses tumbuh dan berkembangnya mikroba serta tempat berlangsungnya reaksi kimia dan biokimia. Kadar air yang tinggi pada produk keripik menyebabkan produk lebih mudah mengalami kerusakan yang diakibatkan oleh adanya mikroorganisme perusak yang tumbuh dan berkembang dengan memanfaatkan banyaknya air yang terkandung dalam produk. Tingginya kadar air memudahkan bakteri, kapang, dan khamir untuk berkembang biak, sehingga akan terjadi perubahan pada bahan pangan [16]. Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk mengurangi kadar air adalah dengan dilakukannya proses penggorengan dan pemanggangan. Pada penelitian ini, diperoleh kadar air sampel keripik tahu walik sebesar 0,01%. Hal ini menunjukkan bahwa produk keripik tahu walik telah memenuhi SNI-01-2886-1998. Kadar air memiliki hubungan erat terhadap keawetan bahan pangan [17].

3.3. *Kadar Asam Lemak Bebas*

Pengukuran kadar asam lemak bebas dimaksudkan untuk mengetahui banyaknya asam lemak bebas dalam sampel produk keripik tahu walik yang telah diproduksi. Hasil pengujian menunjukkan bahwa kadar asam lemak bebas produk keripik tahu walik adalah sebesar 0,01%. Hasil ini telah memenuhi SNI-01-4470-1998 tentang keripik tahu yang menyatakan bahwa kadar asam lemak bebas keripik tahu maksimal adalah 1%. Kadar asam lemak bebas dalam produk pangan berkaitan erat dengan keawetan produk pangan. Kadar asam lemak bebas berbanding terbalik dengan tingkat keawetan produk pangan, semakin tinggi kadar asam lemak bebas maka semakin singkat keawetan produknya, begitupun sebaliknya. Proses pemanasan suhu tinggi menyebabkan pembentukan asam lemak bebas pada produk makanan. Ketika dipanaskan, asam lemak tak jenuh terurai dan rantai ikatan rangkapnya terputus, mengakibatkan peningkatan jumlah asam lemak bebas yang terbentuk. Sedangkan rantai karbon yang terputus akan mengikat oksigen mengakibatkan peningkatan jumlah peroksida sehingga produk semakin cepat mengalami kerusakan [17].

3.4. *Masa Simpan*

Uji masa simpan bertujuan untuk mengetahui lama waktu produk keripik tahu walik dapat bertahan. Masa simpan produk merupakan jarak antara waktu produksi dan konsumsi produk

dalam keadaan layak, baik dari segi rasa, tekstur, aroma, penampilan, serta nilai gizinya [18]. Berakhirnya masa simpan produk ditandai dengan adanya penurunan mutu produk yang dipengaruhi oleh banyak faktor, seperti massa oksigen, uap air, cahaya, mikroorganisme, bahan kimia toksik atau *off flavor*. Kadar air merupakan salah satu faktor yang berpengaruh pada penurunan mutu produk makanan sebab kadar air berkaitan erat dengan aktivitas air pada produk. Semakin tinggi aktivitas air, maka semakin tinggi pula aktivitas mikroorganisme di dalam produk pangan. Selain itu, aktivitas air yang tinggi juga mempercepat terjadinya oksidasi lemak. Metode uji masa simpan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu metode *Accelerated Shelf-Life Testing* (ASLT), sebab diperlukan waktu yang singkat serta memiliki akurasi yang baik [19]. Proses uji masa simpan dilakukan dengan ASLT model Arrhenius dan diperoleh hasil uji yaitu 208 hari. Hasil ini cukup baik apabila dibandingkan dengan hasil penelitian lainnya mengenai masa simpan produk keripik, seperti pada penelitian pendugaan umur simpan keripik tempe sagu dalam pengemas aluminium foil diperoleh hasil seber 108 hari, serta dalam penelitian lain yang memperoleh hasil masa simpan untuk produk keripik ubi jalar dengan kemasan aluminium foil yaitu 155 hari dan 117 hari untuk kemasan PP [20, 21]. Penggunaan model Arrhenius dikarenakan produk yang diuji merupakan produk keripik yang mengandung lemak yang berasal dari hasil penggorengan di awal proses pembuatan yang dapat menyebabkan terjadinya oksidasi lemak selama penyimpanan [22]. Model Arrhenius didasarkan pada hubungan antara suhu dengan kecepatan penurunan mutu [23]. Penurunan mutu produk olahan pangan selama masan penyimpanan dapat terjadi pada parameter fisik maupun kimia [24]. Salah satu parameter mutu kristis pada produk keripik yaitu ketengikan. Adanya sisa minyak hasil penggorengan, mengakibatkan suatu produk keripik rentan mengalami oksidasi lemak selama penyimpanan [25].

Tabel 8. Hasil Uji Produk Keripik Tahu Walik

Parameter Uji	Hasil
Kadar air	0,01%
Kadar asam lemak bebas	0,01%
Masa Simpan	208 hari

3.5. Uji Organoleptik

Produk keripik tahu walik yang telah diproduksi dilakukan uji organoleptik terhadap 30 orang panelis kalangan remaja dan dewasa. Pengujian dilakukan pada produk keripik tahu walik dari segi penampilan, aroma, tekstur, rasa, dan tingkat kesukaan secara keseluruhan. Dari hasil penelitian, diperoleh tanggapan yang baik dari para panelis, yaitu 33% panelis menyatakan sangat suka dan 40% suka terhadap penampilan produk, 30% sangat suka dan 50% suka terhadap aroma produk, 63% sangat suka dan 20% suka terhadap tekstur produk, 67% sangat suka dan 17% suka terhadap rasa produk serta secara keseluruhan 33% panelis menyatakan sangat suka dan 53% suka terhadap produk keripik tahu walik yang telah diproduksi.

4. Kesimpulan

Produk keripik tahu walik yang dikeringkan menggunakan oven memiliki kadar air sesuai dengan SNI-01-2886-1998 yaitu sebesar 0,01% dan kadar asam sesuai dengan SNI-01-4470-1998 tentang keripik tahu, yaitu sebesar 0,01%. Selain itu, produk yang dihasilkan juga mendapat respon positif dari para panelis dalam uji organoleptik dari aspek penampilan, aroma, tekstur, rasa, dan tingkat kesukaan secara keseluruhan serta memiliki masa simpan selama 208 hari.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kami sampaikan kepada Kementerian Riset dan Teknologi Perguruan Tinggi Republik Indonesia yang telah memberikan dukungan finansial melalui Program Kemitraan Masyarakat dan kepada Tim Riset Merah Putih yang telah membantu berjalannya penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] K. Y. Ambara, I. N. Ustriyana and I. K. Rantau, "Profil Usaha Industri Kecil Tahu dan Tempe "Makmur Jaya" di Kecamatan Denpasar Barat, Kota Denpasar," *E-Journal Agribisnis dan Agrowisata*, vol. 6, no. 2, pp. 259-269, 2017.
- [2] Mariatun and H. I. Jauhari, "Studi Sanitasi Industri Rumah Tangga dalam Pengelolaan Tahu Tempe di Kelurahan Kekalik Jaya Kecamatan Sekarbela," *GEOGRAPHY: Jurnal Kajian Penelitian & Pengembangan Pendidikan*, vol. 6, no. 1, pp. 34-44, 2018.
- [3] X. Guan, X. Zhong, Y. Lu, R. Jia, H. Li and M. Zhang, "Changes of Soybean Protein during Tofu Processing," *Foods*, vol. 10, no. 7, p. 1594, 2021.
- [4] S. K. Pankaj and K. M. Keener, "A review and research trends in alternate frying technologies," *Current Opinion in Food Science*, vol. 16, pp. 74-79, 2017.
- [5] O. A. Rangel-Zuniga, C. Haro, C. Tormos, P. Perez-Martinez, J. Delgado-Lista, C. Marin, G. M. Quintana-Navarro, C. Cerda, G. T. Saez, F. Lopez-Segura, J. Lopez-Miranda, F. Perez-Jimenez and A. Camargo, "Frying oils with natural or added antioxidants content, which protect against postprandial oxidative stress, also protect against DNA oxidation damage," *European Journal of Nutrition*, vol. 56, no. 4, pp. 1597-1607, 2017.
- [6] S. S. Khayatzadeh, S. M. R. Kazemi-Bajestani, S. J. Mirmousavi, M. Heshmati, S. Khoshmohabbat, G. A. Ferns and M. Ghayour-Mobarhan, "Dietary behaviors in relation to prevalence of irritable bowel syndrome in adolescent girls," *Journal of Gastroenterology and Hepatology*, vol. 33, no. 2, pp. 404-410, 2017.
- [7] S. R. Ismail, S. K. Maarof, A. S. Siedar, A. Ali and S. L. Atkin, "Systematic review of palm oil consumption and the risk of cardiovascular disease," *PLoS One*, vol. 13, no. 2, p. e0193533, 2018.
- [8] O. C. Ekhtator, N. A. Udowelle, S. Igbiri, R. N. Asomugha, C. Frazzoli and O. E. Orisakwe, "Street foods exacerbate effects of the environmental burden of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Nigeria," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 6, pp. 5529-5538, 2018.
- [9] S. Tanvir, S. Sajjad and R. Roshan, "Awareness levels of prevention of cardiac diseases in general population of Rawalpindi and requirement of health education," *Public Health*, vol. 157, pp. 107-110, 2018.
- [10] F. Marangoni, C. Galli, A. Ghiselli, G. Lercker, C. La Vecchia, C. Maffei, C. Agostoni, D. Ballardini, O. Brignoli and P. Faggiano, "Palm oil and human health. Meeting report of NFI: Nutrition Foundation of Italy Symposium," *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, vol. 68, no. 6, pp. 643-655, 2017.
- [11] K. M. Barbosa, L. P. Cardoso, A. P. B. Ribeiro, T. G. Kieckbusch and M. H. M. Buscato, "Crystallization of low saturated lipid blends of palm and canola oils with sorbitan monostearate and fully hydrogenated palm oil," *Journal of Food Science and Technology*, vol. 55, no. 3, pp. 1104-1115, 2018.
- [12] A. N. Zaghi, S. M. Barbalho, E. L. Guiguer and A. M. Otoboni, "Frying process: From conventional to air frying technology," *Food Reviews International*, 2019.
- [13] AOAC, Official Methods of Analysis, Washington: AOAC, 2005.
- [14] AOCS, Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist Society, Urbana, Illinois: AOCS, 2012.
- [15] S. Cahyani and T. Hermanto, "Pengaruh Lama dan Suhu Pengeringan terhadap Karakteristik Organoleptik, Aktifitas Antioksidan dan Kandungan Kimia Tepung Kulit Pisang Ambon (*Musa acuminata colla*)," *Jurnal Sains dan Teknologi Pangan*, vol. 4, no. 1, pp. 2003-2016, 2019.

- [16] H. Sakti, S. Lestari and A. Supriadi, "Perubahan Mutu Ikan Gabus (*Channa striata*) Asap selama Penyimpanan," *Fishtech - Jurnal Teknologi Hasil Perikanan*, vol. 5, no. 1, pp. 11-18, 2016.
- [17] Asrina, Jamaluddin and F. Ratnawaty, "Kualitas Keripik Salak (*Salacca zalacca*) pada Berbagai Variasi Temperatur dan Waktu selama Penggorengan Hampa Udara," *Jurnal Pendidikan Teknologi Pertanian*, vol. 7, no. 1, pp. 67-78, 2021.
- [18] Institute of Food Science and Technology, "Shelf Life of Food," *J. Food Science*, vol. 39, pp. 861-865, 1974.
- [19] H. Harris and M. Fadli, "Penentuan Umur Simpan (Shelf Life) Pundang Seluang (*Rasbora* sp) yang Dikemas Menggunakan Kemasan Vakum dan Tanpa Vakum," *Jurnal Sainstek Perikanan*, vol. 9, no. 2, pp. 53-62, 2014.
- [20] Afriyanti, C. B. Handayani and A. I. N. Tari, "Pendugaan Umur Simpan Keripik Tempe Sagu dalam Pengemas Aluminium Foil," *Agrisaintifika Jurnal Ilmu-Ilmu Pertanian*, vol. 2, no. 1, 2018.
- [21] I. W. Budiastra, "Penentuan Umur Simpan Keripik Ubi Jalar dan Keripik Talas dalam Kemasan Plastik dan Aluminium Foil," IPB, Bogor, 2013.
- [22] E. R. N. Herawati, R. Nurhayati, M. Angwar, V. Wakhida and R. B. Katri, "Pendugaan Umur Simpan Keripik Pisang Salut Cokelat "Purbarasa" Berdasarkan Angka Thio Barbituric Acid (TBA) dengan Metode Accelerated Shelf Life Test (ASLT) Model Arrhenius," *Reaktor*, vol. 17, no. 3, pp. 118-125, 2017.
- [23] T. E. Haryati, H. Feronika and Ahmadi, "Pendugaan Umur Simpan Menggunakan Metode Accelerated Shelf-Life Testing (ASLT) dengan Pendekatan Arrhenius pada Produk Tape Ketan Hitam Khas Mojokerto Hasil Sterilisasi," *Jurnal Pangan dan Agroindustri*, vol. 3, no. 1, pp. 156-165, 2015.
- [24] Y. Rosalina and S. Evalina, "Kajian Perubahan Mutu Selama Peyimpanan dan Pendugaan Umur Simpan Keripik Ikan Beledang dalam Kemasan Polypropylene Rigid," *Jurnal Teknologi dan Industri Pertanian Indonesia*, vol. 7, pp. 1-6, 2015.
- [25] N. S. Sonia, C. Mini and P. R. Geethalekshmi, "Potency of Banana Peel Application and Packaging in Enhancing Shelf Life of Banana Chips," *International Journal of Applied and Pure Science and Agriculture*, vol. 1, no. 5, pp. 58-66, 2015.

Pengaruh Penambahan Jahe Terhadap Kadar Flavonoid, Fenolik dan Antioksidan Pada Produk Pangan Kue Nastar

Effect of Addition of Ginger on Flavonoid, Phenolic and Antioxidant Levels in Nastar Cake Food Products

Asrul Bahar*, Pirim Setiarso, Tanti Utami Dewi, Nita Kusumawati

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang Wiyata No.62, Kota Surabaya, Indonesia

*corresponding author: asrulbahar@unesa.ac.id

Abstrak. Indonesia merupakan negara agraris dengan luasnya lahan dan perairan yang memadai dapat membudidayakan tanaman herbal terutama jahe. Pengolahan jahe menjadi kue nastar jahe merupakan keberlanjutan program budidaya tanaman herbal di desa Baureno Bojonegoro. Penelitian dilakukan dengan memvariasi kue nastar menggunakan jahe dan tanpa jahe untuk mengetahui pengaruh penambahan jahe terhadap nilai total flavonoid, fenolik, aktivitas antioksidan dan sifat organoleptik. Metode yang digunakan yaitu metode pemanggangan menggunakan oven pada suhu 140°C selama 30 menit. Penambahan jahe dapat meningkatkan nilai total flavonoid (67,9710 mg/100 menjadi 95,6233 mg/100), fenolik (18,5927 mg/100 menjadi 21,6897 mg/100) dan aktivitas antioksidan (0,3079 ppm menjadi 0,2165 ppm) tergolong sangat kuat. Hasil uji organoleptik kue nastar tanpa jahe menunjukkan penampilan (sangat suka 38% dan suka 40%), aroma (sangat suka 40% dan suka 48%), tekstur (sangat suka 65% dan suka 25%), rasa (sangat suka 68% dan suka 15%), keseluruhan sifat organoleptik (sangat suka 35% dan suka 48%) dan kue nastar jahe menunjukkan penampilan (sangat suka 40% dan suka 37%), aroma (sangat suka 38% dan suka 40%), tekstur (sangat suka 55% dan suka 32%), rasa (sangat suka 65% dan suka 17%), keseluruhan sifat organoleptik (sangat suka 33% dan 53%). Penambahan jahe pada kue nastar meningkatkan nilai total flavonoid, fenolik, aktivitas antioksidan.

Kata-kata kunci: Kue Kering, Nastar, Jahe

Abstract. Indonesia is an agricultural country with adequate land and waters that can cultivate herbal plants, especially ginger. Processing ginger into ginger nastar cake is a continuation of the herbal plant cultivation program in Baureno village, Bojonegoro. The study was conducted by varying the nastar cake using ginger and without ginger to determine the effect of adding ginger to the total value of flavonoids, phenolics, antioxidant activity and organoleptic properties. The method used is roasting using an oven at a temperature of 140°C for 30 minutes. The addition of ginger can increase the total value of flavonoids (67.9710 mg/100 to 95.6233 mg/100), phenolic (18.5927 mg/100 to 21.6897 mg/100) and antioxidant activity (0.3079 ppm to 0, 2165 ppm) is very strong. The organoleptic test results of nastar cake without ginger showed appearance (liked 38% very much and liked 40%), aroma (liked 40% very much and liked 48%), texture (65% liked very much and liked 25%), taste (liked 68% very much) and liked 15%), overall organoleptic properties (35% liked very much and liked 48%) and ginger nastar cake showed appearance (very liked 40% and liked 37%), aroma (38% liked very much and liked 40%), texture (strongly like 55% and like 32%), taste (65% like very much and like 17%), overall organoleptic properties (highly like 33% and 53%). The addition of ginger to nastar cake increased the total value of flavonoids, phenolic, antioxidant activity.

Keywords: Crackers, Nastar, Ginger

1. Pendahuluan

Indonesia merupakan salah satu negara agraris yang penduduknya sebagian besar bermata pencaharian sebagai petani [1]. Lahan yang luas dan perairan yang memadai dapat membudidayakan banyak jenis tanaman terutama tanaman herbal. Tanaman herbal merupakan jenis tanaman yang dapat digunakan untuk mengobati berbagai macam penyakit [2]. Pemanfaatan tanaman sebagai pengobatan

juga dapat ditemukan pada tanaman rempah karena kandungan tanaman rempah berupa senyawa fitokimia yang dihasilkan dari proses metabolisme tanaman. Rempah-rempah berasal dari akar, batang, daun, biji, bunga, umbi, kulit kayu, rimpang (*rhizome*), atau bagian tanaman lainnya. Salah satu rempah yang berasal dari rimpang (*rhizome*) adalah jahe [3].

Jahe (*Zingiberofficinale (L.) Rosc*) adalah sejenis rempah-rempah yang banyak mengandung senyawa gingerol, paradol dan shagaol yang dapat menurunkan risiko aterosklerosis, inflamasi, angiogenesis dan stres oksidatif[4]. Selain itu, jahe juga mengandung senyawa flavonoid dan protease yang dikenal memiliki aktivitas antioksidan yang bermanfaat bagi kesehatan [5]. Berdasarkan bentuk, ukuran rimpang dan warna, jahe dapat dibedakan menjadi tiga jenis yaitu jahe gajah (*Z. officinale var. Roscoe*), jahe emprit (*Z. officinale var. Amarum*) dan jahe merah (*Z. officinale var. Rubrum*) [6]. Ketiga jahe tersebut mengandung senyawa aktif yang dibedakan menjadi dua kelompok senyawa, yakni senyawa volatil dan senyawa non volatil. Sebagian besar senyawa volatile terdiri dari *sesquiterpene* (> 50%) dan *monoterpenes* yang memberikan aroma khas dengan tingkat relatif tetap sebesar 1-3%. Turunan sesquiterpene yang terkandung dalam rimpang jahe meliputi zingiberene (9,5%), ar-curcumene (6,6%), β -sesquiphelandrene (27,16%) dan β -bisabolane (11,4%)[7]. Sementara itu, turunan *monoterpene* mengandung *α -pinene*, *bornyl acetate*, *borneol*, *camphene*, *p-cymene*, *cineol*, *citral*, *cumene*, *β -elemene*, *farnesene*, *β -phelandrene*, *geraniol*, *limonene*, *linalol*, *myrcene*, *β -pinene* dan *sabinene*. Senyawa non volatil, yaitu oleoresin (3,5 sampai 33,3%), dengan kandungan *gingerol*, *shogaol*, *gingediol*, *gingediasetat*, *gingerdion*, dan *gingerenon*. Komponen tersebut dapat memberi rasa pedas dan tajam yang dapat berperan aktif dalam menghancurkan membrane sel pada bakteri [8]. Kandungan senyawa-senyawa yang terdapat pada tanaman jahe berpotensi untuk dimanfaatkan dan ditingkatkan daya guna serta nilai ekonomisnya.

Salah satu upaya memanfaatkan dan meningkatkan daya guna serta nilai ekonomis dengan mengolah jahe menjadi produk. Pengolahan jahe menjadi produk pangan merupakan kegiatan keberlanjutan program budidaya tanaman herbal terutama jahe di Desa Baureno, Bojonegoro. Jahe diolah dalam jenis produk olahan pangan kue kering yaitu kue nastar.

Kue nastar merupakan salah satu jenis kue kering yang terbuat dari campuran tepung terigu, mentega dan telur yang ditambahkan isi berupa selai. Selai merupakan hasil pengolahan dari daging buah yang dihaluskan dengan gula pasir yang dimasak hingga mengental. Dalam pembuatan selai, komposisi standar menggunakan perbandingan antara daging buah yang dihaluskan sebesar 45% dan gula pasir sebesar 35% [9].

Pada penelitian ini, dilakukan pembuatan dua jenis kue yaitu kue nastar dengan selai campuran nanas jahe dan kue nastar dengan selai nanas tanpa jahe sebagai pembanding. Metode yang digunakan adalah metode pemanggangan menggunakan oven pada suhu 140°C selama 30 menit. Kedua produk dianalisis dengan uji flavonoid, fenolik, aktivitas antioksidan dan organoleptic. Hasil uji dibandingkan untuk mengetahui pengaruh penambahan jahe pada selai kue nastar.

2. Bahan dan Metode

2.1. Bahan

Jenis jahe yang digunakan yaitu jahe gajah yang diperoleh dari hasil panen masyarakat Baureno, Bojonegoro, tepung terigu, tepung maizena, telur, mentega, margarin, roombutter, vanili, gula halus, gula pasir, cengkeh, dan nanas dengan peralatan yaitu oven, mixer, timbangan digital, kompor, wajan, spatula, loyang, sendok, talenan, pisau, ayakan dan kuas.

