

Vol. 9, No. 2, October 2020

ISSN: 2085-9872

JURNAL SAINS DASAR

PENERBIT

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI YOGYAKARTA**

ANALISA MUTU BAHAN OLAH KARET (BOKAR) DENGAN KOAGULAN ASAP CAIR KAYU PELAWAN (*Tristaniopsis Merguensis*)

QUALITY ANALYSIS OF RUBBER MATERIALS (BOKAR) WITH LIQUID SMOKE COAGULANTS PELAWAN WOOD (*Tristaniopsis Merguensis*)

Koko Novirman

Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Raden Fatah, Palembang, Indonesia
email korespondensi: 1628020019@radenfatah.ac.id

Abstrak

Telah dilakukan penelitian untuk mengetahui karakteristik bokar meliputi pH, waktu, warna, dan aroma penggumpalan serta Kadar Karet Kering (KKK) dan untuk mempelajari mutu teknis karet alam meliputi Po, PRI dan kadar zat menguap, yang dihasilkan dari penambahan koagulan asap cair kayu pelawan dan asam format sebagai kontrol. Kogulan asap cair kayu pelawan dan asam format masing-masing diencerkan menjadi larutan dengan konsentrasi 10% dan 2% dengan nilai pH 3,0 dan 2,5. Variasi dosis A1, A2, A3 dilakukan terhadap koagulan asap cair kayu pelawan dan B1, B2, B3 terhadap koagulan asam format dengan masing-masing volume koagulan sebanyak 50, 100, dan 150 ml dengan tiga kali pengulangan pada setiap perlakuan. Data yang diperoleh dianalisa secara statistik dengan metode uji T (Independent Sample T Test) menggunakan aplikasi SPSS, dibandingkan dengan standar (SNI) 06-1903-2000 tentang (SIR) untuk jenis mutu SIR 20. Hasil pengamatan karakteristik bokar menunjukkan bahwa semua perlakuan koagulan asap cair kayu pelawan dan asam format memenuhi standar (SNI) dan hasil terbaik ditemukan pada dosis A3 dan B2.

Kata kunci : koagulan, asap cair, kayu pelawan, bokar, mutu Bokar

Abstract

This research aims to determine the characteristics of the Bokar covering pH, time, color, and aroma of clumps and Dry Rubber Levels (DRL) and to study the technical quality of natural rubber include Po, PRI and evaporation rates, resulting from the addition of the liquid smoke coagulant and acid-type wood format as a control. The coagulant of liquid smoke timber and acid format are each diluted into a solution with a concentration of 10% and 2% with a pH value of 3.0 and 2.5. The two types of coagulants are performed dosage variations i.e. A1, A2, A3 for liquid smoke coagulants of the contrarian and B1, B2, B3 for format acid coagulants with each of the coagulant volumes used as much as 50 ml, 100 ml, and 150 ml with three repetitions on each treatment. The obtained data were analyzed statistically by T test method (Independent sample T Test) using SPSS application, and compared to the technical Quality Standard of Indonesia (QSI) 06-1903-2000 About (SIR) for quality type SIR 20. The characteristic observations of the Bokar indicating that all treatment liquid smoke coagulant and the format acid Meet (QSI) standards and the best is at a dose of A3 and B2.

Keywords: coagulant, liquid smoke, pelawan wood, bokar, Bokar quality

Pendahuluan

Karet alam (*Havea brasiliensis*) merupakan komoditas ekspor dan menjadi tumpuan pencaharian bagi sebagian besar petani. Berdasarkan data Kementerian Pertanian [1] produksi karet dari Perkebunan Rakyat (PR) mencapai 3 juta ton atau menduduki 82,78% dari total produksi karet nasional. Sementara produksi karet dari Perkebunan Besar Swasta (PBS) mencapai 378 ribu ton atau 10,41% dari total produksi karet nasional dan produksi Perkebunan Besar Negara (PBN) sebanyak 247 ribu ton atau 6,82% dari total produksi karet nasional. Jadi, total produksi dan ekspor karet alam Indonesia mencapai 3,7 juta ton di tahun 2018 dan Indonesia menjadi negara terbesar kedua setelah Thailand dalam bidang penghasil karet.

Menurut data Kementerian Pertanian [1] di Indonesia, Provinsi Sumatera Selatan menjadi penghasil karet terbesar di Indonesia dengan presentase 27% atau setara 982 ribu ton dari seluruh produksi karet di Indonesia pada tahun 2019. Guna meningkatkan peranan dan daya saing komoditas karet di pasar Internasional, diperlukan peningkatan daya saing dengan memperbaiki kualitas mutu bahan olah karet (bokar) dan efisiensi biaya olah. Berdasarkan standar mutu bokar yang tercantum dalam SNI 06-2047-2002 tentang Bahan Olah Karet dijelaskan bahan penggumpal yang dianjurkan dan aman untuk lateks adalah asam format atau asam semut, tetapi harga kedua bahan penggumpal ini relatif mahal dan penanganannya sulit sehingga jarang digunakan oleh petani [2].

Di masyarakat, terdapat kendala dalam proses pengolahan karet alam menjadi bokar, salah satunya tidak tersedianya koagulan yang baik dari segi harga maupun cara penggunaannya, sehingga barang ini sulit terjangkau. Hal ini menyebabkan petani masih banyak menggunakan bahan alami atau kimia yang tidak dianjurkan, seperti yang biasa dilakukan petani di Sumatera Selatan dengan menambahkan bahan penggumpal (koagulan) seperti larutan umbi gadung, sari buah nanas dan cuka para (asam sulfat) ke dalam lateks sebagai bahan penggumpal, bahkan petani karet juga menambahkan bahan penggumpal lain seperti aluminium sulfat (tawas), dan pupuk TSP sehingga dapat mengurangi kualitas karet [3].

Berdasarkan hasil penelitian Solichin [5] menyatakan bahwa asap cair dapat dimanfaatkan dalam pengolahan karet alam sebagai bahan penggumpal dan mampu mengendalikan bau busuk (malodor). Penggunaan asap cair dalam pengolahan karet alam mampu menghasilkan karet alam bermutu baik sesuai dengan persyaratan Standar Nasional Indonesia (SNI) 06-1903-2000 tentang Standard Indonesian Rubber (SIR). Kemampuan asap cair menggumpalkan lateks disebabkan oleh kandungan asam organik pada asap cair. Sedangkan yang bertindak sebagai pengendalian bau busuk dari asap cair, lebih disebabkan oleh kandungan fenol dan senyawa aromatik lainnya. Fenol mampu berfungsi sebagai antimikroba yang dapat mencegah terjadinya pertumbuhan mikroorganisme pada blanket karet [6].

Beberapa contoh aplikasi dari asap cair sebagai koagulan lateks adalah hasil penelitian dari A. Vachlepi. Dkk, [7]. Menyatakan bahwa asap cair yang dihasilkan dari kayu karet dengan berbagai waktu pirolisis mampu menghasilkan mutu teknis karet alam yang memenuhi persyaratan SNI 06-1903-2000 tentang Standard Indonesian Rubber (SIR). Selanjutnya hasil penelitian Prasetyowati. Dkk, [8] tentang pembuatan asap cair dari cangkang buah karet sebagai koagulan lateks, dimana asap cair terbaik diperoleh dari hasil pirolisis selama 3 jam pada suhu 300°C menghasilkan pH 1,94 kadar asam asetat 211,5 ppm dan kadar fenol 2,5098 ppm, asap cair ini dapat digunakan sebagai koagulan lateks.

Pada penelitian ini, asap cair yang digunakan sebagai koagulan lateks adalah asap cair dari kayu pelawan, kayu ini tergolong kayu keras dengan kadar air sekitar 9%-13% (dihitung berdasarkan berat kering), dan komponen penyusun berupa lignin, selulosa dan hemiselulosa. Menurut penelitian yang telah dilakukan Akbar. Dkk, [9]. Kualitas asap cair terbaik dari kayu pelawan

diperoleh pada pemanasan dengan suhu 150°C selama 20 menit, dimana asap cair yang diperoleh memiliki pH 2,09 kadar asam 36.000 ppm dan kadar fenol 57 ppm. Asap cair kayu pelawan yang digunakan sebanyak 10 ml ternyata dapat digunakan sebagai koagulan lateks sekaligus menghilangkan bau lateks sebanyak 25 gram.