2.2. Pembuatan Selai Nanas Jahe

Dalam pembuatan selai nanas jahe, diawali dengan mengupas kulit nanas dan jahe menggunakan pisau kemudian dicuci hingga bersih. Selanjutnya, memarut 400 gram nanas dan 100 gram jahe menggunakan parutan kemudian parutan nanas dan jahe dipanaskan bersamaan dengan 100 gram gula pasir menggunakan wajan dengan suhu 70°C selama 60

menit lalu ditambahkan 15 gram margarin dan 15 gram mentega diaduk selama 30 menit. Prosedur yang sama dilakukan untuk pembuatan selai nanas tanpa jahe dengan tidak menambahkan jahe.

2.3. *Pembuatan Kue Nastar Jahe*

Langkah awal yaitu pembuatan adonan kue kering. Sebanyak 125 gram mentega, 125 gram margarin dan 3 butir kuning telur dicampur menggunakan *mixer* selama 20 menit kemudian ditambahkan 110 gram gula halus lalu dicampur menggunakan *mixer* hingga adonan homogen. Selanjutnya, pembuatan adonan siap cetak dengan mencampurkan hasil ayakan 280 gram tepung terigu protein sedang, 100 gram tepung jagung, 110 gram susu, dan 2,5 gram vanili ke dalam adonan kemudian ditambahkan 75 gram keju parut dan diuleni selama 25 menit hingga adonan homogen dan siap dicetak. Pemanggangan adonan diawali dengan menimbang adonan 10 gram menggunakan timbangan digital kemudian adonan dipipihkan dan diisi dengan selai nanas jahe sebanyak 2 gram. Selanjutnya, adonan dibentuk menjadi bulat lalu diletakkan di loyang yang telah ditaburi tepung terigu dan margarin kemudian dipanggang menggunakan oven dengan suhu 140°C selama 30 menit. Permukaan kue kering dilapisi dengan campuran 1 butir kuning telur, 7,5 gram susu dan pewarna makanan kuning menggunakan kuas untuk menghasilkan warna kue menarik. Selanjutnya, adonan dioven kembali menggunakan oven dengan suhu 140°C selama 30 menit. Prosedur yang sama dilakukan untuk pembuatan kue nastar tanpa jahe dengan selai nanas tanpa jahe.

2.4. *Uji Flavonoid Total*

Penentuan flavonoid total dengan metode aluminium klorida menggunakan kuersetin untuk menentukan kurva standar dengan berbagai konsentrasi yaitu 30 ppm, 50 ppm, 70 ppm, 90 ppm, dan 110 ppm, yang kemudian diperoleh panjang gelombang maksimum 442 nm. Preparasi sampel dilakukan dengan metode maserasi menggunakan pelarut aquades. Konsentrasi larutan sampel primer yang digunakan adalah 10%. Selanjutnya 0,5 mL larutan sampel ditambahkan 1,5 mL etanol p.a; 0,1 mL 10% AlCl₃; 0,1 mL CH₃COOK 1 M; 2,8 mL aquades kemudian divorteks dan diinkubasi selama 30 menit pada suhu kamar. Pengukuran absorbansi sampel dilakukan dengan spektrofotometer Shimadzu UV-1800 pada panjang gelombang maksimum 442 nm. Sampel dibuat tiga kali pengulangan setiap analisis untuk mendapatkan nilai absorbansi rata-rata [10]. Nilai flavonoid total dapat dihitung melalui persamaan sebagai berikut :

$$\text{Flavonoid total (mg/100 g)} = \frac{\text{konsentrasi } \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}\right) \times \text{volume sampel (mL)}}{\text{massa sampel (g)}} \times \text{fp}$$

2.5. *Uji Fenolik Total*

Penentuan fenol total dengan metode Ciocalteau folin menggunakan asam galat untuk menentukan kurva standar dengan berbagai konsentrasi yaitu 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, dan 50 ppm yang kemudian diperoleh panjang gelombang maksimum 742 nm. Preparasi sampel dilakukan dengan metode maserasi menggunakan pelarut aquadest. Konsentrasi larutan sampel yang digunakan adalah 2% dari pengenceran bertahap larutan sampel primer 10%. Selanjutnya, tambahkan 0,5 mL larutan sampel ke dalam 1,5 mL reagen Folin Ciocalteau 10% dan diamkan selama 3 menit. Kemudian ditambahkan 1,2 mL Na₂CO₃ 7%, divortex selama 3 detik, dan diinkubasi selama 30 menit pada suhu kamar. Pengukuran absorbansi sampel dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer Shimadzu UV-1800 pada panjang gelombang maksimum 742 nm. Pengambilan sampel dilakukan tiga kali pengulangan untuk setiap analisis, untuk mendapatkan nilai absorbansi rata-rata. Kandungan fenol diperoleh dalam mg setara asam galat/g ekstrak [11]. Nilai fenolik total dapat dihitung melalui persamaan sebagai berikut :

$$\text{Fenolik total (mg/100 g)} = \frac{\text{konsentrasi } \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}\right) \times \text{volume sampel (mL)}}{\text{massa sampel (g)}} \times \text{fp}$$

2.6. Uji Aktivitas Antioksidan

Penentuan aktivitas antioksidan dilakukan dengan menggunakan metode DPPH. Persiapan sampel dalam menentukan aktivitas antioksidan menggunakan metode maserasi, 10 gram sampel dilarutkan dalam metanol menggunakan labu ukur 100 mL dan kertas saring untuk memisahkan filtrat dan residu, sehingga diperoleh konsentrasi larutan sampel primer 10%. Selanjutnya larutan sampel primer 10% diencerkan dalam berbagai konsentrasi yaitu 4%; 5%; 6%; 7%; dan 8%. Setiap sampel yang diperoleh dari pengenceran bertingkat diambil 2 mL, dimasukkan ke dalam tabung reaksi, dan ditambahkan 2 mL larutan DPPH 50 ppm, kemudian didiamkan selama 60 menit dalam ruangan gelap pada suhu kamar. Pengukuran absorbansi sampel dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer Shimadzu UV-1800 pada panjang gelombang maksimum 515 nm. Sampel dibuat tiga kali pengulangan setiap analisis, untuk mendapatkan nilai absorbansi rata-rata [12]. Aktivitas antioksidan dihitung melalui persamaan sebagai berikut :

$$\text{Aktivitas antioksidan (\%)} = \frac{\text{Absorbansi blanko} - \text{Absorbansi sampel}}{\text{Absorbansi blanko}} \times 100\%$$

2.7. Uji Organoleptik

Pengujian organoleptic untuk mengetahui respon dan tingkat daya terima panelis terhadap kue nastar jahe dan kue nastar tanpa jahe. Metode yang digunakan yaitu uji hedonic meliputi penampilan, aroma, rasa, dan tingkat kesukaan kepada 30 panelis [13].

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Penambahan jahe pada kue nastar dapat meningkat kadar flavonoid, kadar fenolik dan aktivitas antioksidan. Hal ini terjadi karena jahe (*Zingiberofficinale (L.) Rosc*) mengandung senyawa fenolik (gingerol, paradol dan shagaol) yang dapat menurunkan risiko aterosklerosis, inflamasi, angiogenesis dan stres oksidatif [4]. Selain senyawa fenolik, jahe juga mengandung senyawa flavonoid dan protease yang dikenal memiliki aktivitas antioksidan yang bermanfaat bagi kesehatan [5].

3.1 Analisis Kadar Total Flavonoid dan Fenolik

Tabel 9. Hasil Uji Flavonoid dan Fenolik Kue Nastar

Sampel	Total Flavonoid (mg/100)	Total Fenolik (mg/100)
Kue nastar tanpa jahe	67,9710	18,5927
Kue nastar jahe	95,6233	21,6897

Penambahan jahe pada selai kue nastar dapat meningkatkan nilai total flavonoid dapat dilihat pada Tabel-1. Widiyana *et. al*(2021) menyatakan semakin banyak penambahan bubuk jahe emprit maka semakin meningkat pula nilai total flavonoid. Hal ini dapat terjadi karena kandungan senyawa flavonoid sebesar 0,14 mgQE/g pada bubuk jahe emprit. Senyawa flavonoid tersebut antara lain kuersetin, katekin, epikatekin dan rutin [14].

Hasil uji fenolik pada kue nastar menunjukkan bahwa penambahan jahe pada selai kue nastar jahe dapat meningkatkan total fenolik karena adanya senyawa fenol pada jahe. Senyawa fenolik merupakan salah satu penyusun oleoresin yang dapat memberikan rasa pedas. Hal ini sesuai dengan penelitian Susanti *et. al*(2015) menyatakan perendaman sampel pada larutan jahe dapat meningkatkan kadar total fenol seiring dengan peningkatan aktivitas antioksidannya. Selain itu, penelitian Hedi *et. al* menunjukkan bahwa penambahan ekstrak jahe mampu meningkatkan kandungan total fenol yang signifikan.

3.2. *Analisis Aktivitas Antioksidan*

Secara kimia, antioksidan adalah senyawa reduktan yang memberikan elektron kepada radikal bebas untuk menginaktivasi berkembangnya reaksi oksidasi dengan cara mengikat radikal bebas sehingga dapat menghambat kerusakan sel (Winarsi, 2007). Dalam tubuh, antioksidan berfungsi sebagai penangkap radikal bebas. Senyawa antioksidan dapat dibagi menjadi dua yaitu antioksidan sintetik dan antioksidan alami. Salah satu antioksidan alami yaitu jahe. Aktivitas antioksidan dipengaruhi oleh senyawa fenol dan flavonoid. Semakin tinggi kandungan fenol dan flavonoid maka semakin tinggi aktivitas antioksidannya [15]. Hasil uji aktivitas antioksidan, penambahan jahe pada kue nastar dapat meningkatkan aktivitas antioksidan yang ditandai dengan menurunnya nilai IC_{50} dari 0,3079 ppm menjadi 0,2165 ppm. Semakin kecil nilai IC_{50} maka semakin besar aktivitas antioksidannya [16]. Hal ini dapat terjadi karena jahe terbukti mengandung antioksidan yang cukup tinggi seperti gingerol dan shogaol dan sangat efisien untuk menghambat radikal bebas superoksida [17]. Sifat antioksidan ditentukan berdasarkan nilai IC_{50} , kedua kue memiliki nilai IC_{50} kurang dari 50 ppm maka kedua kue memiliki sifat antioksidan sangat kuat [16].

Tabel 2. Hasil Aktivitas Antioksidan Kue Nastar

Sampel	IC_{50} (ppm)	Sifat Antioksidan
Kue nastar tanpa jahe	0,3079	Sangat kuat
Kue nastar jahe	0,2165	Sangat Kuat

3.3. *Analisis Organoleptik*

Uji organoleptic merupakan salah satu faktor penting untuk mengukur penerimaan konsumen. Parameter yang diamati meliputi penampilan, aroma, tekstur, rasa, dan keseluruhan sifat organoleptik [18].

Tabel 3. Hasil Uji Organoleptik Kue Nastar

Parameter	Penilaian	Sampel	
		Kue Nastar Tanpa Jahe	Kue Nastar Jahe
Penampilan	Sangat suka	38%	40%
	Suka	40%	37%
Aroma	Sangat suka	40%	38%
	Suka	48%	40%
Tekstur	Sangat suka	65%	55%
	Suka	25%	32%
Rasa	Sangat suka	68%	65%
	Suka	15%	17%
Keseluruhan sifat organoleptik	Sangat suka	35%	33%
	Suka	48%	53%

Tabel-3 menunjukkan penambahan jahe pada selai kue nastar tidak berpengaruh secara signifikan terhadap penampilan, aroma, rasa dan keseluruhan sifat organoleptic. Secara umum, kue nastar jahe dapat dikatakan bisa diterima oleh panelis.



(a)

(b)

Gambar 4. Kue nastar : (a) dengan jahe; dan (b) tanpa jahe

- **Penampilan**

Penampilan meliputi bentuk dan warna dapat memberikan kesan pertama dan menentukan penerimaan panelis terhadap produk [19]. Warna kue yang baik yaitu berwarna kuning kecoklatan [20]. Hasil uji organoleptik penampilan pada kue nastar tanpa jahe menunjukkan penilaian sangat suka 38% dan suka 40% sedangkan kue nastar jahe menunjukkan penilaian sangat suka 40% dan suka 37%. Hal ini menunjukkan penambahan jahe tidak memberikan pengaruh secara signifikan terhadap penampilan pada uji organoleptik.
- **Aroma**

Aroma merupakan senyawa volatile dari makanan yang berasal dari rangsangan syaraf-syaraf olfaktori. Dengan penambahan jahe pada selai kue nastar dapat memberikan aroma khas karena jahe mengandung senyawa volatile yaitu minyak atsiri yang terdiri dari zingiberen ($C_{12}H_{24}$) dan zingiberol ($C_{15}H_{26}O$) [20]. Hal ini menunjukkan adanya penambahan jahe berpengaruh namun tidak signifikan terhadap aroma kue nastar. Hasil uji organoleptik aroma pada kue nastar tanpa jahe menunjukkan penilaian sangat suka 40% dan suka 48% sedangkan kue nastar jahe menunjukkan penilaian sangat suka 38% dan suka 40%.
- **Tekstur**

Pada kue kering, tekstur berkaitan dengan kekesaran, kemudahan untuk dipatahkan dan konsistensi pada gigitan pertamanya [21]. Penambahan jahe pada selai kue nastar tidak memberikan pengaruh secara signifikan terhadap tekstur. Hasil uji organoleptik tekstur pada kue nastar tanpa jahe menunjukkan penilaian sangat suka 65% dan suka 25% sedangkan kue nastar jahe menunjukkan penilaian sangat suka 55% dan suka 32%.
- **Rasa**

Rasa merupakan sensasi yang timbul setelah memasukkan makanan ke dalam mulut. Konsentrasi, suhu, senyawa kimia dan interaksi komponen rasa dapat mempengaruhi rasa dari produk makanan [22]. Penambahan jahe berpengaruh namun tidak signifikan terhadap rasa kue nastar jahe. Adanya senyawa non volatile yaitu oleoresin dengan kandungan *gingerol*, *shogaol*, *gingediol*, *gingediasetat*, *gingerdion*, dan *gingerenon* yang memberikan rasa pedas dan tajam pada kue nastar jahe [8].
- **Keseluruhan sifat organoleptic**

Penentuan keseluruhan sifat organoleptic dapat ditentukan dengan meninjau penampilan, aroma, tekstur dan rasa. Hasil uji organoleptic keseluruhan sifat organoleptik pada kue nastar tanpa jahe menunjukkan penilaian sangat suka 35% dan suka 48% sedangkan kue nastar jahe menunjukkan penilaian sangat suka 33% dan suka 53%. Secara keseluruhan, penambahan jahe pada kue nastar jahe tidak berpengaruh secara signifikan terhadap sifat organoleptik

4. Kesimpulan

Penambahan jahe pada kue nastar dapat meningkatkan kadar total flavonoid, total fenolik, dan aktivitas antioksidannamun tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap penampilan, aroma, tekstur, dan rasa pada sifat organoleptic.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Kementerian Riset dan Teknologi Perguruan Tinggi Republik Indonesia yang telah memberikan dukungan keuangan melalui Program Kemitraan Masyarakat dan Tim Riset Merah Putih yang telah membantu berjalannya penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] S. P. Nugraha and W. R. Agustiniingsih, "Pelatihan penanaman tanaman obat keluarga (TOGA)," *Jurnal Inovasi dan Kewirausahaan*, vol. 4, no. 1, pp. 58-62, 2015.
- [2] A. Hariana, *Tumbuhan obat dan khasiatnya*, 2 ed., Depok: Penebar Swadaya, 2008.
- [3] C. C. De Guzman and J. S. Siemonsma, *Proses-plant resources of south-east asia* no. 13, The Leiden: Backhuys, 1999.
- [4] K. Srinivasan, "Ginger rhizomes (*Zingier officinale*): Aspice with multiple health beneficial potentials," *Pharma Nutrition*, vol. 5, no. 1, pp. 18-28, 2017.
- [5] M. A. Awang, A. Azelan, N. A. Aqila, M. Wan, R. A. Aziz and R. Hasham, "Influence of processing parameters on the yield and 6-gingerol content of *Zingiber officinale* extract.," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 611, pp. 18-28, 2014.
- [6] P. Khaushik, "Evaluation of various crude extracts of zingiber officinale rhizome for potential antibacterial activity: a study in vitro," *Scientific Research, India Department of Botany And Microbiology*, 2011.
- [7] G. Singh, I. Kapoor, S. Singh, C. Reluani, M. Lampasona and C. Catalan, "Chemisrty, antioxidant and antimicrobial investigations on essential oil and oleoresins of *Zingiber officinalis*," *Food Chem Toxicol*, vol. 4, no. 6, pp. 3295-302, 2008.
- [8] G. El Baroty, H. El Baky, R. Farag and M. Saleh, "Characterization of antioksidant and antimicrobial compounds of cinnamon and ginger essential oils," *African Journal of Biochemistry Research*, vol. 4, no. 6, pp. 167-174, 2010.
- [9] B. Soetrisno, "Pengaruh penggunaan daun stevia sebagai pemanis alami terhadap karakteristik organoleptik selai kue nastar," vol. 4, no. 2, pp. 45-64, 2018.
- [10] Aminah, N. Tomayahu and Z. Abidin, "Penetapan kadar flavonoid total ekstrak etanol kulit buah alpukat (*Persea americana* Mill.) dengan metode spektrofotometri UV-Vis," *Jurnal Fitofarmaka Indonesia*, vol. 4, no. 2, pp. 226-230, 2017.
- [11] A. R. Ahmad, Juwita, S. A. D. Ratulangi and A. Malik, "Penetapan kadar fenolik dan flavonoid toal ekstrak metanol buah dan dau patikala (*Etlingera elatior* (Jack) R.M.SM)," *Pharm Sci Res*, vol. 2, no. 1, pp. 1-10, 2015.
- [12] Novelina, N. Nazir and M. R. Adrian, "The improvement lycopene availability and antioxidant activities of tomato (*Lycopersicum seculentum*, mill) jelly drink," *Agriculture and Agicultural Science Procedia*, vol. 9, pp. 328-334, 2016.
- [13] Noviyanti, S. Wahyuni and M. Syukri, "Analisis penilaian organoleptik cake brownies substitusi tepung wikau maombo," *Jurnal Sains dan Teknologi Pangan*, vol. 1, no. 1, pp. 58-66, 2016.
- [14] A. Ghasemzadeh, H. Z. Jafar and A. Rahmat, "Synthesis of phenolic and flavonoids in ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) and their effect on photosynthesis rate," *Molecular Science*, vol. 11, pp. 4539-4555, 2010.
- [15] I. G. Widiyana, N. M. Yusa and I. M. Sugitha, "Pengaruh penambahan bubuk jahe emprit (*Zingiber officinale* var. *Amarum*) terhadap karakteristik teh celup herbal daun ciplukan (*Physalis angulata* L.)," *Jurnal Ilmu dan Teknologi Pangan*, vol. 10, no. 1, pp. 45-56, 2021.
- [16] A. Widyasanti, D. Rohdiana and N. Ekatama, "Aktivitas antioksidan ekstrak teh putih (*Camellia sinensis*) dengan metode DPPH (2,2 Difenil-1- Pikrilhidrazil)," *Fortech*, vol. 1, no. 1, pp. 1-9, 2016.
- [17] M. E. Hartati, "Pengaruh penambahan pati jahe hasil samping pembuatan jahe instan pada mutu kue kering," *Jurnal Teknologi Pangan*, pp. 24-31, 2013.
- [18] P. J. Fellows, *Food processing technology, principle and practice*, 2nd ed., England: CRC Press, 2000.
- [19] Febrianti, L. Karimuna and Ansharullah, "Pengaruh penggunaan sirup glukosa terhadap karakteristik organoleptik dan nilai gizi kue nastar keju," *Jurnal Sains dan Teknologi Pangan*, vol. 2, no. 2, pp. 435-443, 2017.
- [20] Winarno, *Kimia pangan dan gizi*, Jakarta: Gramedia Pustaka utama, 2004.
- [21] V. Manju and N. Nalini, "Chemopreventive efficacy of ginger, a naturally occurring anticarcinogen during the initiation, post initiation stages of 1,2 dimethyl hydrazine-induced colon cancer," *Clin Chim Acta*, vol. 358, pp. 60-67, 2005.

- [22] A. R. Ahmad, Juwita, S. A. D. Ratulangi and A. Malik, "Penetapan kadar fenolik dan flavonoid total ekstrak methanol buah dan daun patikala *Etilingera elatior* (Jack) R.M.SM)," *Pharm Sci Res*, vol. 2, no. 1, pp. 1-10, 2015.

Hubungan Peroksidasi Lipid Dan Asam Sialat Serum Pada Diabetes Mellitus Tipe 2

Relationship Between Lipid Peroxidation And Serum Sialic Acid In Type 2 Diabetes Mellitus

Isra Leman Nalo*, Ahmad Hamim Sadewa**, Arta Farmawati**, Pramudji Hastuti**

*MAN Tojo Una-Una, Kec. Ampana Tete, Kab. Tojo Una-Una, Sulawesi Tengah, Indonesia

** Program Studi Magister Ilmu Biomedik, Fakultas Kedokteran, Universitas Gadjah Mada

*corresponding author: israleman86@gmail.com

Abstrak. Data IDF menunjukkan bahwa pasien diabetes mellitus (DM) di Indonesia tercatat sekitar 8,5 juta jiwa pada tahun 2013 dan diperkirakan meningkat 14,1 juta jiwa pada tahun 2035. Dari semua kasus DM, diabetes mellitus tipe 2 (DMT2) memiliki prevalensi tertinggi yang mencapai 90-95%. DMT2 merupakan hiperglikemia kronis yang memicu terjadinya stress oksidatif. Stres oksidatif terjadi karena menurunnya aktivitas antioksidan dan meningkatnya produksi radikal bebas. Interaksi radikal bebas dengan lipid membran menghasilkan beberapa produk peroksidasi lipid termasuk malondialdehid (MDA). Asam sialat merupakan komponen glikolipid dan glikoprotein yang juga ditemukan pada membran sel. Asam sialat berperan penting sebagai antioksidan untuk menangkap H_2O_2 . Penelitian ini bertujuan membandingkan hubungan antara kadar MDA dan kadar asam sialat pada penderita DMT2. Desain penelitian adalah studi kasus-kontrol, dimana kelompok kontrol dan kelompok DMT2 masing-masing sebanyak 35 subjek. Secara statistik, hasil penelitian menunjukkan bahwa kadar MDA antara kelompok kontrol dan DMT2 tidak terdapat perbedaan bermakna ($p>0,05$), namun kadar asam sialat serum antar kelompok menunjukkan perbedaan yang bermakna ($p<0,05$). Sehingga disimpulkan tidak terdapat hubungan yang bermakna antara kadar MDA dan asam sialat serum pada pasien DMT2, meskipun kadar asam sialat serum ditemukan berbeda pada kelompok kontrol dan DMT2.

Kata-kata kunci : DMT2, stress oksidatif, peroksidasi lipid, MDA, asam sialat.

Abstract.

IDF's data shows that patient of diabetes mellitus (DM) in Indonesia be recorded about 8.5 million in 2013 and estimated reaching up to 14.1 million in 2035. All cases of DM, type 2 diabetes mellitus (T2DM) has the highest prevalence of approximately 90-95%. T2DM is chronic hyperglycemia triggering to oxidative stress. Oxidative stress occurs due to decreased antioxidant activity and increased production of free radicals. The interaction of free radicals with membrane lipids produces several lipid peroxidation products including malondialdehyde (MDA). Sialic acid is a component of glycolipids and glycoproteins that are also constructed in cell membranes. Sialic acid plays important role as an antioxidant to catch H_2O_2 . This study aims to compare the correlation between MDA and sialic acid levels in T2DM. The research design was a case-control study, in which the control group and the DMT2 group were each of 35 subjects. Statistically, the results showed that there was no significant difference on the MDA levels between the control group and T2DM ($p>0.05$), however, the serum sialic acid levels both groups showed a significant difference ($p<0.05$). It is concluded that there is no significant relationship between the levels of MDA and serum sialic acid levels in T2DM patients, although serum sialic acid levels were found to be different in the control and T2DM groups.

Keywords: T2DM, stress oxidative, peroxidation lipid, MDA, sialic acid.

1. Pendahuluan

Diabetes melitus (DM) termasuk masalah kesehatan yang serius karena mortalitas dan morbiditasnya yang tinggi baik di dunia maupun di Indonesia. Menurut *International Diabetes Federation* (IDF) bahwa penderita DM di dunia dari 382 juta orang pada tahun 2013 menjadi 592 juta orang pada tahun 2035 [1]. Di negara berkembang seperti Indonesia, penderita DM terus

meningkat [2]. Di Indonesia, penderita DM terdapat sekitar 8,5 juta orang pada tahun 2013 dan meningkat sekitar 14,1 juta orang pada tahun 2035. Hal ini menjadikan Indonesia sebagai negara urutan ketujuh setelah Tiongkok, India, Amerika, Brazil, Rusia dan Meksiko dengan prevalensi DM tertinggi dan diperkirakan menempati urutan keenam pada tahun 2035.

Dari semua kasus DM, Diabetes melitus tipe 2 (DMT2) dianggap memiliki prevalensi tertinggi sekitar 90-95%. DMT2 merupakan penyakit metabolik yang ditandai adanya hiperglikemia kronis dan abnormalitas metabolisme karbohidrat, protein dan lipid akibat gangguan pada sekresi insulin, kerja insulin, atau keduanya, yang berkontribusi terhadap stress oksidatif dan proses inflamasi [3, 4, 5].

Stres oksidatif terjadi karena menurunnya aktivitas antioksidan dan meningkatnya produksi radikal bebas *reactive oxygen species* (ROS) [6]. ROS bersifat sangat reaktif dan memiliki masa hidup yang lama sehingga dapat menyerang, memodifikasi dan merusak semua biomolekul seluler, termasuk *deoxyribonucleic acid* (DNA), *ribonucleic acid* (RNA), karbohidrat, protein, dan lipid membrane [7,8]. Beberapa komponen lipid membran sel, terutama glikolipid, kolesterol, dan *polyunsaturated fatty acids* (PUFAs) dari residu fosfolipid, diketahui menjadi target modifikasi dan kerusakan oksidatif oleh ROS [9]. Interaksi ROS dengan lipid membran menyebabkan dan meningkatkan peroksidasi lipid yang menghasilkan pembentukan aldehid-aldehid dengan gugus karbonil terminal yang reaktif seperti 4-hidroksi-2-nonenal (HNE), akrolein, dan malondialdehida [10,11]. Produk biomolekul yang teroksidasi oleh ROS ini sering digunakan sebagai *marker* untuk mendeteksi aktivitas stres oksidatif dalam sel.

Malondialdehida (MDA) merupakan salah satu hasil akhir dari reaksi berantai dari peroksidasi lipid yang ditemukan meningkat pada DMT2 [10,12]. Peningkatan konsentrasi MDA dilaporkan seiring meningkatnya kadar glukosa plasma dan durasi menderita penyakit DM, serta pada kondisi inflamasi [13,14]. Kadar MDA yang meningkat dapat mengubah integritas struktur membran sel, memicu kerusakan sel, dan menyebabkan pelepasan mediator proinflamasi [10,15].

Peningkatan produksi MDA juga berpotensi mengaktivasi PKC yang terlibat dalam pelepasan sitokin proinflamasi [16]. Peningkatan sitokin proinflamasi menstimulasi sintesis protein-protein fase akut di hati, termasuk jenis glikoprotein fase akut yang mengandung residu asam sialat, seperti asam α -1-glikoprotein (orosomukoid), α -1-antitripsin, haptoglobin, dan fibrinogen [17,18,19]. Oleh karena itu, peningkatan konsentrasi asam sialat dalam darah digunakan sebagai salah satu petanda yang potensial untuk DM [19,20].

Asam sialat merupakan derivat asam N-asetil neuraminat yang terletak pada posisi terminal rantai oligosakarida sebagai penyusun glikolipid atau glikoprotein yang ditemukan dalam cairan biologi dan membran-membran sel [14,19,21,22]. Asam sialat memiliki peran sentral dalam sistem biologis antara lain : 1) menjaga fungsi, stabilitas, dan kelangsungan hidup glikoprotein dalam sirkulasi darah, 2) menstabilkan konformasi membran sel, 3) bertindak sebagai komponen sisi pengikatan berbagai patogen dan toksin, 4) bertindak sebagai kofaktor beberapa reseptor permukaan sel seperti *insulin receptor-2*, dan 5) sebagai antioksidan dengan menangkap H_2O_2 dan mengubahnya menjadi H_2O [14,18,21,23].

Meskipun mekanisme peningkatan asam sialat masih belum jelas, namun terdapat kemungkinan lain yang meningkatkan kadar asam sialat ke sirkulasi, yaitu melalui perubahan glikobiokimia membran [24,25]. Hal ini karena peningkatan kadar asam sialat juga mengindikasikan eksepivitas kerusakan membran sel [26]. Peroksidasi lipid yang dimediasi stres oksidatif merupakan mekanisme utama yang menandai destruksi membran sel dan kerusakan sel [23]. Oleh karena itu, peroksidasi lipid dianggap berhubungan dengan pelepasan asam sialat dari permukaan membran sel yang mengalami perubahan selama stres oksidatif, sehingga ikut meningkatkan asam sialat ke sirkulasi.

Penelitian mengenai hubungan spesifik antara kadar asam sialat serum dan MDA pada penderita DMT2 masih terbatas, sehingga diperlukan penelitian lebih lanjut yang diharapkan dapat memberikan petunjuk alternatif untuk teori jalur metabolik terkait hubungan keduanya yang

menggambarkan keberadaan stres oksidatif dan status inflamasi yang terlibat pada patogenesis DMT2.

2. Bahan dan Metode

2.1. Jenis dan Rancangan Penelitian

Rancangan penelitian yaitu studi kasus-kontrol kategorik-numerik tidak berpasangan, yang digunakan untuk mengetahui hubungan antara tingkat peroksidasi lipid dengan kadar asam sialat dari serum penderita DMT2 (sebagai kasus) 35 orang dan subjek non-DMT2 (sebagai kontrol) 35 orang.

2.2. Subjek Penelitian

2.2.1 Subjek kasus adalah pasien DMT2 dengan kriteria inklusi yaitu berusia 30-60 tahun dan kadar glukosa darah puasa (GDP) ≥ 126 mg/dL (11,11 mmol/L), sedangkan kriteria eksklusinya yaitu riwayat merokok, kehamilan, dan alkoholik.

2.2.2 Subjek kontrol adalah individu sehat dengan kriteria inklusi yaitu berusia 18-24 tahun, kadar glukosa darah puasa (GDP) ≤ 110 mg/dL dan tanpa riwayat keluarga DM, sedangkan kriteria eksklusinya disamakan dengan karakteristik eksklusi subjek kasus.

2.3. Lokasi Penelitian

Pengambilan sampel darah, untuk kasus dilakukan di bagian Instalasi Rawat Jalan (IRJ)/Poliklinik Penyakit Dalam pada RSUP Dr. Sardjito Yogyakarta, RS Akademik UGM Yogyakarta, dan RS Bethesda Lempuyangwangi Yogyakarta. Sedangkan sampel darah untuk kontrol diperoleh dari Laboratorium Biokimia FK UGM. Laboratorium Biokimia FKKMK UGM sebagai tempat penentuan kadar glukosa darah, malondialdehida serum dan asam sialat serum.

2.4. Bahan Penelitian

Bahan untuk pemeriksaan glukosa darah adalah reagen *glucose oxydase-para-amino phenazone* (GOD-PAP) yang mengandung buffer fosfat (pH=7) 250 mmol/L, fenol 5 mmol/L, 4-aminoantipirin 0,5 mmol/L, glukosa oksidase (GOD) ≥ 10 kU/L, peroksidase (POD) ≥ 1 kU/L, dan larutan glukosa (sebagai standar) 100 mg/dL.

Bahan untuk pemeriksaan kadar MDA serum yaitu reagen *thiobarbituric acid* (TBA) yang mengandung 1,5 mL asam asetat 20% (v/v) dibuffer pada pH = 3,5 dengan NaOH 0,1 N; 0,2 mL SDS 8,2% (b/v); dan 1,5 mL TBA 0,8% (b/v) yang diencerkan dengan aquabides sampai 4 mL, larutan ekstraksi butanol dalam fasa N-butanol, aquades, dan piridin (15:3:1, v/v), dan larutan 1,1,3,3-tetramethoxypropane (TMP) sebagai standar MDA.

Bahan yang digunakan untuk pemeriksaan kadar asam sialat total adalah 10 mg asam sialat standar (*N-acetyl neuraminic Acid*, NANA) dilarutkan dalam 100 mL aquabides, asam perklorat 5 % (7,14 mL asam perklorat 70-72% dilarutkan dalam 100 mL aquabides), dan reagen Ehrlich (5 g p-dimetilaminobenzaldehida dilarutkan dalam 50 mL HCl dan 50 mL aquabides).

2.5. Prosedur Penelitian

2.5.1. Tahap persiapan penelitian

Pengajuan permohonan surat *ethical clearance*, permohonan ijin penelitian, koordinasi dengan pihak RSUP Dr. Sardjito Yogyakarta, RS Akademik UGM Yogyakarta dan RS Bethesda Lempuyangwangi, menentukan subjek penelitian, memberikan penjelasan tujuan penelitian, meminta kepada calon subjek penelitian menandatangani *informed consent* serta menjawab kuisisioner yang diajukan peneliti, dan kemudian pengambilan darah.

2.5.2. Skrining

Skrining data dilakukan terhadap subjek penelitian untuk menentukan kelompok kasus dan kelompok kontrol berdasarkan kriteria inklusi dan eksklusi.

2.5.3. *Pengambilan dan preparasi sampel darah*

Sebanyak 5 mL sampel darah vena dari subjek, diambil pada pagi hari setelah malam hari berpuasa paling sedikit selama 8-12 jam, yang dilakukan sesuai aturan kesepakatan antara subjek dan peneliti. Sampel darah ditampung dan disentrifugasi untuk mendapatkan plasma atau serum, lalu ditempatkan ke dalam tiga tabung berbeda yang dilabeli sesuai jenis sampel dan tujuan pemeriksaan. Tabung pertama berisi sampel plasma yang digunakan untuk menghitung kadar glukosa darah (dilabeli kode PlaGlu), tabung kedua untuk mengukur konsentrasi malondialdehid serum (dilabeli kode SerMDA), dan sampel tabung ketiga untuk mengukur kadar asam sialat serum (dilabeli kode SerAS).

Preparasi sampel plasma dilakukan dengan prosedur yaitu sebanyak 2 ml darah ditampung dalam mikrotube *ethylene diamine tetraacetic acid* (EDTA) dan disentrifugasi pada kecepatan 3500 rpm selama 15 menit. Plasma yang terbentuk kemudian dipisahkan ke dalam mikrotube 0,5 mL menggunakan mikropipet dan tip yang sesuai, lalu tabung dilabeli dengan kode sampel PlaGlu.

Preparasi sampel serum penelitian ini adalah sebanyak 5 mL darah ditampung pada tabung tanpa antikoagulan, kemudian disentrifugasi pada 1000 g selama 10 menit hingga terbentuk serum. Serum dipipet menggunakan mikropipet dan tip yang sesuai, lalu ditempatkan ke dalam dua mikrotube berbeda yang dilabeli kode SerMDA dan SerAS. Apabila belum dianalisis, serum disimpan pada suhu -20°C selama 15 hari. Setelah 15 hari, secara perlahan serum dipanaskan pada suhu ruang untuk memulai pengukuran kadar MDA dan ASS.

2.5.4. *Pemeriksaan Laboratorium*

2.5.4.1. *Analisis kadar glukosa darah metode GOD-PAP*

Analisis kadar glukosa darah berdasarkan metode *glucose oxydase-para-amino phenazone* (GOD-PAP). Sebanyak 10 µL sampel plasma, blanko (aquades) dan standar, dipipet dan dimasukkan ke dalam tabung berbeda dengan kode PlaGlu (sampel), AQ (Aquades), dan ST (standar). Pada setiap tabung ditambahkan 1000 µL reagen GOD-PAP. Campuran divortex selama 30 detik, lalu diinkubasi pada suhu 37°C selama 10 menit. Absorbansi (A) diukur secara spektrofotometri pada λ sekitar 500 nm. Kemudian kadar glukosa darah diperoleh melalui persamaan :

$$\text{Glukosa (mg/dL)} = \frac{A \text{ sampel} - A \text{ blanko}}{A \text{ standar} - A \text{ blanko}} \times \text{Konsentrasi standar}$$

2.5.4.2. *Analisis kadar malondialdehid serum metode TBARS*

Tingkat peroksidasi lipid ditentukan melalui pemeriksaan malondialdehid (MDA) serum menggunakan modifikasi metode *thiobarbituric acid reactive substances* (TBARS). Sebanyak 200 µL sampel serum, blanko (aquades) dan standar (1,1,3,3-tetramethoxypropane, TMP) dipipet lalu dimasukkan ke dalam tabung berbeda yang dilabeli kode SerMDA (sampel), AQ (Aquades), dan TMP (standar). Pada setiap tabung ditambahkan 10 mL reagen TBA. Setiap campuran diinkubasi pada *water bath* (suhu 90°C) selama 60 menit kemudian didinginkan dalam air es selama 10 menit. Campuran diekstraksi dengan penambahan 5 mL reagen ekstraksi butanol. Campuran divortex agar homogen

lalu disentrifus pada 4000 rpm selama 15 menit. Kromogen (supernatan) dari bagian atas lapisan campuran, diambil untuk pembacaan absorbansi pada panjang gelombang 510 nm, 532 nm dan 560 nm.

Absorbansi Aktual (AA) sampel, standar dan blanko dihitung dengan rumus :

$$AA_{(\text{sampel/standar/blanko})} = 1.22 [(A_{532}) - (0.56) \times (A_{510}) + (0.44) \times (A_{560})]$$

Kadar MDA serum ditetapkan dengan rumus :

$$\text{MDA (mmol/L)} = \frac{\text{AA sampel} - \text{AA blanko}}{\text{AA standar} - \text{AA blanko}} \times 10 \text{ mmol/L}$$

2.5.4.3. Analisis kadar asam sialat serum

Asam sialat total ditentukan secara kolorimetri yang melibatkan p-dimetilaminobenzaldehida (disebut juga reagen Ehrlich). Prinsip kerja metode ini meliputi tahap hidrolisis, kondensasi (kolorisasi), dan kuantifikasi. Reaksi hidrolisis merupakan proses pelepasan asam sialat terikat dari serum darah oleh asam kuat (asam perklorat, asam sulfat, atau asam hidroklorat) atau dengan cara enzimatis (neuraminidase). Hidrolisis melalui pemanasan dengan asam kuat akan menghasilkan presipitasi yang dapat dipisahkan melalui sentrifugasi dan dekantasi supernatan. Supernatan yang mengandung asam sialat kemudian dipanaskan dengan reagen Ehrlich sehingga membentuk larutan berwarna ungu yang akan berubah menjadi merah muda setelah penambahan air. Absorbansi warna dibaca pada 525 nm yang sebanding dengan konsentrasi asam sialat total dalam serum [18].

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Penelitian dilakukan setelah mendapatkan surat kelaikan etik (*ethical clearance*) dari Komisi Etik Penelitian Kedokteran Kesehatan Fakultas Kedokteran Universitas Gadjah Mada dengan nomor Ref: KE/FK/1276/EC/2015 tanggal 16 Oktober 2015, surat perizinan rekrut subjek penelitian dari RSUP Dr Sarjito, RS Akademik UGM dan RS Bethesda Lempuyangwangi, serta lembar *informed consent* yang ditandatangani oleh setiap calon subjek.

Profil subjek penelitian ditabulasikan ke dalam tiga karakteristik yaitu variabel (meliputi jenis kelamin, usia, IMT, tekanan darah dan GDP), kelompok kontrol (non-DM) dan kelompok DMT2, sedangkan nilai data dari setiap karakteristik disajikan dalam bentuk kategorik (jumlah dan persentase) dan bentuk kontinu (rerata \pm SD, median dan nilai p), seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Profil Subjek Penelitian

Variabel	Kelompok		Nilai p
	Kontrol (n = 35)	DMT2 (n = 35)	
Jenis kelamin			
Laki-laki (%)	12(34,29%)	13(37,14%)	-
Perempuan (%)	23(65,71%)	22(62,86%)	-
Usia (tahun)*	20,0(18,0-57,0)	54,0(39,0-60,0)	0,000***
IMT (kg/m ²)	20,87 \pm 3,19	25,32 \pm 3,19	0,000**
Tekanan darah			

Variabel	Kelompok		Nilai <i>p</i>
	Kontrol (n = 35)	DMT2 (n = 35)	
Sistolik (mmHg)	113,54±12,53	130,14±20,57	0,000**
Diastolik (mmHg)	74,0(60-100)	80,0(59,0-95,0)	0,031***
GDP (mg/dL)*	73,78(30,66-152,08)	135,89(186,77-298,15)	0,000***
MDA (mmol/L)*	4,78(0,37-28,41)	6,54(4,33-54,09)	0,109***
Asam Sialat serum (mg/dL)*	74,00(52,00-187,33)	82,25(38,75-160,50)	0,026***

Data dilaporkan sebagai jumlah(%), rerata±simpangan baku, dan median(minimum-maksimum) *data diambil dari uji normalitas menggunakan *Shapiro-Wilk test* setelah transformasi tidak menormalkan data, ***independent-t test* dan ****Mann-Whitney test*, $p < 0,05$: berbeda bermakna. IMT: indeks massa tubuh. GDP: glukosa darah puasa. MDA : Malondialdehida.

Hasil analisis statistik diperoleh perbedaan bermakna pada semua variabel karena diperoleh nilai $p < 0,05$. Jenis kelamin yang banyak ditemukan dalam penelitian ini adalah wanita. Menurut Arnetz *et al.* (2014) meskipun perbedaan jenis kelamin masih belum jelas, dan pedoman pengobatan DM tidak membedakan jenis kelamin. Kemungkinan penyebab hasil penelitian yang berbeda terkait jenis kelamin adalah perbedaan fisiologis, dalam respon pengobatan, dan faktor patofisiologis hormonal [34].

Faktor risiko utama DMT2 lainnya adalah usia. Usia termasuk variabel yang dikontrol karena dengan bertambahnya umur, risiko untuk menderita suatu penyakit cenderung meningkat. Tabel 1 menunjukkan bahwa mayoritas subjek penelitian untuk DMT2 berada pada usia 46-60 tahun (88,57%) lebih banyak dibandingkan usia 18-45 tahun (11,43%). Usia yang diperoleh pada penelitian ini dapat menggambarkan pengetahuan dan informasi tentang DM meningkat pada 46-60 tahun dibandingkan usia 18-45 tahun, sehingga kepedulian dan kepatuhan diri terhadap pemeriksaan DM lebih banyak ditemukan pada usia 46-60 tahun dibandingkan usia 18-45 tahun.

Subjek DMT2 adalah pasien DMT2 yang memiliki kadar GDP ≥ 126 mg/dL [35]. Hasil skrining menunjukkan kadar GDP signifikan meningkat pada DMT2 dibandingkan kontrol. Peningkatan ini menunjukkan adanya hiperglikemia yang mungkin berimbas terhadap perubahan metabolisme oksidatif dan glikobiokimia membran pada individu DMT2. Oleh karena itu, penelitian dilanjutkan dengan mengkaji hubungan perubahan metabolisme tersebut di bawah pengaruh hiperglikemia melalui pemeriksaan kadar MDA dan asam sialat serum.

3.1 Perbedaan Kadar MDA Antar Kelompok

Pengamatan rerata kadar MDA serum antar kelompok bertujuan melihat perbedaan derajat lipid peroksidasi dan status stres oksidatif dalam tubuh setiap kelompok dibawah kondisi hiperglikemia. Kadar MDA yang ditemukan lebih rendah pada kelompok kontrol daripada kelompok DMT2. Namun, ketika dibandingkan kadar MDA antara subjek kontrol dan pasien DMT2, secara statistik tidak diperoleh perbedaan yang bermakna (nilai $p > 0,05$).

Tabel 2. Perbedaan Kadar MDA (mmol/L) Antar Kelompok

Kelompok		Median (Minimum-Maksimum)	Nilai <i>p</i>
MDA	Kontrol (n=35)	4,78(0,37-28,41)	0,109*
	DMT2 (n=35)	6,54(4,33-54,09)	

*Uji Mann-Whitney

Peningkatan kadar MDA mengindikasikan adanya stres oksidatif yang disebabkan oleh aktivitas ROS yang meningkat sehingga menyebabkan peroksidasi pada komponen lipid membran seluler.