Penelitian selanjutnya dilakukan oleh Mariyamah [10] asap cair terbaik dari kayu pelawan diperoleh pada suhu pirolisis 502°C yang memiliki kandungan senyawa fenol dengan (probabilitas 86,06 % pada waktu retensi 9,39 menit), dan kandungan senyawa asam-asam organik sebesar 48,13% dimana salah satu kandungan senyawa asam terbanyak adalah asam format yaitu 11,8% hal ini menunjukkan potensi dari asap cair kayu pelawan sebagai koagulan lateks sekaligus penghilang aroma tak sedap. Artikel menguraikan tentang mutu bokar yang dihasilkan dengan penambahan koagulan asap cair kayu pelawan, berdasarkan parameter pH, waktu penggumpalan, warna, aroma, Kadar Karet Kering (KKK) dan mutu teknis karet alam yang dihasilkan dari asap cair kayu pelawan tersebut.

Metode Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di laboratorium teknologi pengolahan Pusat Penelitian Karet Sembawa, Kabupaten Banyuwangi Provinsi Sumatera Selatan pada bulan Februari sampai bulan Maret 2020. Alat yang digunakan berupa bak penggumpalan lateks, gelas ukur, kertas lakmus, neraca analitik, Labu Erlenmeyer, Gilingan Laboratorium, Saringan, Mesin Creeper, Stopwatch, Cawan Porselin, *Wallace Rapid Plastimeter*, Pengukur tebal, Desikator, dan Oven. Sedangkan bahan yang digunakan pada penelitian ini terdiri dari lateks karet alam (*Hevea Brasiliensis*), asap cair dari kayu pelawan, asam format teknis atau dikenal dengan asam semut, dan kertas TST untuk analisa PRI.

Prosedur Pengumpulan Data

Asap cair kayu pelawan yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari hasil penelitian Mariyamah [10], asap cair terbaik dari kayu pelawan diperoleh pada suhu pirolisis 502°C yang memiliki kandungan senyawa fenol dengan (probabilitas 86,06 % pada waktu retensi 9,39 menit), dan kandungan senyawa asam-asam organik sebesar 48,13% dimana salah satu kandungan senyawa asam terbanyak adalah asam format yaitu 11,8%.

Parameter yang diamati terdiri dari karakteristik bokar yang meliputi (pH, waktu, warna dan aroma penggumpalan), Kadar Karet Kering (KKK) dan mutu teknis karet alam yang dihasilkan dengan penambahan asap cair tersebut. Mutu teknis karet alam yang dianalisa berupa plastisitas awal (Po), indeks ketahanan plastisitas (*Plasticity Retention Index/PRI*), dan kadar zat menguap. Selanjutnya data yang diperoleh akan dianalisa secara statistik dengan metode uji T (*Independent Sampel T Test*) menggunakan aplikasi SPSS, kemudian data yang diperoleh dibandingkan dengan standar mutu teknis yang ditetapkan dalam (SNI) 06-1903- 2000 tentang *Standard Indonesian Rubber (SIR)* untuk jenis mutu SIR 20 (Tabel 3).

Hasil dan Diskusi

Data yang diperoleh diuji dengan metode uji independen sampel t-test (atau biasa disebut dengan uji t) menggunakan aplikasi SPSS.