Penelitian tentang pemeriksaan status peroksidasi lipid pada sampel penderita DMT2 pernah dilakukan terutama di beberapa negara yang memiliki prevalensi DM tertinggi. Di Tiongkok, Chen *et al.* (2012) menemukan kadar MDA serum DMT2 ($3,69 \pm 0,39 \mu\text{mol/L}$) lebih tinggi dibandingkan kontrol ($2,87 \pm 0,63 \mu\text{mol/L}$) dengan $p < 0,01$ [36]. Di India, Khemka *et al.* (2014) menemukan kadar MDA serum signifikan lebih tinggi pada DMT2 non-obes ($3,21 \pm 1,84 \text{ nmol/L}$) dibandingkan kontrol ($2,05 \pm 0,99 \text{ nmol/L}$) dengan $p < 0,0001$ [37]. Di Meksiko, Jimenez-Osorio *et al.* (2014) mendapatkan kadar MDA plasma pasien DMT2 tanpa glukosa terkontrol ($3,5 \pm 1,5 \mu\text{M}$) lebih tinggi dibandingkan pasien DMT2 dengan glukosa terkontrol ($3,07 \pm 1,5 \mu\text{M}$) dengan $p < 0,05$ [38].

Perbedaan konsentrasi MDA yang dilaporkan pada berbagai hasil penelitian tersebut, dimungkinkan karena pengaruh beberapa faktor. Beberapa faktor tersebut adalah kriteria inklusi dan eksklusi yang ditetapkan oleh masing-masing peneliti berbeda, penggunaan metode penelitian dan hasil pemeriksaan yang diekspresikan untuk pemeriksaan tingkat peroksidasi lipid juga berbeda, disertai letak geografis, sosio-ekonomi dan etnik dari setiap negara yang ikut mempengaruhi pola hidup subjek.

Menurut Farhan (2015), peroksidasi lipid dan hiperglikemia merupakan suatu hubungan yang menggambarkan progresivitas penyakit dan perkembangan komplikasi kronis pada DM berdasarkan korelasi antara kadar MDA serum dan glukosa puasa. Hal ini dikarenakan MDA berperan aktif terhadap onset atau perkembangan aterosklerosis terkait abnormalitas metabolisme lipid, sehingga pengaturan glukosa darah merupakan faktor yang sangat penting untuk menurunkan atau mencegah pembentukan peroksidasi lipid pada pasien DMT2 yang memungkinkan dapat menunda progresivitas komplikasi DM [39].

3.2 Kadar asam sialat serum antar kelompok

Pemeriksaan asam sialat serum antar kelompok bertujuan untuk menilai perbedaan gambaran destruksi membran sel dan tingkat respon fase akut yang dimediasi stres oksidatif melalui perbedaan mekanisme hiperglikemia yang terjadi pada kelompok kontrol dan DMT2.

Hasil studi menunjukkan kadar asam sialat serum ditemukan lebih rendah pada kelompok kontrol dibandingkan dengan kelompok DMT2. Ketika kadar asam sialat serum dibandingkan pada kedua kelompok, secara statistik diperoleh perbedaan bermakna (nilai $p < 0,05$). Perbandingan tingkat asam sialat serum kedua grup disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Perbedaan Kadar Asam Sialat Serum (Mg/Dl) Antar Kelompok

Kelompok		Median (Minimum-Maksimum)	Nilai p
Asam sialat serum	Kontrol (n=35)	74,00(52,00-187,33)	0,026*
	DMT2 (n=35)	82,25(38,75-160,50)	

*Uji Mann-Whitney

Hasil penelitian ini sesuai dengan beberapa penelitian sebelumnya yang melaporkan adanya peningkatan kadar asam sialat serum pada pasien DMT2. Abdella *et al.* (2000) menemukan kadar AST lebih tinggi secara signifikan ($p < 0,001$) pada DMT2 yaitu $81,2 \pm 13,2 \text{ mg/dL}$ dibandingkan kontrol $66,9 \pm 11,0 \text{ mg/dL}$ [40]. Prathiroopa *et al.* (2015) menemukan kadar AST pada DMT2 adalah $73,08 \pm 4,9 \text{ mg/dL}$, sedangkan pada kontrol $52,1 \pm 3,98 \text{ mg/dL}$ [41]. Subzwari *et al.* (2010) menemukan kadar AST pada DMT2 tanpa komplikasi $55,05 \pm 2,9 \text{ mg/dL}$ dan DMT2 dengan komplikasi nefropati $85,05 \pm 2,7 \text{ mg/dL}$, lebih tinggi dibandingkan dengan subjek non DM $46 \pm 2,08 \text{ mg/dL}$ [42].

Meskipun mekanisme peningkatan asam sialat serum selama proses DM masih belum jelas, namun terdapat dua jalur biokimia yang memungkinkan kadar asam sialat serum meningkat pada DMT2, pertama melalui kerusakan membran sel yang berlebihan dan kedua melalui kondisi respon fase akut terkait proses inflamasi [26,43,44].

Berdasarkan hal tersebut, peningkatan kadar asam sialat terkait destruksi membran yang berlebihan, diduga melalui pelepasan secara spontan (*shedding*) atau sekresi asam sialat bebas dari sel atau permukaan membran sel ketika kadar neuraminidase meningkat, atau terlepasnya glikolipid dan/atau glikoprotein yang mengandung asam sialat ke dalam plasma [45].

Jalur kedua yang mungkin meningkatkan asam sialat serum adalah melalui kondisi respon fase akut terkait proses inflamasi. Hiperglikemia kronis pada DMT2 dapat menyebabkan aktivasi jalur inflamasi melalui stres oksidatif. Dalam kondisi inflamasi, kadar asam sialat meningkat di sirkulasi [18,46]. Menurut Divija (2010), asam sialat dapat dilepaskan dalam rantai terminal oligosakarida dari glikoprotein dan glikolipid pada fase akut inflamasi [28].

Peningkatan asam sialat serum selama proses inflamasi merupakan konsekuensi meningkatnya kadar glikoprotein fase akut tersialat, yang diproduksi oleh hati melalui stimulasi sitokin-sitokin proinflamasi seperti IL-1, IL-2 dan TNF [22,47]. Selama respon inflamasi, sitokin menyebabkan perubahan glikosilasi protein pada serum dan membran sel [48,49,50]. Selain itu, stres oksidatif diduga ikut memediasi peningkatan sialiasi dan penurunan desialiasi pada glikoprotein plasma [21,51]. Menurut Swithraa *et al.* (2014), stres oksidatif akibat hiperglikemia kronis pada DM mungkin menyebabkan generasi fraksi asam sialat terikat protein [51]. Perubahan glikosilasi pada glikoprotein fase akut ini menyebabkan pemutusan residu asam sialat [52]. Respon fase akut yang dimediasi sitokin merupakan suatu bagian integral dari patofisiologi DMT2, yang mengakibatkan kadar asam sialat serum meningkat [18,53].

3.3 Hubungan kadar MDA dan asam sialat serum pada DMT2

Hubungan antara tingkat asam sialat dan MDA menunjukkan korelasi negatif bermakna sesuai yang ditunjukkan pada tabel 2 berikut.

Tabel 4. Hubungan antara MDA dan Asam Sialat Serum pada T2DM

MDA vs asam sialat serum	T2DM	p value
r	-0,309	0,071*
n	35	

* *Spearman correlation test*

Studi mengenai hubungan MDA dan asam sialat serum (dalam bentuk total dan terikat) pada berbagai kondisi fisiologis dan patologis lainnya, juga telah banyak didokumentasikan.

Kurtul dan Gokpınar (2012) menemukan hubungan positif antara MDA dan AST saliva pada kelompok kontrol ($r = 0,722$) dan perokok ($r = 0,517$) yang berbeda bermakna secara statistik ($p < 0,001$) [14]. Khaki-Khatibi *et al.* (2016) melaporkan adanya hubungan positif ($r = 0,62$) yang signifikan antara MDA-LDL (*malondialdehyde-modified low density lipoprotein*) dan AST pada subjek dengan penyakit arteri koroner [54]. Swithraa *et al.* (2014) menemukan hubungan positif ($r = 0,23$) yang signifikan ($p = 0,014$) antara MDA dan asam sialat terikat protein [51]. Renju *et al.* (2012) menemukan hubungan positif ($r = 0,767$) yang signifikan antara MDA dan AST pada kelompok pasien DMT2 [46].

Pada penelitian ini menunjukkan adanya hubungan negatif (berlawanan), yang berarti semakin tinggi kadar AST maka kadar MDA semakin rendah atau sebaliknya. Secara statistik, kekuatan hubungan keduanya pada DMT2 dianggap lemah dan tidak terdapat korelasi bermakna karena nilai $p > 0,05$.

Hubungan tersebut dimungkinkan karena asam sialat merupakan suatu molekul pertahanan yang berpotensi melawan kerusakan oksidatif dan kematian sel yang disebabkan oleh H₂O₂ [47]. Asam sialat memiliki sifat antioksidan sebagai *scavenger* H₂O₂ dan radikal hidroksil [23,55].

Hydrogen peroksida (H₂O₂) merupakan salah satu ROS yang dibentuk selama stres oksidatif yang menyebabkan kerusakan membran sel [56]. Konsentrasi H₂O₂ dilaporkan meningkat empat kali lipat pada DMT2 dibandingkan kontrol [57]. Senyawa H₂O₂ memiliki efek toksik terhadap sel baik secara langsung maupun melalui degradasi radikal-radikal hidroksil (OH[•]), yang mungkin bereaksi dengan ion logam besi atau tembaga (Cu) dalam sitosol dan dalam membran biologi, membentuk aldehid stabil seperti MDA, yang merusak membran sel [58,59]. Penelitian yang dilakukan oleh Bhattacharjee *et al.* (2015) menemukan bahwa terdapat hubungan positif antara kadar asam sialat serum dan kadar Cu yang dilaporkan lebih tinggi pada pasien DMT2 dibandingkan kontrol [18].

Penurunan kadar MDA dimungkinkan karena ketika ROS seperti H₂O₂ menyerang suatu sel, sebelum melewati membran, asam sialat yang berlokasi di permukaan sel akan menangkap sebagian ROS, sehingga kemungkinan proses peroksidasi pada lipid membran mengalami perlambatan atau terhambat, yang menyebabkan produk peroksidasi lipid, dan/atau sebagian MDA yang terbentuk, diduga bereaksi dan menstimulasi aktivasi jalur inflamasi. Peningkatan AST dimungkinkan karena ketika asam sialat berperan sebagai antioksidan, beberapa asam sialat diduga akan diperbarui, diproduksi dan disekresi kembali untuk memperbaiki dan mengganti sebagian asam sialat yang mengalami *shedding* akibat efek toksik ROS.

Penelitian yang dilakukan oleh Renju *et al.* (2012) membuktikan bahwa peningkatan glukosa darah memainkan peran dalam patogenesis stres oksidatif yang menyebabkan menurunnya kekuatan antioksidan total [46]. Peningkatan aktivitas antioksidan kemungkinan merupakan suatu respon regulasi kompensasi terhadap peningkatan stres oksidatif. Oleh karena itu, kadar AST meningkat paralel terhadap stres oksidatif, yang mendukung peran asam sialat sebagai suatu antioksidan [23].

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis kadar MDA dan asam sialat serum pada pasien DMT2 dan kontrol, ditemukan bahwa tingkat MDA dan asam sialat serum lebih tinggi pada pasien DMT2 dibandingkan subjek non-DM, tetapi secara statistik tidak terdapat perbedaan bermakna. Adapun hubungan antara MDA dan asam sialat pada DMT2 ditemukan korelasi negatif yang bermakna.

Daftar Pustaka

- [1] International Diabetes Federation. *Diabetes Atlas 6th edition*, 2013.
- [2] Novo, Nordisk, 2013. *The Blueprint for Change Programme Series Changing Diabetes in Indonesia*. Novo Nordisk, Denmark.
- [3] Torres, Y.C., Katholi, R.E., 2014. Novel Treatment Approaches in Hypertensive Type 2 Diabetic Patients. *W. J. Diab.* 5(4):536-545.
- [4] Kutmon, M., Evelo, C.T., Coort, S.L., 2014. A Network Biology Workflow to Study Transcriptomics Data of The Diabetic Liver. *BMC Genom.* 5:971-981.
- [5] Li, Z., Geng, Ya-Na., Jiang, Jian-Dong., Kong, Wei-Jia., 2014. Antioxidant and Anti-Inflammatory Activities of Berberine in the Treatment of Diabetes Mellitus. *Evi-Based Comp. Alter. Med.* :1-12.
- [6] Taheri, E., Djalali, M., Saedisomeolia, A., Moghadam, A.M., Djazayeri, A., Qorbani, M., 2012. The Relationship between the Activates of Antioxidant Enzymes in Red blood Cells and Body Mass Index in Iranian Type 2 Diabetes and Healthy Subjects. *J. Diab. Metab. Disord.* 11(3):1-5.
- [7] Tejasvi, M.L.A., Bangi, B.B., Geetha, P., Avinash, C.K.A., Chittaranjan, B., Bhayya, H., Donempudi, P., 2014. Estimation of Serum Superoxide Dismutase and Serum Malondialdehyde in Oral Submucous Fibrosis: A Clinical and Biochemical Study. *J. Can. Res. Therap.* 10(3):722-725.
- [8] Frohnert, B.I., Bernlohr, D.A., 2013. Protein Carbonylation, Mitochondrial Dysfunction, and Insulin Resistance. *Adv. Nutr.* 4: 157-163.
- [9] Ayala, A., Munoz, M.F., Arguelles, S., 2014. Lipid Peroxidation: Production, Metabolism, and Signaling Mechanisms of Malondialdehyde and 4-Hydroxy-2-Nonenal. *Oxid. Med. Cell. Longevity.* :1-31.

- [10] Salem, M., Kholoussi, S., Kholoussi, N., Fawzy, R., 2011. Malondialdehyde and Trace Element Levels in Patients with Type 2 Diabetes Mellitus. *Arc. Hell. Med.* 28(1):83-88.
- [11] Pizzimenti, S., Ciamporcerio, E., Daga, M., Pettazoni, P., Arcaro, A., Cetrangolo, G., Minelli, R., Dianzani, C., Lepore, A., Gentile, F., Barrera, G., 2013. Interaction of Aldehydes Derived from Lipid Peroxidation and Membrane Proteins. *Front. Physiol.* 4(242):1-17.
- [12] Kundu, D., Roy, A., Mandal, T., Bandyopadhyay, U., Ghosh, E., Ray, D., 2013. Relation of Iron Stores to Oxidative Stress in Type 2 Diabetes. *Nig. J. Clin. Practice.* 16(1):100-103.
- [13] Bhutia, Y., Ghosh, A., Sherpa, M.L., Pal, R., Mohanta, P.K., 2011. Serum Malondialdehyde Level: Surrogate Stress Marker in the Sikkimese Diabetics. *J. Nat. Sci. Biol. Med.* 2(1):107-112.
- [14] Kurtul, N., Gokpinar, E., 2012. Salivary Lipid Peroxidation and Total Sialic Acid Levels in Smokers and Smokeless Tobacco Users as Maras Powder. *Med. Inflamm.* :1-8.
- [15] Jayasekharan, V.P., Ramya, R., Rajkumar, K., Kumar, T.D., Nandhini, G., Kumar, S.S., 2014. Estimation of Nitric Oxide and Malondialdehyde in Serum and Saliva of Patients with Oral Lichen Planus. *J. Res. in Dental Sci.* 5(4):230-236.
- [16] McCaskill, M.L., Kharbanda, K.K., Tuma, D.J., Reynolds, J., DeVasure, J., Sisson, J.H., Wyatt, T.A., 2011. Hybrid Malondialdehyde and Acetaldehyde Protein Adducts form in the Lungs of Mice Exposed to Alcohol and Cigarette Smoke. *Alc. Clin. Exp. Res.* 35(6):1106-1113.
- [17] Rasmi, Y., Golizadeh, M., Valizadeh, N., Saleh-Moghaddam, M., 2014. Systemic Low-Grade Inflammation in Siblings of Type 2 Diabetic Patients. *ScienceAsia* 40. :285-289.
- [18] Bhattacharjee, D., Chakroborti, G., Bhattacharya, G.C., Ravi, B.V., 2015. Study of Serum Sialic Acid and Copper as Inflammatory Markers in Type 2 Diabetes Mellitus. *Ind. Med. Gaz.* :13-18.
- [19] Ali, L.A., Ali, D.M., Mahdi, A.G., 2015. Serum Sialic Acid in Non-Insulin Dependent Diabetic Mellitus Patients with Microvascular Complications. *J. Appl. Chem.* 4(1):154-159.
- [20] Hedge, M.N., Sucheta, K., Nidarsh, H., Mahesh, B., Asiyath, S., 2013. A Comparative Study of Myeloperoxidase and Sialic Acid Level in Diabetic Smokers and Non Smokers with Dental Caries. *J Adv. Res. Bio. Sci.* 5(4):409-412.
- [21] Oktay, S., Uslu, L., Batirel, S., Emekli, N., 2014. The Function of Sialic Acid as a Radical Scavenger in Experimental Hypothyroidism with and without Hyperlipidemia. *J. Surg. Arts.* 7(2):75-79.
- [22] Mahendran K, B., Gnanadesigan E, kumara D, R., Babu M, F., 2013. Evaluation of Sialic Acid Levels in Patients with Type 2 Diabetes Mellitus. *J. Dent. Med. Sci.* 5(1):33-36.
- [23] Mohan, S.K., Priyav, V., 2010. Serum Total Sialic Acid, Lipid Peroxidation, and Glutathione Reductase Levels in Patients with Rheumatoid Arthritis. *Turk J. Med. Sci.* 40 (4): 537-540.
- [24] Rahman, I.U., Bashir, M., Salman, M., Idrees, M., Khan, M.I., 2011. Bitter Melon (*Momordica Charantia*) Reduces Serum Sialic Acid in Type2 Diabetics: Evidence to Delay the Process of Atherosclerosis. *Chin. Med.* 2:125-129.
- [25] Ruhaak, L.R., Zauner, G., Huhn, C., Bruggink, C., Deelder, A.M., Wuhrer, M., 2010. Glycan Labeling Strategies and their Use in Identification and Quantification. *Anal. Bioanal. Chem.* 397:3457-81.
- [26] Nayak, B.S., Duncan, H., Laloo, S., Maraj, K., Matmungal, V., Matthews, F., Prajapati, B., Samuel, R., Sylvester, P., 2008. Correlation of Microalbumin and Sialic Acid with Anthropometric Variables in Type 2 Diabetic Patients with and without Nephropathy. *Vasc. Heal. Risk Manag.* 4(1):243-247.
- [27] Rathod, S.R., Khan, F., Kolte, A.P., Gupta, M., 2014. Estimation of Salivary and Serum Total Sialic Acid Levels in Periodontal Health and Disease. *J. Clin. Diag. Res.* 8(9):19-21.
- [28] Divija, D.A., Rajeshwari, A., Nusrath, A., 2013. Evaluation of Serum Sialic Acid and Microalbuminuria in Diabetic Nephropathy. *Int. J. Rec. Tren. Sci. Tech.* 3(8):219-223.
- [29] Pradeep M.R., Deepa K., Kumar S.M., S., Kumar, D.V., Sujith R., 2014. Serum and Salivary Sialic Acid and L-Fucose as Prognostic Markers in Potentially Malignant Disorders and Oral Cancer. *Uniq. J. Med. Dent. Sci.* 02(04):76-83.
- [30] Erdogan, H.M., Karapehivan, M., Cital, M., Atakis, O., Uzlu, E., Unver, A., 2008. Serum Sialic Acid and Oxidative Stress Parameters Changes in Cattle with Leptospirosis. *Vet. Res. Commun.* 32:333-339.
- [31] Kumar, A., Dhillon, B.S., Rao, D.N., Menon, G., Shankar, H., Dhaliwal, L.K., Leema, M., Chandhiok, N., Kumar, N., Sehgal, R., Mittal, S., Sahdev, S., Shobha, K., Jinda, V.L., 2012. Temporal Trends of Malondialdehyde in Stored Human Plasma. *Ind. J. Clin. Biochem.* 27(4):405-409.
- [32] Khurshid, M.U., Munir, N., 2009. Total Serum Sialic Acid (TSSA) in Selective Patients of Diabetes Mellitus (DM). *Annals* 14(2):46-49.
- [33] Jozwik, M., Wolczynski, S., Jozwik, M., Szamatowicz, M., 1999. Oxidative Stress Markers in Preovulatory Follicular Fluid in Humans. *Mol. Hum. Repro.* 5(5):409-413.

- [34] Arnetz, L., Ekberg, N.R., Alvarsson, M., 2014. Sex differences in type 2 diabetes: focus on disease course and outcomes. *Dovepress*. 7:409-420.
- [35] American Diabetes Association, 2014. Standards of medical care in diabetes-2014. *Diab. Care*. 37 Suppl 1:14-80.
- [36] Chen S.C., Song G.Y., Sun Y., Liu N., 2012. The relationship between oxidative stress and endothelial progenitor cells count in the first-degree relatives of diabetes mellitus. *Zhonghua Nei Ke Za Zhi*, 51(3):197-200.
- [37] Khemka, V.K., Choudhuri, S., Ganguly, A., Ghosh, A., Bir, A., Banerjee, A., 2014. Lipid Peroxidation and Antioxidant Status in Nonobese Type 2 Diabetes Mellitus. *Adv. Endoc.* :1-6.
- [38] Jimenez-Osorio, A.S., Picazo A., Gonzalez-Reyes, S., Barrera-Oviedo, D., Rodriguez-Arellano, M.E., Pedraza-Chaverri, J., 2014. Nrf2 and Redox Status in Prediabetic and Diabetic Patients. *Int. J. Mol. Sci.* 15:20290-20305.
- [39] Farhan, L.O., 2015. Determination of Several Biochemical Parameters in Sera of Iraqi Patients with type 2 Diabetes. *Bagh. Sci. J.* 12(2).
- [40] Abdella N., Akanji A.O., Mojiminiyi O.A., Al Assoussi A., Moussa M., 2000. Relation of serum total sialic acid concentration with diabetic complications and cardiovascular risk factors in Kuwaiti type 2 diabetic patients [abstract]. *Diab. Res. Clin. Pract.* 50(1):65-72.
- [41] Prathiroopa, Kavyashree S.J., Ashwitha K.M., Babu T.V, S., Shantaram, M., 2015. Serum L-fucose, total sialic acid and ceruloplasmin levels in type II diabetic subjects of Somwarpet Taluk-a preliminary study. *Int. J. Res. Phar. Bio.* 2(1):14-20.
- [42] Subzwari, M.J., Qureshi, M.A., Khan, A.A., Sodagar, F., Jehan, S., 2010. Relationship between sialic acid and microvascular complication in type 2 diabetes melitus. *Proc. S.Z.P.G.M.I;* 24(2):79-83.
- [43] [Prajna K.](#), [Kumar J. A.](#), [Rai, S.](#), [Shetty, S.K.](#), [Rai, T.](#), [Shrinidhi, Begum, M.](#), [Shashikala.](#) 2013. Predictive Value of Serum Sialic Acid in Type-2 Diabetes Mellitus and Its Complication (Nephropathy). *J. Clin. Diag. Res.* 7(11):2435-2437.
- [44] Sudha R, Toora, B.D., Sarkar, G., Sarkar, M., 2012. Serum Sialic Acid in Relation to Erythrocyte Sedimentation Rate and HbA1c of Type 2 Diabetic Patients. *Nat. J. Basic Med. Sci.* 2(4):316-319.
- [45] Gokmen, S.S., Kazezoglu, C., Sunar, B., Ozcelik, F., Gungor, O., Yorulmaz, F., Gulen, S., 2006. Relation between serum sialic acid, sialic acid-rich inflammation-sensitive proteins and cell damage in patients with acute myocardial infarction. *Clin. Chem. Lab. Med.* 44(2):199-206.
- [46] Renju, V.C., Santha, K., Sethupathy, S., 2012. Oxidative stress, sialic acid and total antioxidant status in patients with type 2 diabetes melitus. *Int. J. Pha. Biosci.* 3(4):789-795.
- [47] Surapneni K.M., Priya V.V., 2009. Altered serum total sialic acid, lipid peroxidation, ceruloplasmin and glutathione reductase levels in patients with carcinoma of prostate. *J. Clin. Diag. Res.* (3):1483-1485.
- [48] McCarthy, C., Saldova, R., Wormald, M.R., Rudd, P.M., McElvaney, N.G., Reeves, E.P., 2014. The Role and Importance of Glycosylation of Acute Phase Proteins with Focus on Alpha-1 Antitrypsin in Acute and Chronic Inflammatory Conditions. *J. Prot. Res.* 13:3131-3143.
- [49] Gornik, O., Lauc, G., 2008. Glycosylation of Serum Proteins in Inflammatory Diseases. *Dis. Mark.* 25:267-278.
- [50] Hemalatha, V.T., Austin, R.D., Manisundar, N., Sarumathi, T., Nisha, V.A., 2013. Evaluation of Salivary Sialic Acid in Patients With Different Clinico-Pathological Stages of Oral Leukoplakia and Oral Squamous Cell Carcinoma-A Cross Sectional Study. *Biosci. Biotech. Res. Asia* 10(1):419-425.
- [51] Swithraa, C., Sumathi S, S., Annapurna, K., Asmathulla, S., 2014. Evaluation of Oxidative Stress and Protein Bound Sialic Acid in Diabetes with and without Retinopathy. *Int. J. Rec. Trends Sci. Techno.* 13(1):183-186.
- [52] Gruszevska, E., Cylwik, B., Panasiuk, A., Szmitkowski, M., Flisiak, R., Chrostek, L., 2014. Total and Free Serum Sialic Acid Concentration in Liver Diseases. *BioMed Res. Inter.* :1-5.
- [53] Varma, V., Varma, M., Varma, A., Kumar, R., Bharosav, A., Vyas, S., 2016. Serum total sialic acid and highly sensitive C-reactive protein : prognostic markers for the diabetic nephropathy. *J. Lab. Physic.* 8(1):25-29.
- [54] Khaki-khatibi, F., Sadeghi, Z., Yaghoubi, A., Ashoori, M.R., Gharebaba, R.P., 2016. Relationship between serum levels of total sialic acid, MDA-LDL, and HS-CRP with extension of coronary artery disease, in nonsmokers and nondiabetic patients. *W. J. Pharm. Pharmac. Sci.* 5(2):294-305.
- [55] Shivashankara, A.R., Prabhu M, K., 2011. Salivary total protein, sialic acid, lipid peroxidation and glutathione in oral squamous cell carcinoma. *Biomed. Res.* 22(3):355-359.
- [56] Siddique, Y.H., Ara, G., Afzal, M., 2012. Estimation of lipid peroxidation induced by hydrogen peroxide in cultured human lymphocytes. *Int. Do. Resp. Soc.* 10:1-10.

- [57] Msolly, A., Miled, A., Kassab, A., 2013. Hydrogen peroxide : an oxidant stress indicator in type 2 diabetes mellitus. *J. Card. Dis.* 1(2):48-52.
- [58] Tiwari, B.K., Pandey, K.B., Abidi, A.B., Rizvi, S.I., 2013. Markers of Oxidative Stress during Diabetes Mellitus. *J. Biomark* :1-8.
- [59] Repetto, M., Semprine, J., Boveris, A., 2012. Lipid Peroxidation : Chemical Mechanism, Biological Implications and Analytical Determination. *InTech* :1-28.

SALIUM: Sabun Cair Ekstrak Kulit Bawang Merah

SALIUM: Liquid Soap from Red Onion Peel Extract

Sri Adelila Sari*, Elva Damayanti, Suci Ayu Semeru

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Medan, Jl. Willem Iskandar, Medan Estate, Medan, Indonesia

*corresponding author: sriadelilasari@unimed.ac.id

Abstrak. Sifat anti kanker pada kulit yang dimiliki oleh kulit bawang merah dikarenakan didalam terkandung flavonoid, alkaloid, glikosida, senyawa fenolik, steroid dan tanin. Flavonoid memiliki sifat antioksidan karena kemampuannya untuk bertindak sebagai akseptor radikal bebas dan juga sifat logam kompleksnya. Penelitian ini bertujuan untuk membuat sabun cair dari kulit bawang merah. Sabun cair dibuat dari ekstrak kulit bawang merah yang direaksikan dengan KOH. Variasi kadar KOH yang digunakan adalah 5 dan 10 gram. Hasil penelitian ini menemukan bahwa terdapat perbedaan busa pada variasi KOH 5 dan 10 gram. Perbedaan itu ditunjukkan dengan KOH 5 gram menghasilkan busa yang tidak terlalu banyak dibandingkan KOH 10 gram. Penelitian ini menyimpulkan bahwa formulasi sabun cair yang dibuat dengan ekstrak kulit bawang merah memiliki kualitas terbaik pada KOH 10 gram.

Kata-kata kunci : Sabun cair, kulit bawang merah, dan KOH

Abstract. The anti-cancer properties of the skin onion are due to the presence of flavonoids, alkaloids, glycosides, phenolic compounds, steroids and tannins. Flavonoids have antioxidant properties that act as free radical acceptors and also metal complex properties. This study aims to make liquid soap from onion skin. Liquid soap is made from onion peel extract which is reacted with KOH. Variations in KOH levels used were 5 grams and 10 grams. It was found that there were differences in foam in the variation of 5 and 10 grams of KOH. The difference is shown by the variation of KOH 5 grams which produces less foam compared to the variation of KOH 10 grams. This study concluded that the liquid soap formulation made with onion peel extract had the best quality at 10 grams of KOH. Keywords: Liquid soap, onion peel, and KOH

1. Pendahuluan

Sabun adalah asam lemak yang berikatan dengan alkali kalium atau natrium pada umumnya alkali yang digunakan adalah larutan NaOH atau KOH yang umumnya dipakai pada pembuatan sabun. Sabun berupa asam lemak yang mengandung asam palmitat (garam C-16) dan asam stearat (C-18). Sabun juga mengandung beberapa karboksilat dengan bobot atom yang lebih rendah. Hidrolisis sempurna dari minyak yang dipanaskan dengan KOH atau NaOH yang disebut proses saponifikasi, dimana hidrolisis lemak dapat mengubah asam lemak dan gliserol dalam KOH atau NaOH menjadi produk sabun (Sari, 2019).

Sabun adalah salah satu kebutuhan primer yang dapat mengobati penyakit diantaranya adalah penyakit kulit karena adanya bakteri dan jamur. Saat ini sabun sudah banyak dikembangkan menjadi produk dengan berbagai varian warna, jenis, manfaat dan aroma yang ditawarkan kepada konsumen sudah beredar luas di pasaran. Salah satu produk sabun yang mengalami perkembangan pesat adalah sabun cair, jika dibandingkan dengan produk sabun padat sabun cair lebih mudah dibawa, disimpan dan tidak mudah kotor terlebih lagi penampilan kemasan pada sabun cair didesign dengan sangat eksklusif (Widyasanti, 2017). Produk sabun cair dinilai sangat praktis dan ekonomis karena kelebihan yang mudah disimpan, tidak kotor dan juga mengandung KOH yang mudah larut dalam air. Kelebihan ini menjadikan sabun cair sebagai produk strategis yang disukai masyarakat modern saat ini (Marzokie, 1980).

Bawang merah (*Allium cepa L*) ialah salah satu jenis tanaman umbi-umbian. Tanaman ini menyimpan cadangan makanan pada lapisan umbinya meskipun banyak yang menjadi limbah akibat kurangnya pemanfaatan dan pengolahan hingga menjadi limbah dengan bau busuk yang akan menimbulkan pencemaran lingkungan. Kita dapat mengolah kulit bawang merah menjadi senyawa anti kanker kulit, kama didalamnya terkandung senyawa antioksidan golongan alkaloid, flavonoid, fenolik, glikosida, steroid dan juga zat tanin. Senyawa antioksidan berperan sebagai radikal akseptor bebas (Ruslan dkk., 2019).

Badan Pusat Statistik (BPS) mencatat, produksi bawang merah di Indonesia mencapai 1,82 juta ton pada 2020. Jumlah itu meningkat 14,88% dari tahun sebelumnya yang sebesar 1,58 juta ton. Produksi bawang merah menunjukkan tren yang fluktuatif sepanjang tahun lalu. Pada Januari 2020, produksi bawang merah tercatat sebesar 152,93 ribu ton. Jumlah tersebut naik 9,1% menjadi 166,85 ribu ton pada Februari 2020, dan turun 22,95% menjadi 128,55 ribu ton pada April 2020. Produksi bawang merah kembali naik 15,15% pada Mei menjadi 148,03 ribu ton, namun turun lagi 14,3% menjadi 126,92 ribu ton sebulan setelahnya. Produksi bawang merah setelahnya melonjak hingga mencapai 198,89 ribu ton pada Agustus 2020. Dengan banyaknya produksi bawang merah secara tidak langsung menyebabkan meningkatnya jumlah limbah kulit bawang merah.

Alternatif dari pemanfaatan kulit bawang merah yang kaya akan manfaat yaitu memodifikasinya menjadi produk sabun. Sabun yang dibuat pada penelitian ini merupakan sabun cair dengan memvariasikan konsentrasi KOH pada sabun. Pembuatan sabun cair dari limbah kulit bawang merah ini diharapkan dapat mengurangi limbah rumah tangga dan mengedukasi masyarakat tentang manfaat dari kulit bawang merah yang dianggap sebagai sampah dan dibuang begitu saja bisa dimanfaatkan kembali menjadi produk yang lebih bermanfaat. Penelitian ini bertujuan untuk membuat sabun cair dengan memanfaatkan limbah kulit bawang merah.

Hasil fitokimia ekstrak kulit bawang merah menunjukkan bahwa kulit bawang merah dapat menghambat bakteri berdasarkan konsentrasinya yang diperoleh menggunakan metode maserasi. , semakin besar konsentrasi ekstrak kulit bawang merah maka makin besar zona hambat bakteri yang dihasilkan. Penghambatan bakteri ini terjadi karena hasil masernasi yang diperoleh pada kulit bawang merah yaitu flavonoid, polifenol, saponin, terpenoid, alkaloid dari fraksi air. Pada fraksi etil asetat kandungan ekstrak bawang merah yaitu flavonoid, polifenol dan alkaloid adalah golongan flavonol. Sedangkan pada fraksi n heksana ekstrak kulit bawang merah mengandung saponin, steroid dan terpenoid yang menjadikan ekstrak kulit bawang memiliki sifat antibakteri (Rahayu., dkk, 2015).

Ekstrak kulit bawang merah dapat menghambat pertumbuhan bakteri. Hal ini didukung oleh penelitian yang telah dilakukan oleh Misna dan Diana pada 2016. Mereka melakukan penelitian untuk mengetahui efektivitas ekstrak kulit bawang merah terhadap *Staphylococcus aureus*. Berdasarkan data yang mereka dapat maka dapat disimpulkan bahwa pada ekstrak kulit bawang merah terkandung senyawa antioksidan dan antibakteri.

2. Bahan dan Metode

2.1 Alat dan bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kulit bawang merah sebanyak 10 gram, minyak kelapa (kara) 100 ml, methanol 96 % (CH₃OH), KOH 10 gram, aquades 100 ml, air mawar sebanyak 0,5 ml. Alat yang digunakan adalah kompor, gelas ukur 500 ml, pengaduk, blender, mangkuk, kertas saring, botol plastik.

2.2. Pembuatan ekstrak kulit bawang merah

Siapkan kulit bawang merah sebanyak 10 gram cuci terlebih dahulu dan keringkan selama 1 hari. Setelah kering haluskan kulit bawang merah, kulit bawang merah yang sudah berubah menjadi serbuk dimasukkan kedalam wadah dan tambahkan methanol sebanyak 300 ml. Maserasi selama 3

hari dimana setiap harinya ditambahkan 50 ml methanol. Setelah 3 hari saring kulit bawang merah dengan kertas saring untuk memperoleh ekstrak kulit bawang merah. Hasil saringan diperoleh ekstrak kulit bawang merah yang kental.

2.3. Pembuatan sabun dari ekstrak kulit bawang merah

Siapkan KOH dengan 2 varian yang dimana varian 1 sebanyak 5 gram, dan varian 2 sebanyak 10 gram dan pada masing-masing varian dilarutkan dengan 50 ml aquades. Panaskan 60 ml minyak kelapa pada suhu 40°C. Tambahkan 20 ml minyak kelapa dicampurkan dengan masing-masing KOH yang sudah dilarutkan dengan aquades. Dilakukan pengadukan hingga berbusa dan ditambahkan 22 mL aquades untuk menjaga agar sabun tetap homogen. Setelah itu, untuk menjaga homogenitas sabun tambahkan 22 ml aquades pada basis sabun dan aduk hingga berbusa. Tambahkan 20 ml ekstrak kulit bawang merah pada kedua varian. Kemudian aduk hingga mengental. Tambahkan air mawar sebagai pengharum pada sabun cair.



Gambar 1. Proses Pembuatan Sabun

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

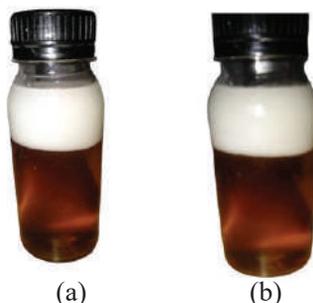
3.1. Analisis Hasil Karakterisasi

Reaksi penyabunan dapat berjalan dengan baik dengan mencampurkan minyak dan basa alkali terlebih dahulu sebagai basis sabun. Pembuatan basis sabun cair tersebut dilakukan dengan terus mengaduk basis sabun hingga berbentuk pasta dan menghasilkan buih, tambahkan 22 ml aquades kedalam campuran basis sabun agar formula sabun cair tetap homogen pada setiap variabel. Selanjutnya, ekstrak kulit bawang merah ditambahkan sebanyak 20 ml pada masing-masing variabel sabun cair. Ekstrak kulit bawang merah ditambahkan diakhir pembuatan sabun cair untuk menjaga stabilitas dan homogenitas basis sabun cair yang terbentuk. Pada tahapan akhir pembuatan sabun cair dapat ditambahkan sedikit aromateraphy agar sabun cair memiliki aroma yang harum saat digunakan.

Kandungan asam lemak yang terdapat pada minyak kelapa mempengaruhi karakteristik busan sabun yang dihasilkan. Menurut Cavitch (2001) dalam Widyasanti, A., (2017) Untuk menghasilkan busa yang lembut dapat menggunakan asam laurat dan miristat pada minyak kelapa. Sementara untuk mengstabilkan busa sabun dapat menggunakan asam palmitat dan stearat. Asam laurat merupakan asam lemak jenuh rantai sedang yang bersifat antimikroba (antivirus, antibakteri, dan anti jamur). Asam laurat diperlukan dalam pembuatan sabun karena dapat memberikan sifat pembusaan yang sangat baik dan lembut untuk produk sabun. Asam lemak tersebut dapat diperoleh dengan menggunakan minyak VCO yang mengandung asam laurat sebanyak 46% sebagai salah satu bahan pembuatan basis sabun cair (Yui, 1996)

3.2 Pembahasan

Semakin lama waktu pengadukan maka semakin rendah kualitas sabun cair yang dihasilkan, karena reaksi yang terbentuk selama proses pengadukan telah setimbang. Jika reaksi telah mencapai kondisi setimbangnya, penambahan waktu tidak akan meningkatkan jumlah minyak yang tersabunkan. Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan Bidillah (2007) tinggi rendahnya suatu sabun cair yang dihasilkan berdasarkan optimasi lama waktu pengadukan pada pembuatan basis sabun cair yang terbentuk. Penambahan waktu pengadukan tidak akan meningkatkan jumlah basis sabun pada sabun cair.



Gambar 2. Hasil sabun cair dari ekstrak kulit bawang merah

(a) merupakan sabun dengan 5 gram KOH, (b) merupakan sabun dengan 10 gram KOH

Setelah dilakukan percobaan dengan 2 variabel yang berbeda. Pada percobaan pertama sebanyak 5 gram KOH dilarutkan dengan aquades 50 ml, percobaan yang kedua melarutkan 10 gr KOH dengan aquades 50 ml, didapatkan hasil yang berbeda. Dimana pada percobaan pertama dihasilkan sabun cair dengan busa yang tidak terlalu banyak, sedangkan pada percobaan kedua dihasilkan sabun cair yang busanya lebih banyak dan tekstur sabun yang lebih kental dari percobaan pertama.

Konsentrasi basa yang digunakan juga akan mempengaruhi reaksi, dimana penambahan basa harus sedikit berlebih dari minyak agar tersabunnya sempurna. basa yang digunakan tidak boleh terlalu pekat. Karena jika terlalu pekat akan menyebabkan terpisahnya emulsi pada larutan sehingga fasanya tidak homogen, tidak boleh juga terlalu encer, jika terlalu encer reaksi akan membutuhkan waktu yang lebih lama. semakin lamanya pengadukan dan semakin banyaknya rasio air dengan sabun maka stabilitas busa sabun akan menurun. Tingkat keefektifan daya bersih dari sabun, dapat ditunjukkan dengan stabilitas busa sabun. Sehingga adanya penurunan daya busa akibat penambahan air menunjukkan daya bersih sabun ikut menurun. Perbedaan daya busa ini mungkin disebabkan oleh akibat perbedaan lama pengadukan. Hal tersebut dikarenakan dalam proses saponifikasi, alkali memegang peran yang sangat penting.

Sedikitnya busa yang dihasilkan pada pembuatan sabun cair diakibatkan oleh asam lemak bebas yang terdapat dalam sabun sehingga dapat menghambat daya bersih dari sabun yang dihasilkan sehingga stabilitas busa sabun menurun. Penurunan stabilitas busa sabun yang ditandai dengan hasil busa yang sedikit pada sabun cair diakibatkan oleh peningkatan rasio air diduga karena kandungan bahan aktif yang terdapat pada sabun cair lebih sedikit dibandingkan dengan bahan lainnya (Wijana,2009).

Maka dari itu dapat diketahui bahwa hal-hal tersebut merupakan faktor yang mempengaruhi perbedaan busa yang dihasilkan oleh sabun pada percobaan pertama dan kedua, dan juga kekentalan pada sabun cair yang dibuat.

4. Kesimpulan

Perbedaan kekentalan dan busa yang dibentuk dari dua variasi minyak dan KOH berpengaruh pada produk sabun cair yang dihasilkan. Formulasi sabun cair yang dibuat dengan ekstrak kulit bawang merah memiliki kualitas terbaik pada KOH 10 gram. Konsentrasi KOH, lama pengadukan juga penambahan aquades dalam pembuatan sabun merupakan salah satu faktor utama terhadap keberhasilan dalam pembuatan sabun cair.

Daftar Pustaka

- [1] Sari, S. A., Firdaus, M., Fadilla, N. A., & Irsanti, R. (2019, January). Studi Pembuatan Sabun Cair dari Daging Buah Pepaya (Analisis Pengaruh Kadar Kalium Hidroksida terhadap Kualitas Sabun). In *Talenta Conference Series: Science and Technology (ST)* (Vol. 2, No. 1, pp. 60-65).
- [2] Widyasanti, A., Rahayu, A. Y., & Zein, S. (2017). Pembuatan Sabun Cair Berbasis Virgin Coconut Oil (VCO) dengan Penambahan Minyak Melati (Jasminum Sambac) sebagai Essential Oil. *Jurnal Teknotan Volume*, 11.
- [3] Marzoeqi, A. 1980. Teknologi Pembuatan Sabun. Kanisius, Ujung Pandang
- [4] Ruslan, R., Agustina, S., & Hasanah, U. (2019). Penentuan Nilai Sun Protection Factor (SPF) dari Kulit Bawang Merah. *Jurnal Redoks: Jurnal Pendidikan Kimia dan Ilmu Kimia*, 2(1), 34-43.
- [5] Rahayu, S., Kurniasih, N., & Amalia, V. (2015). Ekstraksi dan identifikasi senyawa flavonoid dari limbah kulit bawang merah sebagai antioksidan alami. *al- Kimiya: Jurnal Ilmu Kimia dan Terapan*, 2(1), 1-8.
- [6] Misna, M., & Diana, K. (2016). Aktivitas antibakteri ekstrak kulit bawang merah (*Allium cepa* L.) terhadap bakteri *Staphylococcus aureus*. *Jurnal Farmasi Galenika (Galenika Journal of Pharmacy)(e-Journal)*, 2(2), 138-144.
- [7] Widyasanti, A., Qurratu'ain, Y., & Nurjanah, S. (2017). pembuatan sabun mandi cair berbasis minyak kelapa murni (VCO) dengan penambahan minyak biji kelor (*Moringa oleifera* Lam). *Chimica et Natura Acta*, 5(2), 77-84.
- [8] Alamsyah, A. N., 2005. Virgin Coconut Oil : Minyak Penakluk Aneka Penyakit, Jakarta : Agromedia Pustaka. Hal 67-94.
- [9] Bidilah, Siti Aulia. (2017). Optimasi Waktu Pengadukan dan Volume KOH Sabun Cair Berbahan Dasar Minyak Jelantah. *Jurnal Entropi Volume 12, Nomor 1*.
- [10] Wijana, S., Soemarjo, T. Harnawi. (2009). Studi Pembuatan Sabun Mandi Cair Dari Daur Ulang Minyak Goreng. *Jurnal Teknologi Pertanian*, Vol. 11 No. 2.
- [11] Octaviani, M., Fadhli, H., & Yuneisty, E. (2019). Uji Aktivitas Antimikroba Ekstrak Etanol Kulit Bawang Merah (*Allium cepa* L.) dengan Metode Difusi Cakram. *Pharmaceutical Sciences & Research*, 6(1), 8.