Penggumpalan Lateks

Berdasarkan Tabel 1 diketahui bahwa dosis koagulan yang digunakan pada berbagai persentase Kadar Karet Kering (KKK) awal berpengaruh nyata terhadap pH, waktu, warna dan aroma Bokar. Pada dosis A1 (50 ml asap cair kayu pelawan+1000 ml Lateks) membutuhkan waktu rata-rata 240 menit dengan pH 6,1 dan kondisi bokar yang dihasilkan berwarna putih kecokelatan dengan sedikit berbau asap. Dosis A2 (100 ml asap cair kayu pelawan+1000 ml lateks) rata-rata menghasilkan bokar berwarna coklat yang berbau asap ringan dengan pH 5,6 dan waktu penggumpalan selama 38 menit. Kemudian pada dosis A3 (150 ml asap cair kayu pelawan +1000 ml lateks) menunjukkan perbedaan yang signifikan, yaitu rata-rata hanya membutuhkan waktu penggumpalan selama 15 menit yang artinya lebih cepat dari pada dosis A1 dan A2, dengan pH 5,3 dan kondisi bokar yang dihasilkan berwarna coklat tua disertai dengan bau asap menyengat. Hal ini terjadi dikarenakan semakin banyak dosis asap cair yang digunakan, maka akan semakin banyak asam-asam organik yang terkandung didalam asap cair tersebut, sehingga nilai pH yang dihasilkan mengalami penurunan dan mempercepat proses penggumpalan. Selanjutnya warna yang dihasilkan tersebut tergantung dari banyaknya kandungan tar yang terdapat pada masing-masing dosis asap cair. Kemudian bau yang dihasilkan berasal dari kandungan fenol dan senyawa aromatik lainnya yang terdapat pada asap cair kayu pelawan.

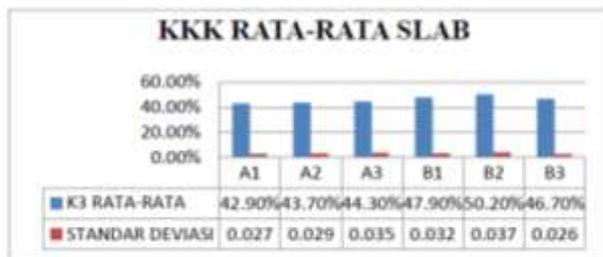
Tabel 1. Data rerata karakteristik penggumpalan lateks dengan koagulan asap cair kayu pelawan dan asam format

Ko de	Rata-Rata			
	pH	Waktu	Warna	Aroma
A1	6,1	240 Menit	Putih kecokelatan	Sedikit bau asap
A2	5,6	38 Menit	Cokelat	Bau asap ringan
A3	5,3	15 Menit	Cokelat tua	Bau asap menyengat
B1	4,7	18 Menit	Putih kekeruhan	Sedikit bau asam
B2	4,4	13 Menit	Putih kekuningan	Bau asam dan bau karet
B3	4,0	11 Menit	Putih kecokelatan	Bau asam dan bau karet menyengat

Dosis asam format berpengaruh terhadap pH, waktu, warna, dan aroma bokar. Pada dosis B1 (50 ml asam format + 1000 ml lateks) membutuhkan waktu rerata 18 menit dengan pH 4,7 dan kondisi bokar berwarna putih keruh, serta sedikit berbau asam. Dosis B2 (100 ml asam format + 1000 ml lateks) membutuhkan waktu rerata 13 menit dengan pH 4,4 dan kondisi bokar berwarna putih kekuningan disertai dengan bau asam dan bau khas karet. Dosis B3 (150 ml asam format + 1000 ml lateks) membutuhkan waktu rerata 11 menit dengan pH 4,0 dan kondisi bokar berwarna putih kecokelatan disertai dengan bau asam dan bau khas karet menyengat.

Lebih lanjut, pengujian uji-t dilakukan untuk mengetahui nilai perbedaan dari koagulan asap cair kayu pelawan dan asam format dengan tiga kali pengulangan dengan tingkat kepercayaan 95%. Asap cair kayu pelawan terlihat memiliki perbedaan yang cukup signifikan dengan asam format. Hal ini ditandai dari data parameter pengamatan yang dihasilkan berbeda-beda, mulai dari pH, waktu, warna, dan aroma bokar. Terlihat asam format lebih unggul pada parameter waktu penggumpalan, tetapi bokar yang dihasilkan berbau asam dan bau busuk khas karet. Koagulan asap cair kayu pelawan membutuhkan waktu yang cukup lama untuk menggumpalkan lateks, dan menghasilkan bokar yang tidak berbau busuk, dan hanya berbau asap. Hal ini terjadi karena koagulan asap cair kayu pelawan memiliki berbagai jenis senyawa asam dan senyawa aromatik yang berpengaruh terhadap bokar. Koagulan asam format hanya terdapat satu senyawa yaitu asam format dan semakin banyak dosis asam format yang digunakan maka semakin banyak kandungan asam format yang terdapat pada koagulan, sehingga mempengaruhi pH, waktu, warna dan bau bokar.