Pengaruh Komposisi Bekatul, EM4 dan Molase pada Nutrisi Pelet Ayam Broiler

Influence Of Bran Composition, EM4 and Molasses on Pellet Nutrition Broiler Chickens

Bambang Sugiarto *), Endah Wahyurini **), Aina Suci Nurrahmat*), Nabila Primasari*)

*) Jurusan Teknik Kimia **) Jurusan Agroteknologi

Universitas Pembangunan Nasional “Veteran” Yogyakarta

Jl. SWK Jl. Ring Road Utara No.104, Ngropoh, Condongcatur, Kec. Depok, Kabupaten Sleman, Daerah Istimewa Yogyakarta 55283

*corresponding author: bambang_tekim@upnyk.ac.id, endah.wahyurini@upnyk.ac.id

Abstrak. Penelitian ini bertujuan untuk menemukan komposisi terbaik untuk pakan broiler dalam bentuk pelet dengan bahan baku utama bekatul yang telah difermentasi selama 3 hari menggunakan EM-4 dan molase dan aditif lainnya (tepung ikan, bekatul jagung). Ayam yang digunakan dalam penelitian ini adalah ayam pedaging jenis broiler sebanyak 14 ekor ayam DOC berusia 24 hari selama rentang waktu 70 hari dan dibagi menjadi 5 kelompok masing-masing diberikan pelet dengan perbandingan komposisi yang berbeda, yaitu; A1 (4:2:1:1), A2 (4:2:2:1), A3 (4:2:1:1), A4 (4:2:4:1), A5 (4:2:5:1) dan sekelompok ayam yang menggunakan pelet ayam pabrikan sebagai perbandingan dalam penelitian ini. Data yang diperoleh selanjutnya dibuat grafik selanjutnya melihat kurva pertumbuhan dan membandingkan kenaikan berat ayam per kelompok. Hasil penelitian diperoleh bahwa (1) Perbandingan komposisi bekatul dan bahan lainnya mempengaruhi berat ayam broiler. (2) Komposisi pelet ke-5 adalah komposisi yang memiliki berat badan ayam paling banyak. (3) Penggunaan pelet ayam alternatif ini dapat digunakan untuk menggantikan penggunaan pelet ayam produsen yang harganya lebih mahal untuk mengurangi biaya produksi peternak ayam broiler.

Kata kunci : Komposisi fermentasi pellet, Ayam broiler, Bobot Ayam

Abstract This research aims to find the best composition for broiler feed in the form of pellets with the main raw material of bran that has been fermented for 3 days using EM-4 and molasses and other additives (fish flour, corn bran). The chickens used in this study are broiler-type broilers as many as 14 DOC chickens aged 24 days over a span of 70 days and are divided into 5 groups each given pellets with different composition comparisons, namely; A1 (4:2:1:1), A2 (4:2:2:1), A3 (4:2:1:1), A4 (4:2:4:1), A5 (4:2:5:1) and a group of chickens that used the manufacturer's chicken pellets as a comparison in this study. The data obtained is then made a graph then look at the growth curve and compare the increase in chicken weight per group. The results of the study obtained that (1) (1) Comparison of bran composition and other materials affects the weight of broiler chickens. (2) The composition of the 5th pellet is the composition that has the most chicken weight gain. (3) The use of this alternative chicken pellet can be used to replace the use of chicken pellets of manufacturers whose prices are more expensive to reduce the production costs of broiler chicken farmers.

Keywords : pellets fermented composition, Chicken broiler, Chicken Weight

1. PENDAHULUAN

1.1. Latar belakang

Broiler reject merupakan salah satu komoditas yang terus tumbuh dan secara signifikan mendukung perekonomian di Indonesia. Dalam bisnis pertanian broiler, pakan adalah salah satu komponen yang paling penting, tetapi biaya pakan dalam komponen biaya produksi memiliki persentase tertinggi, yaitu 60-70% dari total biaya produksi ayam pedaging. Penyediaan pakan berkualitas dapat meningkatkan hasil produksi ternak, industri pakan sangat bergantung pada populasi ternak dan permintaan konsumen (Retnani, 2013). Retnani (2013) juga menyatakan

bahwa industri pakan yang akan selanjutnya berkontribusi terhadap berjalannya industri peternakan harus mampu menghasilkan pakan berkualitas tinggi yang dapat memenuhi kebutuhan gizi ternak dan juga dengan harga murah untuk mengakomodasi seluruh skala industri peternakan.

Ayam pedaging lebih suka pakan berbentuk pelet dibandingkan dengan bentuk pakan lainnya, pakan berbentuk pelet dapat merangsang tingkat pertumbuhan dan meningkatkan efisiensi pakan, pakan berbentuk pelet juga dapat dikonsumsi dalam jangka waktu yang lebih singkat (Ewing, 1963). Bentuk ini juga lebih diminati karena tidak banyak terbuang dibandingkan dengan bentuk tepung (Amrullah, 2003). Bekatul beras merupakan salah satu bahan dasar yang biasa digunakan dalam pembuatan pelet, karena bekatul padi memenuhi persyaratan yang harus dipenuhi oleh bahan baku makanan (Retnani, 2013). Karena tidak dikonsumsi oleh manusia, bekatul tersedia untuk waktu yang lama dan produksinya dijamin karena merupakan sisa produksi beras yang merupakan bahan baku makanan bagi manusia (Astawan, 2009), bekatul memiliki nutrisi dan kualitas gizi yang baik (Houston, 1972), dan harga bekatul relatif rendah. murah (Rasyaf, 2011).

Bekatul beras merupakan salah satu bahan baku pembuatan pakan pelet yang biasa digunakan di peternakan broiler karena merangsang laju pertumbuhan ayam pedaging dan meningkatkan efisiensi pakan, sehingga diharapkan dapat terus mendorong produksi daging broiler di Indonesia untuk meningkatkan dan membuat biaya pakan lebih efisien di semua komponen. biaya produksi pertanian broiler. Jadi, dalam penelitian ini, kami akan menganalisis penggunaan fermentasi bekatul padi dengan EM-4 sebagai bahan baku untuk membuat pelet pakan broiler.

1.2. Rumusan masalah.

Berdasarkan latar belakang yang telah dirumuskan di atas, masalah berikut dapat dirumuskan:

1. Cara memfermentasi bekatul beras untuk pakan ayam. ?
2. Cara membuat pelet pakan ayam yang difermentasi agar kualitasnya tetap baik?
3. Bagaimana komposisi mempengaruhi nutrisi pakan dan meningkatkan berat ayam?

1.3. Batasan Masalah

Dalam hal ini, masalahnya perlu dibatasi untuk menghindari perluasan masalah sehingga lebih efektif dan efisien dalam melakukan penelitian. Keterbatasan masalah adalah sebagai berikut:

1. Perbandingan berat bekatul beras, EM-4 dan molase
2. Waktu pengeringan pelet dengan oven dan sinar matahari 1 sampai 6 jam.
3. Kualitas/Nutrisi pakan dilihat dari kandungan protein, serat, kandungan gula dan perubahan berat ayam. Kualitas/Nutrisi pakan dilihat dari kandungan protein, serat, kandungan gula dan perubahan berat ayam.

1.4. Tujuan Penelitian

Berdasarkan masalah yang telah dirumuskan di atas, penelitian ini bertujuan untuk: Menentukan efek perbandingan komposisi bahan pelet pada nutrisi dan perubahan berat ayam. Berdasarkan masalah yang telah dirumuskan di atas, penelitian ini bertujuan untuk: Menentukan efek perbandingan komposisi bahan pelet pada nutrisi dan perubahan berat ayam.

1.5. Manfaat Penelitian

Manfaat yang dapat diperoleh setelah melakukan penelitian ini adalah sebagai berikut: Memperoleh komposisi terbaik untuk membuat pelet pakan broiler.

1.6. Hipotesis

Komposisi bahan mempengaruhi nutrisi pelet dan berat ayam pedaging.

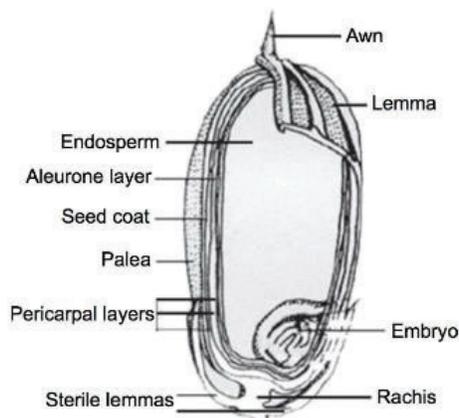
2. Tinjauan Pustaka

2.1. Broiler

Ayam pedaging merupakan ayam hasil rekayasa teknologi yang memiliki karakteristik ekonomis dengan ciri khas pertumbuhan cepat sebagai penghasil daging, masa panen pendek dan menghasilkan daging berserat lunak, timbunan daging baik, dada lebih besar, dan kulit licin (North dan Bell, 1990). Ayam pedaging memiliki karakteristik tubuh yang besar, lemak, gerakan lambat dan pertumbuhan yang cepat, dan menghasilkan daging dengan kandungan protein yang tinggi. Hal ini sering menciptakan persepsi yang salah di kalangan masyarakat bahwa ayam pedaging dianggap sebagai sumber kolesterol karena ayam pedaging periode finisher cenderung memiliki lemak tubuh yang tinggi. Kandungan kolesterol dipengaruhi oleh beberapa faktor termasuk faktor genetik, nutrisi pakan, dan obat-obatan. Kandungan kolesterol daging broiler adalah 100 mg / 100g (Forrest et al., 1987).

2.2. Bekatul

Bekatul diperoleh dari produk sampingan dari proses penggilingan padi menjadi beras. Dalam proses ini, ada pemisahan endosperma beras (yang biasanya diolah menjadi beras) dengan bekatul yang merupakan lapisan yang menutupi endosperma. Secara keseluruhan, proses penggilingan satu kilogram beras menjadi beras akan menghasilkan 16-28% sekam, bekatul 6-1%, bekatul 2-4%, dan sekitar 60% endosperma. Dalam penggilingan padi, dua jenis limbah yang dihasilkan, yaitu bekatul (bekatul padi) dan bekatul (semir padi), (Astawan, 2009).



Gambar 2.2.1. Struktur Beras (Esa, et al., 2013)

Secara morfologis, bekatul padi terdiri dari lapisan pericarp, uji dan aleuron (Gambar 2.2.1). Lapisan ini mengandung sejumlah nutrisi seperti protein, lemak dan serat makanan dan sejumlah vitamin dan mineral. Kandungan serat merupakan salah satu keunggulan bekatul padi. Kandungan serat dalam bekatul beras termasuk selulosa, hemiselulosa, -glukan, pektin, dan permen karet. Selulosa dan hemiselulosa adalah serat yang tidak larut yang merupakan komponen polisakarida utama yang ditemukan di dinding sel tanaman. Serat yang tidak larut tidak dapat dicerna oleh enzim pencernaan dalam tubuh manusia, oleh karena itu dapat bekerja sebagai prebiotik untuk bakteri di usus besar (Santoso, 2011).

Serat larut dalam bekatul beras sebagian besar terdiri dari -glukan, yaitu sekitar 6%. Glukan umumnya ditemukan di aleuron dan dinding sel. Kandungan nutrisi bekatul beras dapat dilihat pada Tabel 2.3.1.

Tabel 2.2.1. Kandungan nutrisi bekatul

Zat gizi	Kandungan dalam 100 gr	Zat gizi	Kandungan dalam 100 gr
Protein	16,5 gr	Tiamin	3 mg
Lemak	21,3 gr	Riboflavin	0,4 mg
Kadar abu	8,3 gr	Niasin	43 mg
Lemak Kasar	22,6 gr	Priridoxin	0,49 mg
Total karbohidrat kompleks	49,4 gr	Asam panthotenat	7 mg
Serat pangan	24,7 gr	Biotin	5,5
Serat larut	2,1 gr	Kolin	226 mg
Pati	24,1 gr	Asam folat	83 µg
Air	8,4 gr	Inositol	982 mg
Energi	359 kcal	Besi	11 mg
Kalsium	80 mg	Seng	6,4 mg
Fosfor	2,1 gr	Mangan	28,6 mg
Potassium	1,9 gr	Tembaga	0,6 mg
Magnesium	0,9 gr	Iodin	67 µg

(Source: Houston, 1972)

2.3. Pakan

Bahan adalah bahan apa pun yang dapat dimakan, disukai, sebagian atau seluruhnya dicerna, dapat diserap dan bermanfaat bagi ternak. Oleh karena itu, untuk disebut bahan pakan, harus memenuhi semua persyaratan ini, sedangkan yang dimaksud dengan pakan adalah bahan yang dapat dimakan, dicerna dan diserap baik secara keseluruhan atau sebagian dan tidak menyebabkan keracunan atau tidak mengganggu kesehatan ternak yang mengkonsumsinya (Kamal, 1998).). Komponen pakan yang digunakan oleh ternak disebut nutrisi (Tillman et al, 1999). Pakan berfungsi sebagai pengembangan dan pemeliharaan tubuh, sumber energi, produksi, dan mengatur proses dalam tubuh. Kandungan nutrisi yang harus ada dalam pakan adalah protein, lemak, karbohidrat, mineral, vitamin dan air..

Sesuai dengan persyaratan SNI 01-3931-2006 broiler finisher, kandungan air maksimum 14,0%, protein mentah minimum adalah 18,0%, lemak mentah maksimum 8,0%, serat mentah maksimum 6,0%, abu maksimum 8,0%, kalsium (Ca) 0,90 - 1,20%, fosfor (P) total 0,60-1,00%, fosfor (P) tersedia minimal 0,40% total aflatoksin maksimum 50,00 g / Kg, energi metabolisme minimum (ME) 2900 Kcal / Kg, asam amino seperti: lysin minimum 0,09%, methionine minimum 0,30% dan minimum 0,50% Methionine + Cystine (Sinurat, 1991).

2.4. Pellet

Menurut Pond et al. (1995), pelet adalah ransum yang dibuat dengan menggiling bahan baku yang selanjutnya dipadatkan menggunakan die dengan berbagai bentuk, diameter, panjang dan derajat kekerasan. Pelet berkualitas harus memiliki nutrisi tinggi, misalnya meningkatkan konsumsi ransum dan meningkatkan nilai gizi (Thomas dan van der Poel, 1996).

Faktor-faktor yang mempengaruhi kualitas pelet termasuk pati, serat dan lemak. Pati saat dipanaskan dengan air akan mengalami gelatinisasi yang berfungsi sebagai perekat sehingga mempengaruhi kekuatan pelet. Serat berfungsi sebagai kerangka pelet dan lemak berfungsi

sebagai pelumas selama proses pembentukan pelet di mesin pelet sehingga memudahkan pembentukan pelet (Balagopalan et al., 1988).

Protein adalah zat organik yang terdiri dari unsur karbon, nitrogen, oksigen dan hidrogen. Fungsi protein untuk kehidupan dasar, pertumbuhan jaringan baru, memperbaiki jaringan yang rusak, metabolisme untuk energi dan produksi (Anggorodi, 1994). Molekul protein adalah polimer asam amino yang bergabung dengan ikatan peptida (Tillman et al., 1998). Digestibility protein mentah tergantung pada kandungan protein dalam ransum. Ransum dengan kandungan protein rendah umumnya memiliki digestibility rendah dan sebaliknya. Digestibility protein tinggi atau rendah tergantung pada kandungan protein bahan pakan dan jumlah protein yang memasuki saluran pencernaan (Tillman et al., 1991).

Serat mentah terdiri dari selulosa, hemiselulosa dan lignin, yang sebagian besar tidak dapat dicerna oleh unggas dan besar (Wahju, 2004). Serat mentah dapat membantu peristaltik usus, mencegah penggumpalan ransum dan mempercepat laju pencernaan (Anggorodi, 1985). Tingkat SK terselanjutnya tinggi, pencernaan nutrisi akan memakan waktu lebih lama dan nilai energi produktif akan lebih rendah (Tillman et al., 1991). Serat mentah yang tinggi menyebabkan unggas terasa kenyang, sehingga dapat mengurangi konsumsi karena serat mentah bersifat tebal (Amrullah, 2003). Ransum yang tinggi kandungan serat mentah membuatnya kurang enak, sehingga konsumsi rendah (Utara dan Bell, 1990). Pencernaan serat mentah pada unggas terjadi pada caecum dengan bantuan mikroorganisme karena unggas tidak memiliki enzim selulitis yang dapat memecah serat mentah. (Wahju, 2004).

2.5. Fermentasi

Fermentasi adalah salah satu teknologi pengolahan biologis untuk bahan pakan yang melibatkan aktivitas mikroorganisme untuk meningkatkan nutrisi bahan-bahan berkualitas rendah. Menurut Sukaryana dkk (2011), proses fermentasi dapat meminimalisir efek antinutrien dan meningkatkan kecernaan bahan pakan dengan kandungan serat mentah tinggi yang terdapat dalam bekatul. Metode fermentasi yang dapat digunakan untuk mengurangi serat mentah dalam bekatul adalah fermentasi menggunakan EM4 probiotik cair yang mengandung EM4 sebagian besar bakteri fotosintesis (*Rhodospseudomonas* spp), bakteri asam laktat (*Lactobacillus* spp), ragi (*Saccharomyces* spp) yang bermanfaat bagi pertumbuhan produksi ternak..

2.6. Effective Microorganism-4 (EM-4)

Efektif Mikroorganisme-4 (EM-4) adalah budaya campuran dari berbagai mikroorganisme bermanfaat, terutama bakteri fotosintesis dan bakteri asam laktat, ragi, aktimycetes, dan fermentasi jamur yang dapat digunakan sebagai inokulasi untuk meningkatkan mikroba tanah (Apanan, 1995). Sementara itu, EM-4 dikultur di media cair dengan pH 4,5 (Reksohadiprodjo, 1984).

Kondisi lingkungan yang mendukung proses fermentasi menggunakan EM-4 berada pada pH rendah (3-4), kandungan garam dan gula yang tinggi, kadar air sedang 30-35%, tidak panas dan tidak berbau tidak sedap (Wididana, 1998). Konsep mikroba EM-4 sendiri adalah untuk mengisolasi dan memilih berbagai mikroorganisme yang berbeda untuk meningkatkan kegunaan tanah dan tanaman. Dan itulah yang dihasilkan mikroba EM-4, yaitu mikroba yang dapat hidup bersama dalam kondisi campuran dan antar mikroba juga dapat bersaing dengan baik (Apanan, 1995).

2.7. Tepung Ikan

Bahan pakan yang biasa digunakan dalam ransum unggas sebagai sumber protein adalah tepung ikan. Makanan ikan dalam ransum ayam biasanya sekitar 10-15% atau sepertiga dari total rasio protein (Anggorodi, 1985).

Tabel 2.7.1. Tabel nutrisi tepung ikan

No	Nutrisi	Jumlah
1	Bahan kering	91,582 %
2	Kadar abu	26,667%
3	Protein kasar	49,025%
4	Lemak kasar	8,236%
5	Serat kasar	6,0255%
6	BETN	12,160
7	ME	2369,02487 Kcal/kg

3. Metode Penelitian

3.1. Alat dan bahan

Alat : Oven, Wadah, Filter, Neraca analitis, mixer, dan Pelletizer

Bahan : Bekatul, EM-4, Tepung ikan, Air, Molase

3.2. Cara kerja

A. Pembuatan Starter

Siapkan air, molase dan EM4 dengan rasio 20: 1,5: 1, selanjutnya masukkan semua bahan ke dalam wadah yang cukup besar dan aduk sampai merata semua bahan, selanjutnya masukkan campuran ke dalam wadah yang lebih kecil, selanjutnya tutup campuran dengan erat dan simpan di tempat yang kering selama 3 minggu selanjutnya starter siap digunakan..

B. Fermentasi Bekatul

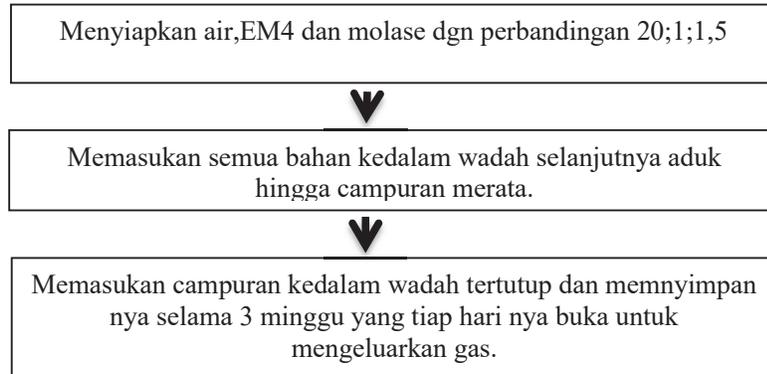
Menyiapkan bekatul sebanyak 10 kg bekatul kering selanjutnya memasukkannya ke dalam wadah besar dan selanjutnya masukkan starter sebanyak 1 liter selanjutnya aduk campuran secara merata, selanjutnya masukkan campuran ke dalam wadah lain dan selanjutnya tutup campuran sampai tidak ada udara yang bisa masuk ke dalam campuran, selanjutnya simpan campuran di tempat yang kering dan tidak lembab, Bekatul ini akan difermentasi setelah 3 hari

C. Membuat Pellet

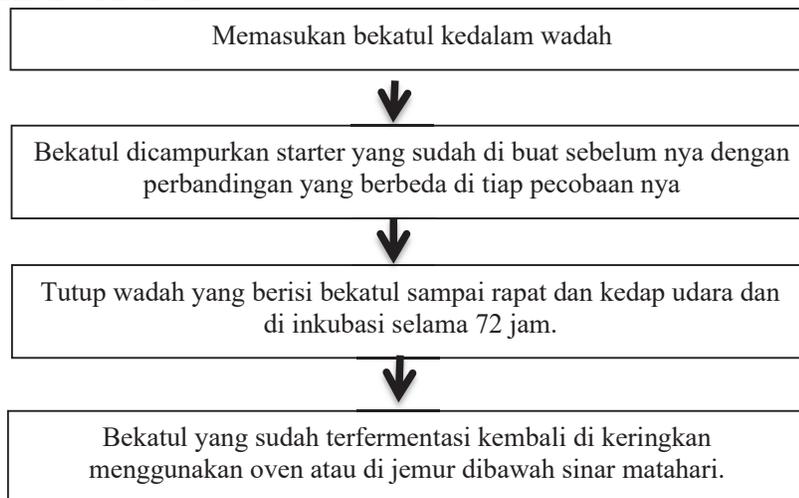
Semua bahan yang telah berupa tepung ditimbang terlebih dahulu sesuai dengan perbandingan dan komposisi bahan yang diinginkan, selanjutnya semua bahan dicampur sampai semua bahan tercampur rata, selanjutnya campuran dimasukkan ke dalam pellet.

3.3. Diagram Alir

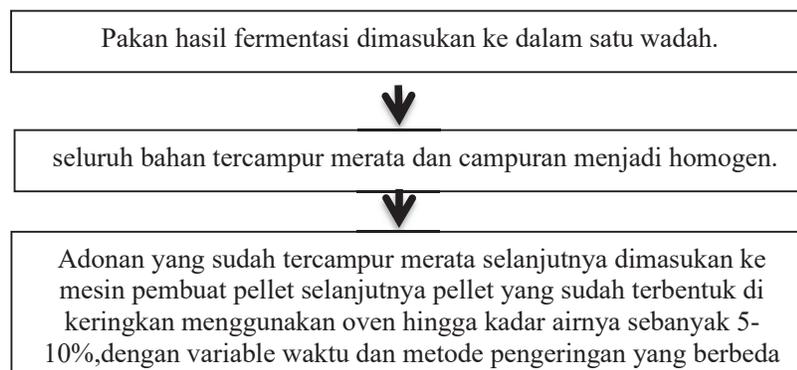
A. Pembuatan Starter



Fermentasi Bekatul



B. Membuat Pellet



4. Analisis Hasil dan Pembahasan

4.1. Perbandingan nutrisi bekatul sebelum dan sesudah fermentasi.

Bekatul yang telah difermentasi selama 3 hari menggunakan EM-4 dan molase dalam kelompok akan menjadi 5 kelompok, yang masing-masing memiliki perbandingan komposisi yang berbeda, yaitu:

Tabel 4.1.1. Tabel data perbandingan komposisi.

no	kode	perbandingan	bekatul (gram)	molase (ml)	EM-4 (ml)	Air (ml)
1	A ₁	4:1:1	2000	50	50	900
2	A ₂	4:2:1	2000	100	50	850
3	A ₃	4:3:1	2000	150	50	800
4	A ₄	4:4:1	2000	200	50	750
5	A ₅	4:5:1	2000	250	50	700

Hasil uji Proksimat pada Bekatul Padi yang di lakukan di laboratorium pusat studi nutrisi dan pangan Universitas Gajah Mada menampilkan data sebagai berikut :

Tabel 4.1.2. Tabel data nutrisi bekatul sebelum dan sesudah fermentasi.

no	Kandungan Nutrisi	Hasil Nutrisi sesudah fermentasi				
		A1	A2	A3	A4	A5
1	Air (%)	27,87	28,38	27,91	27,59	28,47
2	Lemak (%)	6,67	6,37	5,93	6,14	5,04
3	Protein (%)	9,6	9,26	9,45	9,14	8,72
4	Abu (%)	6,85	6,57	6,66	6,39	6,66
5	karbohidrat (%)	49,79	49,74	50,05	50,74	51,11

Dilihat dari Tabel 4.1.2. didapati pengaruh dari komposisi bahan campuran dalam proses fermentasi tersebut,dapat di lihat pada sample A5 memiliki nilai nutrisi yang paling tinggi dibandingkan dengan sample lain.sehingga dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi konsentrasi molase yang dicampurkan dalam proses fermentasi maka semakin tinggi pula kandungan nutrisi dari bekatul tersebut.

4.2. Pengaruh komposisi bahan baku pada nutrisi pakan ayam.

Setiap pakan ayam diberikan bahan baku tambahan untuk menambah nutrisi yang terkandung dalam pelet ayam. Bahan lain yang digunakan adalah tepung ikan dan vitamin ayam yang jumlahnya 500 gram untuk setiap kelompok sampel dan 5 gram vitamin. Berikut adalah hasil nutrisi yang diperoleh dari pelet yang telah dibuat.

4.2.1. Tabel Hasil Nutrisi pellet ayam

no	Kandungan Nutrisi	Hasil Nutrisi Pellet				
		A1	A2	A3	A4	A5
1	Air (%)	18,01	23,39	25,53	26,28	26,01
2	Lemak (%)	9,81	9,43	9,39	9,83	9,95
3	Protein (%)	9,3	8,93	8,98	8,96	9,89
4	Abu (%)	8,51	7,99	7,99	7,83	8,47
5	karbohidrat (%)	54,37	49,66	48,27	46,64	53,3

Dilihat dari tabel 4.2.1 terjadi peningkatan nutrisi pada pakan ayam tersebut jika dibandingkan dengan tabel 4.1.2 yang belum ditambahkan dengan tepung ikan dan vitamin lain nya,penambahan tepung ikan tersebut guna menambah kandungan protein pada pellet ayam tersebut agar ayam yang di pelihara dapat tumbuh dengan cepat

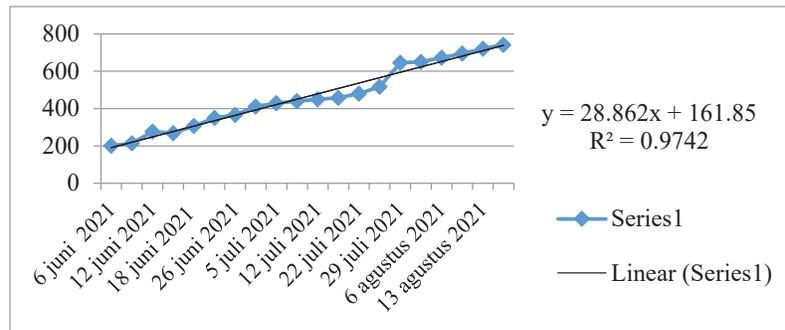
4.3. Pengaruh pakan terhadap bobot ayam.

Pemberian pakan buatan ini dilakukan sebanyak 2 kali per hari dan pengukuran bobot ayam tersebut dilakukan tiap 3 hari sekali selama 60 hari dengan umur ayam saat pertama pemberian pakan ialah 14 hari dan dilakukan dalam 5 kelompok dengan variable yang berbeda dan 1 kelompok yang menggunakan pakan ayam pabrikan biasa sebagai pembanding

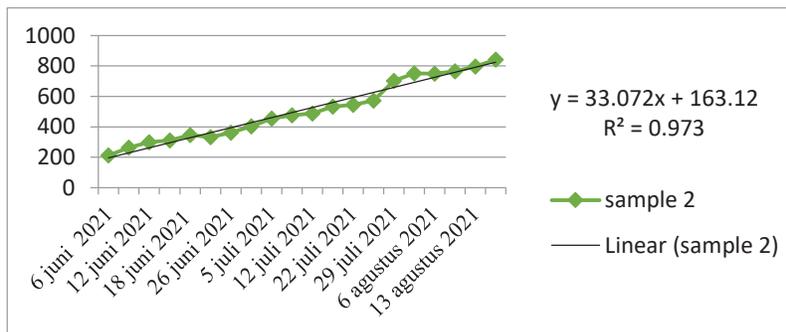
4.3.1. Chicken Weight Gain Table

No.	Date	Average weight of chicken					
		A1	A2	A3	A4	A5	A0
1	June 6, 2021	201,6667	211,6667	293,3333	200	310	148,3333
2	June 9, 2021	213,3333	263,6667	337,3333	223,3333	346,6667	208,3333
3	June 12, 2021	276,3333	298,6667	391	295,3333	431	275,6667
4	June 16, 2021	268	310,6667	472,3333	306	492	293
5	June 18, 2021	306,6667	346	479,6667	326	531,6667	314,3333
6	June 22, 2021	350,6667	332	528,6667	374,6667	575,3333	367,3333
7	June 26, 2021	367	361,6667	543	399	610,3333	395,6667
8	June 29, 2021	410,6667	404,3333	608,6667	424,6667	646,3333	451,3333
9	July 5, 2021	429,3333	454,6667	685	499,6667	725,3333	480,3333
10	July 9, 2021	440,3333	477	729	522,3333	761	463
11	July 12, 2021	450,6667	487,6667	764,6667	532	788	473
12	July 14, 2021	458	532,6667	789,6667	534,3333	834,3333	483
13	July 22, 2021	480	545,3333	811,6667	535,6667	885,6667	491,6667
14	July 26, 2021	518	571,6667	850,3333	604,3333	904	531,6667
15	July 29, 2021	646	703	941,6667	674	968,3333	603
16	August 2, 2021	649,6667	752,3333	971,6667	719,3333	1010,667	636
17	August 6, 2021	672,3333	750	998	748,6667	1006,667	681,3333
18	August 10, 2021	695,6667	766	1037,333	774	1036,333	699,3333
19	August 13, 2021	721,3333	797	1039,333	798,6667	1066	717,6667
20	August 16, 2021	742,3333	841,6667	1073	822,3333	1144,667	735,3333

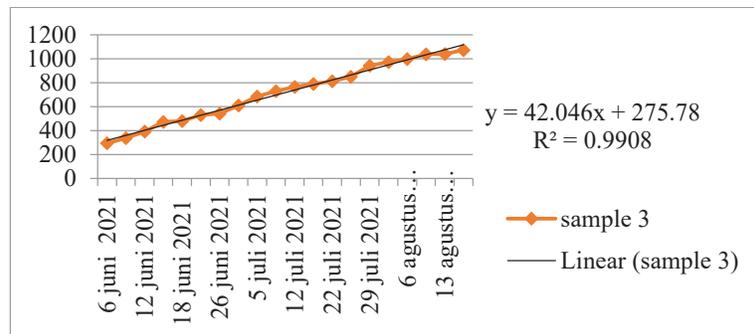
Dari data di atas, grafik pertumbuhan berat ayam selama 60 hari dari masing-masing kelompok variabel yang berbeda, untuk melihat perkembangan bobot ayam dan grafik pertumbuhan ayam berikut selama 60 hari.



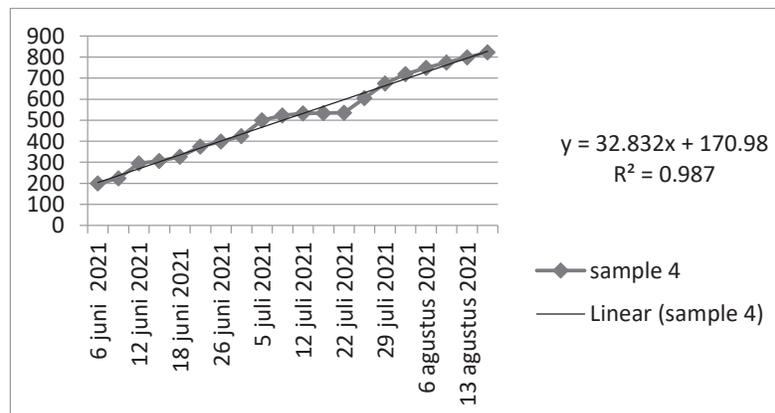
Gambar 4.3.1. Grafik kenaikan berat badan sampel 1. ayam



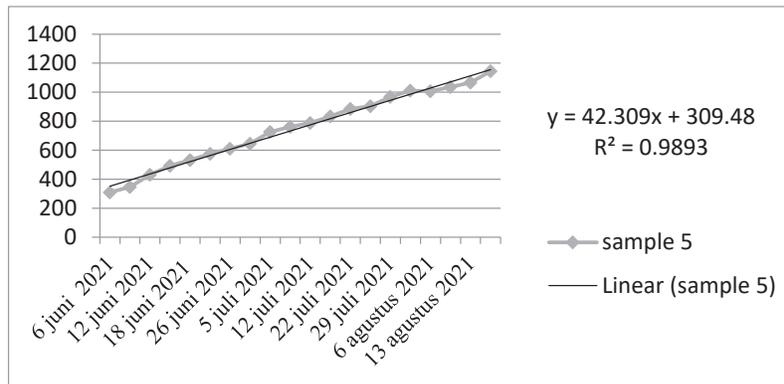
Gambar 4.3.2. Grafik kenaikan berat badan sampel 2. Ayam



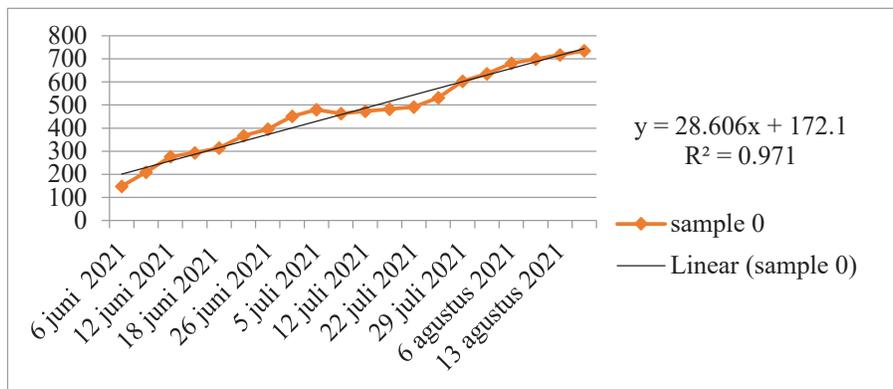
Gambar 4.3.3. Grafik kenaikan berat badan sampel 3. ayam



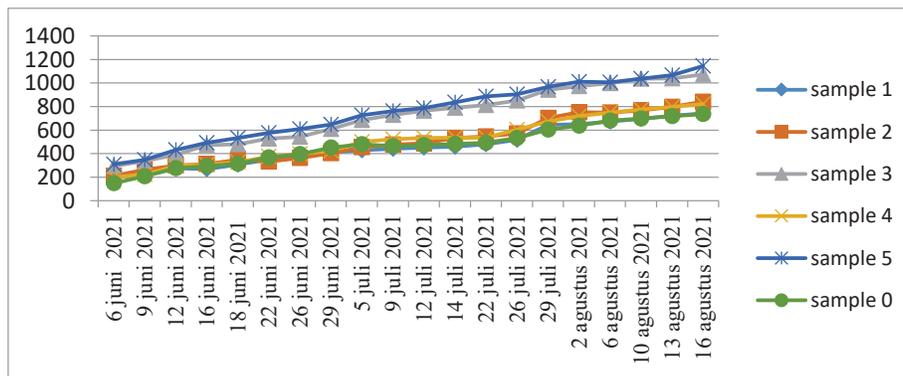
Gambar 4.3.4. Grafik kenaikan berat badan sampel 4. ayam



Gambar 4.3.5. Grafik kenaikan berat badan 5. contoh ayam



Gambar 4.3.6. Grafik kenaikan berat badan untuk ayam sampel



Gambar 4.3.7. Grafik perbandingan kenaikan berat badan ayam secara keseluruhan.

Dilihat dari angka keseluruhan dan Tabel 4.3.1 menunjukkan bahwa kenaikan berat ayam tidak kalah cepat dan baik jika dibandingkan dengan pakan pabrikan yang biasanya diberikan oleh peternak. Kenaikan berat ayam cenderung meningkat berat badannya setiap hari dan jika dilihat dari angka 4.3.7 terlihat bahwa sampel 5 mengalami kenaikan berat badan terbesar jika dibandingkan dengan sampel lain atau bahkan dengan pakan ayam pabrikan. Dan dapat disimpulkan bahwa pakan alternatif layak jika disandingkan dengan pakan produsen lain dengan harga yang jauh lebih murah dan cara yang cukup mudah untuk membuatnya

5. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, yaitu pengaruh komposisi bekatul, EM-4 dan molase pada nutrisi ayam pedaging sampai pada kesimpulan berikut:

1. Bekatul fermentasi dapat meningkatkan nilai gizi bekatul dan dapat memecah asam lemak, menurunkan serat kasar, dan meningkatkan protein kasar. Proses fermentasi selain bermanfaat untuk meningkatkan penyimpanan bahan pakan juga berguna untuk meningkatkan protein terlarut agar ayam lebih mudah menyerap nutrisi yang terkandung dalam pakan dan juga dapat mengurangi bau di kandang ayam.
2. Pakan ayam yang dibuat dalam bentuk pelet dapat meningkatkan masa penyimpanan pakan ayam sehingga lebih tahan lama kandungan airnya yang banyak berkurang dan juga dapat mengurangi ruang pemompaan pakan di kandang, selain itu pakan ayam berbentuk pelet ini menggunakan berbagai bahan lain seperti tepung ikan dan vitamin lainnya untuk meningkatkan nilai gizi pakan alternatif yang dibuat dengan harga yang relatif tinggi. Ini lebih murah daripada pakan pabrikan dan juga cara membuatnya yang cenderung mudah dan dapat dilakukan oleh orang biasa sekalipun..
3. Di antara 6 kelompok ayam ditemukan bahwa ayam dalam kelompok 5 yang mendapatkan berat badan paling banyak dibandingkan dengan kelompok lain.

DAFTAR PUSTAKA

- Rasyaf, M. 2008. Panduan Beternak Ayam Pedaging. Jakarta : Penebar Swadaya.
- Chan, W., W. C. Brown, S. M. Lee and D. H. Buss. 1995. Meat, poultry and game. In: Supplement to Mc Cane and Widdowson's. The Composition of Foods. Published by The Royal society of Chemistry, Cambridge and Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, London.
- Forrest, J. C., E. D. Aberle, H. B. Hedrick, M. D. Judge and R. A. Markell. 1977. Principles of Meat Science. W. H. Freeman and Co, San Fransisco.
- Astawan. 2009. Bekatul Gizinya Kaya Betul. Diakses dari <http://www.kompas.com> pada tanggal 24 Mei 2010.
- North, M. O. and D. D. Bell. 1990. Commercial Chicken Production Manual. 4th edn. Van Northland Reinhold, New York.
- Esa N.M., Ling T.B., dan Peng L.S. 2013. By-products of Rice Processing: An Overview of Health Benefits and Applications. Journal of Rice Research. Vol. 1(1) : 107-117.
- [FAO] Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2016. Rice in the World. <http://www.fao.org/wairdocs/tac/x5801e/x5801e08.htm> [diakses pada 9 Desember 2016].
- Astawan, M. dan Leomitra, A. 2009. Khasiat Whole Grain, Makanan Berserat Untuk Hidup Sehat. Jakarta: PT. Gramedia Pustaka.
- Santoso, A. 2011. Serat Pangan (Dietary Fiber) Dan Manfaatnya Bagi Kesehatan. Klaten: Unwidha.
- Kamal, M. 1998. Bahan Pakan dan Ransum Ternak. Fakultas Peternakan, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Tillman, A. D., H. Hartadi, S. Reksahadiprojo, S. Prawirokusumo. 1999. Ilmu makanan Ternak Dasar. Gadjah Mada university Press, Yogyakarta.
- Tillman, A. D., S. Reksahadiprojo, S. Prawirokusumo, H. Hartadi dan S. Lebdosoekojo. 1991. Ilmu Makanan Ternak Dasar. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.
- Sinurat, A.P. 1991. Penyusunan Pakan Ayam Burgs. Wartazoa Vol,2. Hal 1. Ciawi: Balai Penelitian Ternak.
- Thomas, M., Van Der Poel, A. F. B. 1996. Physical Quality Of Pelleted Animal Feed: 1 Criteria 5 Pellet Quality. Anim. Feed Sci. Technol. 61, 89-112.
- Pond, W.G., D.C. Church, and K.R. Pond, 1995. Basic Animal Nutrition and Feeding. Fourth edition. John Wiley & Sons, New York.
- Balagopalan, C. , G. Padmaja, S. K. Nanda, S. N. Moorthy. 1988. Cassava in Food, Feed and Industry. Florida, IRC Press.

- Sukaryana, Y.U, Atmomarsono, V.D, Yuniato, E. Supriyatna. 2011. Peningkatan Nilai Kecernaan Protein Kasar dan Lemak Kasar Produk Fermentasi Campuran Bungkil Inti Sawit dan bekatul Padi pada Broiler. JITP, 1(3) : 167-172.
- APNAN. 1995. Pembangunan Pertanian Alami Akrab Lingkungan dengan Microorganism Effective dalam EM-4 Application Manual for APNAN Countries. The First Edition. APNAN.
- Reksohadiprodjo, S., 1984. Bahan Makanan dan Limbah Pertanian dan Industri, BPFE, Yogyakarta.
- Wididana, G.N., 1998. Bokashi dan Fermentasi. IPSA. Jakarta.
- Rasyaf, M. 2011. Bahan Makanan Unggas di Indonesia. Yogyakarta: Kanisius.
- Retnani, Y. 2013. Proses Industri Pakan. Bogor: PT. Penerbit IPB Press.
- Amrullah, I.K. 2003. Nutrisi Ayam Petelur. Bogor: Lembaga Satu Gunungbudi.
- Astawan. 2009. Bekatul Gizinya Kaya Betul. Diakses dari <http://www.kompas.com> pada tanggal 8 Februari 2021.
- Ewing, W.R. 1963. Poultry Nutrition 5th Edition. Pasadena: The Ray Ewing Company Publisher.
- Houston, D.F. 1972. Rice Chemistry and Technology. USA: American Assosiation of Cereal Chemist, Inc.

Analisis Kadar Kalsium (Ca) Umbi Dahlia (*Dahlia pinnata Cav.*) Menggunakan Instrumen X-Ray Fluorescence

Analysis of Calcium (Ca) Levels of Dahlia Bulbs (*Dahlia pinnata Cav.*) Using X-Ray Fluorescence Instruments

Gia Rahayu Ningsih*, I Gusti Made Sanjaya*

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang Wiyata No.62, Kec. Gayungan, Kode pos 60231, Kota Surabaya, Indonesia

*corresponding author: igmasanjaya@unesa.ac.id

Abstrak. Telah dilakukan penelitian yang bertujuan untuk menganalisis kadar logam kalsium pada umbi dahlia segar. Penelitian yang dilakukan secara eksperimental. Sampel dalam penelitian ini adalah Umbi Dahlia (*Dahlia pinnata Cav.*) yang didapatkan dari daerah Wagir, Malang. Umbi dahlia di ekstraksi sederhana untuk diambil sarinya. Identifikasi kandungan kalsium pada umbi dahlia segar ini menggunakan instrumen *X-Ray Fluorescence* (XRF). Metode pengujian yang digunakan adalah: tanpa standar, tanpa filter, medium udara, waktu 60 detik, dan energi 30 kV. Hasil penelitian didapatkan kadar kalsium pada umbi dahlia sebesar 32,5%. Kondisi pada suhu 22,9°C, kelembaban: 56%, berat 10,0562 gram

Kata-kata kunci: Umbi dahlia, kalsium, Instrumen XRF.

Abstract. Research has been carried out that aims to analyze the levels of calcium metal in fresh dahlia tubers. Research conducted experimentally. The sample in this study was Dahlia tubers (*Dahlia pinnata Cav.*) which were obtained from the Wagir area, Malang. Dahlia tubers are simply extracted to extract the juice. Identification of calcium content in fresh dahlia tubers using an X-Ray Fluorescence (XRF) instrument. The test methods used are: without standard, without filter, air medium, time 60 seconds, and energy 30 kV. The results showed that the calcium content of dahlia tubers was 32.5%. Conditions at 22.9°C temperature, humidity: 56%, weight 10.0562 grams.

Keywords: Dahlia tubers, calcium, XRF instrument.

1. Pendahuluan

Umbi Dahlia (*Dahlia pinnata Cav.*) termasuk dalam famili *Compositae*. Secara taksonomi, tanaman dahlia adalah tanaman perdu yang berbonggol atau berumbi (perennial). Umbi dahlia mengandung karbohidrat berupa inulin, gula reduksi dan selulosa. Selain itu, umbi dahlia juga tinggi lemak dan protein. Komposisi nutrisi umbi dahlia dapat digunakan sebagai bahan makanan. Umbi dahlia mengandung karbohidrat sebanyak 76,80-82,80% (bk) berupa serat pangan yang baik, gula reduksi 4,40-6,60% (bk), lemak 0,50-1,00% (bk), dan protein 3,90-5,70% (bk) [1]. Umbi Dahlia memiliki kandungan beberapa mineral seperti kalium, natrium, kalsium, dan magnesium [2].

Umbi dahlia memiliki peranan yang penting dalam dunia pengobatan karena mengandung inulin dan fruktosa dalam jumlah yang tinggi, serta sejumlah kecil senyawa aktif obat seperti *phytin* dan asam benzoat [3].



Gambar 5. Umbi Dahlia

Kalsium dapat diperoleh dari beberapa umbi, antara lain bengkuang, umbi ganyong dan umbi gadung. Bengkuang memiliki kadar kalsium sebanyak 27,77 mg/100g [4], umbi gadung rebus juga mengandung kalsium sebesar $(4,1177 \pm 0,0370)$ mg/100g [5]. Umbi ganyong memiliki kadar kalsium sebanyak 21 mg/100g [6]. Adapun selain fermentasi umbi ganyong, bengkuang dan umbi gadung, kalsium lebih banyak didapatkan pada umbi dahlia sekitar 0,05-0,10 persen berat kering.

Kalsium merupakan suatu mineral yang global ditemukan pada tubuh manusia, kalsium memiliki kadar 2 persen dari massa total pada tubuh manusia, 99 persen kalsium dapat ditemukan di dalam jaringan keras, gigi serta tulang, sedangkan satu persen terletak dalam darah serta tersebar didalam tubuh manusia [7]. Seiring bertambahnya usia, diiringi dengan melambatnya proses regenerasi tulang sehingga menyebabkan meningkatnya risiko osteoporosis [7].

Kalsium merupakan suatu mineral yang berperan penting dalam metabolisme tubuh manusia, fungsinya untuk menghubungkan saraf, dalam gerak otot serta kerja jantung. Pada masa muda yakni antara umur 11-14 tahun massa tulang masih dalam keadaan maksimal atau baik untuk anak perempuan serta pada umur 14-16 tahun untuk anak laki-laki, dimana sebesar 51 persen dari massa tulang puncak terakumulasi atau tertimbun saat masa pubertas dan mencapai 37 persen dari kepadatan mineral tulang dari orang dewasa atau lebih dari 17 tahun [8].

Angka Kecukupan Gizi bagi remaja (10–18 tahun) di Indonesia ialah sebesar 1.200 mg per hari [9]. De Assumpção dkk. (2016) dalam penelitiannya mengatakan bahwa prevalensi asupan kalsium yang tidak memadai adalah sebesar 88,6% dari banyaknya populasi, yaitu sebanyak 85,1 persen untuk remaja pria dan 92,2 persen pada remaja wanita [10].

Kadar kalsium yang berlebihan di dalam tubuh justru akan mengganggu proses absorpsi mineral penting lainnya seperti lainnya seperti Mg, Mn, Fe, dan beberapa mineral penting lainnya. Kadar kalsium serum pada orang yang berusia 60-74 tahun memiliki kadar kalsium darah berada di bawah kadar kalsium normal [11]. Sedangkan penelitian yang dilakukan oleh Odja (2018), menyatakan bahwa 85 persen responden perokok dengan usia lebih dari 35 tahun memiliki kadar kalsium di bawah normal [12].

Salah satu tindakan pencegahan terpenting untuk osteoporosis adalah mendapatkan cukup kalsium dalam jumlah tetap setiap hari sesuai dengan kadar yang telah ditentukan. Asupan kalsium sendiri bervariasi dan dapat dengan mudah didapatkan dari makanan seperti susu, sayuran hijau, dan ikan [13]. Asupan kalsium secara teratur dianggap sebagai faktor terpenting untuk kesehatan tulang [13].

Kekurangan kalsium pada masa remaja dapat menyebabkan kerusakan gigi, tumbuhnya tulang yang tidak sempurna, pembekuan darah dan kram otot. Selain itu, kekurangan kalsium dapat menyebabkan terjadinya osteoporosis (suatu kondisi penurunan kepadatan tulang) di usia tua.

Salah satu penyakit tulang, karena penurunan massa tulang dan kerusakan mikro-arsitektur (mikroform) pada jaringan tulang yang menyebabkan tulang mudah patah dan menjadi rapuh disebut osteoporosis [14]. Osteoporosis adalah proses pembentukan dan pengikisan tulang yang tidak seimbang. Selyang mengikis tulang disebut osteoklas dan osteoblas. Osteoklas adalah penyebab lubang di dalam tulang lebih cepat daripada osteoblas dalam pembentukan tulang baru untuk mengisimengisi lubang [15]. Hal ini menyebabkan tulang kehilangan kepadatan dan menjadi rapuh serta mudah patah [16].

Osteoporosis adalah penyakit tulang sistemik yang ditandai dengan penurunan kepadatan massa tulang, di mana tulang menjadi rapuh dan mudah patah. Osteoporosis ditandai dengan

berkurangnya kekuatan tulang dengan faktor risiko seperti usia, ras kaukasian, jenis kelamin perempuan, kekurangan kalsium dan vitamin, aktivitas fisik, dan merokok [16]. Faktor penyebab osteoporosis adalah faktor gaya hidup, penyakit genetik, faktor lingkungan, serta faktor kesehatan dan penggunaan obat-obatan. Selain itu, faktor lain yang dapat meningkatkan risiko seseorang terkena osteoporosis adalah bertambahnya usia dan menopause pada wanita [13].

Perempuan memiliki risiko lebih tinggi dibandingkan terkena osteoporosis dibandingkan dengan laki-laki, seperti di Yordania, di mana 43.3 persen wanita post menopause mengalami osteoporosis dan prevalensi bagi wanita yang terkena osteoporosis mencapai 13,5 persen, di mana wanita dengan penyakit diabetes mellitus, hipertensi, dan gangguan fungsi ginjal berada pada peningkatan risiko terkena osteoporosis [18].

Berdasarkan latar belakang di atas, maka dilakukan penelitian tentang analisis kadar kalsium pada umbi dahlia (*Dahlia pinnata Cav.*) segar beraal dari daerah Wagir, Malang yang didasarkan dengan prosedur sederhana dan uji kandungan kalsium dengan *X-Ray Fluorescence Analysis* (XRF).

2. Bahan dan Metode

2.12. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah pisau, baskom, blender, timbangan, wajan, kompor, botol kaca, pengaduk, dan instrumen XRF. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah umbi dahliayang diperoleh dari daerah wagir, Malang dan air.

2.13. Prosedur Penelitian

Pencucian Sampel

Sampel yang digunakan adalah umbi dahlia (*Dahlia pinnata Cav.*) yang diambil dari daerah Wagir, Malang, Jawa Timur. Umbi dahlia (*Dahlia pinnata Cav.*) berwarna kuning kecoklatan yang telah dikumpulkan ditimbang sebanyak 500 gram, kemudian umbi dahlia dicuci dengan air mengalir yang bertujuan untuk menghilangkan debu dan kotoran, lalu di kupas dari kulitnya, kemudian ditiriskan.



Gambar 6. Umbi Dahlia



Gambar 7. Pengupasan



Gambar 4. Pencucian

Pembuatan Serbuk Umbi Dahlia

Umbi Dahlia yang telah dicuci bersih, dikupas dan di blender sampai halus dan dihasilkan sari dan residu umbi dahlia yang halus berwarna kuning keemasan.



Gambar 5. Proses Pemblenderan



Gambar 6. Hasil Pemblenderan

Sari dan residu umbi dahlia yang halus kemudian disangrai di atas kompor dengan nyala api kecil sampai kering.



Gambar 7. Proses Pengsangraian Umbi Dahlia

Setelah kering dihasilkan serbuk umbi dahlia yang berwarna coklat muda seperti yang disajikan pada gambar 8.



Gambar 8. Serbuk Umbi Dahlia

Serbuk umbi dahlia ini yang digunakan pengujian kandungan kalsium menggunakan instrumen *X-Ray Fluorescence Analysis* (XRF).

Analisis Kadar Kalsium

Analisis kadar kalsium menggunakan *X-Ray Fluorescence Analysis* (XRF) sesuai petunjuk penggunaan alat. *X-Ray Fluorescence Analysis* (XRF) adalah metode analisis suatu unsur dalam bentuk padatan, bubuk ataupun sampel cair. Emisi *fluoresensi* yang dihasilkan sampel saat di radiasi sinar X. XRF digunakan untuk mengukur panjang gelombang komponen material secara individu [19].

Spektrometer XRF adalah alat uji nondestruktif yang digunakan untuk analisis secara kualitatif dan kuantitatif komposisi kimia dalam bentuk padatan, serbuk dan cairan [20]. Analisis kualitatif dilakukan untuk mengetahui jenis unsur yang terkandung dalam bahan sehingga dapat diketahui komposisi kimia bahan, sedangkan analisis kuantitatif dilakukan untuk menentukan konsentrasi unsur dalam bahan [21].

Langkah pengujian instrumen XRF, langkah pertama disiapkan instrumen XRF, dengan menghidupkan XRF, diputar tombol HT On (X-Ray On), dinyalakan perangkat komputer dengan menekan tombol *open* program Minipal dan ditunggu dalam 10-15 menit atau hingga instrumen benar-benar siap digunakan. Langkah kedua, preparasi bahan sampel, pada sampel serbuk (serbuk umbi dahlia), disiapkan holder yang dilengkapi plastik khusus untuk XRF dan diletakkan sampel yang akan dianalisis ke dalam holder tersebut, kemudian langkah ketiga yaitu proses pengukuran, dengan cara dimasukkan sampel umbi dahlia ke dalam instrumen XRF, pada

program Minipal, *open* menu *Measure*, *Measure Standardless*, kemudian dimasukkan nama sampel yang akan diukur pada kolom *Sampel Ident* dan *Measure* (penulisan disesuaikan dengan urutan sampel). Kemudian tunggu hingga proses pengukuran berakhir. Hasilnya dapat dilihat dengan membuka menu *Result*, *Open Result*, selanjutnya dicetak hasil yang diharapkan dan selesai.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Berdasarkan hasil penelitian pada pengujian XRF menunjukkan kadar logam kalsium yang dapat dianalisis dari umbi dahlia (*Dahlia pinnata Cav.*) segar adalah sebesar 32,5%. Pada kondisi suhu 22,9°C, kelembaban: 56%, berat 10,0562 gram. Metode dalam pengujian ini adalah: tanpa standar, tanpa filter, medium udara, waktu 60 detik, dan energi 30 kV.

Pengujian dalam penelitian ini dengan menggunakan instrumen XRF. Instrumen XRF (*X-Ray Fluorescence Analysis*) memiliki prinsip operasi kerja sebagai berikut:

1. Menembakkan radiasi foton elektromagnetik ke material yang akan diperiksa
2. Radiasi elektromagnetik yang dipancarkan berinteraksi dengan elektron yang berada pada kulit k suatu unsur
3. Elektron yang berada di kulit k akan memiliki energi kinetik yang cukup untuk memisahkan diri dari ikatan inti, sehingga elektron itu akan memantul

Dari hasil analisis kadar kalsium pada umbi dahlia (*Dahlia pinnata Cav.*) segar dapat diketahui bahwa umbi dahlia memiliki kandungan kalsium yang cukup tinggi yaitu 32,5%. Dengan pengujian menggunakan suhu 22,9°C, kelembaban: 56%, berat 10,0562 gram.

Kalsium adalah kation ekstraseluler yang paling penting. Kalsium adalah mineral yang penting bagi manusia, 99 persen kalsium di dalam tubuh manusia terdapat di dalam tulang. Sebanyak 1 % kalsium terdapat dalam cairan tubuh seperti serum darah, dalam sel-sel tubuh, dalam cairan ekstraseluler dan intraseluler [22].

Sumber kalsium didapatkan dari umbi dahlia (*Dahlia pinnata Cav.*). Kandungan gizi dari umbi dahlia sangat berpotensi digunakan sebagai bahan makanan. Umbi dahlia mengandung karbohidrat sebanyak 76,80-82,80 persen (bk) berupa serat pangan yang baik, gula reduksi 4,40-6,60 persen (bk), lemak 0,50-1,00 persen (bk), dan protein 3,90-5,70 persen (bk) [1]. Umbi Dahlia (*Dahlia pinnata Cav.*) juga mengandung beberapa mineral seperti kalium, natrium, kalsium, dan magnesium [2].

Peran utama kalsium sebagai kontraksi dan eksitasi jantung dan otot lainnya, transmisi sinaptik sistem saraf, agregasi trombosit, koagulasi, dan sekresi hormon dan regulator lain yang memerlukan eksositosis. Kadar kalsium plasma normal sebesar 8,5-10,4 mg/dL, 10% terikat dengan buffer anionik seperti sitrat dan fosfat, 45% terikat pada protein plasma, terutama albumin. 45% sisanya ada dalam bentuk ionik dan merupakan bentuk aktif. Kadar kalsium dalam bentuk cairan ekstraseluler 1% dari keseluruhan total kalsium tubuh sementara kadarnya dalam sel dijaga sekitar 1/10.000 dari kadar ekstraseluler. Fungsi utama kalsium intraseluler adalah sebagai *second messenger* intraseluler untuk mengatur pembelahan sel, kontraktilitas otot, pergerakan sel, dan sekresi [22]. Ketika seseorang tidak mendapatkan cukup asupan kalsium, maka akan berisiko mengalami penurunan kepadatan tulang, yang dapat membuat tulang rapuh dan rentan patah. Kondisi ini disebut dengan osteoporosis.

Kandungan kalsium yang cukup tinggi ini dapat digunakan untuk mencegah penyakit osteoporosis. Osteoporosis adalah penyakit tulang sistemik yang ditandai dengan penurunan kepadatan massa tulang sehingga tulang menjadi mudah patah dan rapuh [23]. Osteoporosis merupakan salah satu penyakit kelainan pada tulang yang ditandai dengan penurunan massa tulang dan kerusakan mikro-arsitektur (mikroform) jaringan tulang, yang menyebabkan tulang menjadi mudah patah dan rapuh [14]. Alternatif untuk mencegah osteoporosis adalah dengan cara mengonsumsi umbi dahlia secara langsung atau dimasak terlebih dahulu yang memiliki kandungan kalsium yang cukup tinggi sebesar 32,5 persen.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis data di atas dapat disimpulkan bahwa kadar kalsium yang dimiliki oleh umbi dahlia (*Dahlia pinnata Cav.*) segar sebesar 32,5%. Pada kondisi suhu 22,9^oC, kelembaban: 56%, berat 10,0562 gram.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Bidang Kemahasiswaan Universitas Negeri Surabaya yang telah mendukung penelitian ini. Beserta Laboratorium ITS Jurusan Energi dan Lingkungan. Sehingga penelitian ini dapat berlangsung.

Daftar Pustaka

- [1] Saryono, & Hindersah, R. (2000). Maximizing The Function of Dahlia Tuber. *Indian Dahlia Ann*, 33-36.
- [2] Irwan. (1996). *Prinsip-prinsip Ekologi, Ekosistem, Lingkungan dan Pelestariannya*. Jakarta: Bumi Aksara.
- [3] Nisa', K., Yuni, R., & Nia, K. (2015). Penetapan Kadar Inulin dalam Ekstrak Umbi Dahlia variabilis dan Dahlia pinnata dengan Metode KLT Densitometri. *e-Jurnal Pustaka Kesehatan*, 3 (2), 284-288.
- [4] Hermianti, W., Yulia, H. D., & Tri, W. (2016). Pengaruh Pengurangan Kadar Air Dan Penggunaan Bahanpengikat Kadar Air Dalam Pembuatan Cake Bengkuang. *Jurnal Litbang Industri*, 6 (2), 117-125.
- [5] Prayoga, T. (2018). Analisis Kandungan Mineral Kadmium, Kalium, Kalsium dan Natrium pada Umbi Gadung (*Dioscorea hispida Dennst.*) secara Spektrofotometri Serapan Atom. *Skripsi*.
- [6] Aerastini, F. (2010). *Budidaya Tanaman Ganyong*. Surabaya: Tiga Serangkai.
- [7] Kurniawan, F. B. (2015). *Praktikum Kimia Klinik Analisis Kesehatan*. Jakarta: Penerbit Buku Kedokteran EGC.
- [8] Sudiarmanto, A. R., & Sri, S. (2020). Hubungan Asupan Kalsium dan Zink dengan Kejadian Stunting Pada Siswi SMP Unggulan Bina Insani Surabaya. *Media Gizi Kesmas*, 9 (1), 1-9.
- [9] Kemenkes RI. (2013). *Riset Kesehatan Dasar; RISKESDAS*. Jakarta: Balitbang Kemenkes RI.
- [10] De Assumpção, D., & et, all. (2016). Calcium intake by adolescents: A population-based health survey. *Jornal de Pediatria*, 251–259.
- [11] Limawan, D. (2015). Gambaran Kadar Kalsium Serum Pada Usia 60-74 Tahun. *Jurnal e-Biomedik*.
- [12] Odja, PCM. (2018). *Gambaran kadar kalsium darah pada perokok usia lebih dari 35 tahun*. Surakarta: Universitas Setia Budi.
- [13] Putri, T. N. (2019). Urgensi Suplementasi Kalsium Sebagai Tindakan Pencegahan Bagi Osteoporosis Senilis. *Jurnal Kedokteran*.
- [14] Syafira, I., Razia, B. S., & Tri, N. U. (2020). Analisis Faktor yang Mempengaruhi Osteoporosis pada Ibu Menopause di Puskesmas Stabat Kabupaten Llangkat. *Jurnal Jumantik*, 5 (1).
- [15] Nopi, Sani., Yuniastini, Yuniastini., Aswedi, Putra., & Yuliyana. (2020). Tingkat Pengetahuan Osteoporosis Sekunder dan Perilaku Mahasiswa Universitas Malahayati. *Jurnal Ilmiah Kesehatan Sandi Husada*.
- [16] Hurmayanto, H. (2017). Deteksi Dini Osteoporosis Pasca Menopause. *Medical Journal-Jurnal Kedokteran dan Kesehatan*.
- [17] Wicaksono, D. S., & Rifadly, Y. M. (2020). Manfaat Ekstrak Dandelion Dalam Mencegah Osteoporosis. *Jurnal Penelitian Perawat Profesional*, 155-160.
- [18] Hyassat, D., Alyan, T., Jaddou, H., & Ajlouni, K. (2017). Prevalensi dan Faktor Risiko Osteoporosis di antara Wanita Pascamenopause Yordania yang Menghadiri Pusat Nasional untuk Diabetes, Endokrinologi dan Genetika di Yordania. *Bioresearch Akses Terbuka*, 6 (1), 85-93.

- [19] Panalytical, B. (2009). *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. Neteherlands.
- [20] Khalid, R., Alama, M., & Abbas, S. (2016). *Main Analytical Techniques Used for Elemental Analysis in* (Vol. 15).
- [21] Daly, K., & Fenelon, A. (2017). A rapid and multi-element method for the analysis of major nutrients in grass (*Lolium perenne*) using energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. *Irish Journal of Agricultural and Food Research*, 1-11.
- [22] Shita, A. D., & Sulistiyani. (2020). Pengaruh Kalsium Terhadap Tumbuh Kembang Gigi Geligi Anak. *Stomatognatik (JKG Unej*, 7 (3), 40-44.
- [23] Soback, D., Marcus, D., & Bikle, D. (2001). *Metabolic Bone disease*. New York: Lange Medical Books/McGraw-Hill.
- [24] Sudoyono, A. W. (2009). *Buku Ajar Ilmu Penyakit Dalam*, (V ed.). Jakarta: Interna Publishing.



ISBN 978-602-0951-35-5



**SEMINAR
NASIONAL
KIMIA TAHUN 2021**

Jurusan Kimia
Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Surabaya