Pengujian Kadar Karet Kering (KKK) Bokar/Slab



Gambar 1. Nilai rata-rata pengujian Kadar Karet Kering (KKK) BOKAR/Slab

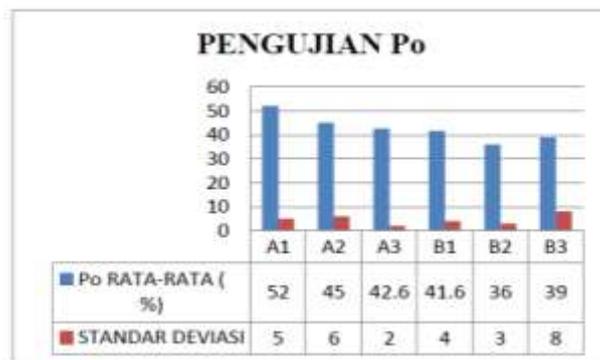
Berdasarkan hasil pengujian KKK, dianalisis menggunakan metode uji-t. Pengujian uji-t dilakukan untuk mengetahui nilai perbedaan dari koagulan asap cair kayu pelawan dan asam format dengan tiga kali pengulangan dengan tingkat kepercayaan 95%. Asap cair kayu pelawan terlihat memiliki perbedaan yang cukup signifikan dengan asam format. Hal ini ditandai dari data parameter pengamatan KKK yang dihasilkan berbeda-beda. Terlihat dari nilai KKK bokar asap cair kayu pelawan hanya mendapatkan nilai KKK terbesar pada perlakuan A3 sebesar 44,30%. Pada koagulan asam format menghasilkan nilai KKK bokar terbesar pada dosis B2 yaitu sebesar 50,20%. Hal ini dapat terjadi karena nilai pH pada setiap koagulan berbeda-beda. Pada asap cair kayu pelawan hanya memiliki pH sekitar 3.0 dan pada asam format memiliki nilai pH sebesar 2,2. Hal ini mampu menghasilkan mutu bokar dengan nilai KKK tinggi, karena semakin banyak kandungan asam maka mempercepat proses penggumpalan dan dapat menggumpalkan lateks secara sempurna.

Analisa Mutu Teknis Karet Alam

Pengujian Plastisitas Awal (Po) dan Plasticity Retention Index (PRI)

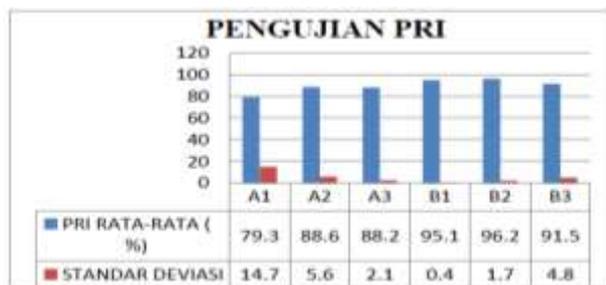
Berdasarkan hasil pengujian Po, dilakukan analisa menggunakan metode uji-t. Pengujian uji-t dilakukan untuk mengetahui nilai perbedaan dari koagulan asap cair kayu pelawan dan asam format dengan tiga kali pengulangan dengan tingkat kepercayaan 95%. Asap cair kayu pelawan terlihat memiliki perbedaan yang cukup signifikan dengan asam format. Hal ini ditandai dari data parameter pengujian Po yang dihasilkan berbeda-beda. Perbedaan nilai Po yang dihasilkan antara koagulan asap cair dan asam format diduga karena asap cair memiliki beberapa senyawa asam dan fenol yang dapat bertindak sebagai koagulan dan bersifat anti bakteri. Asap cair mengandung 67 senyawa yang berfungsi sebagai antibakteri, dengan penggunaan

asap cair pertumbuhan mikroorganismenya di dalam lateks dapat ditekan, sehingga protein di dalam lateks tidak terhidrolisis. Koagulan asam format yang hanya terdapat asam format (CH₂O₂) tidak dapat bertindak sebagai anti bakteri, yaitu tidak mampu mencegah pertumbuhan mikroorganismenya yang dapat merusak protein, sehingga menurunkan mutu dengan nilai Po yang rendah. Hasil analisa ini menunjukkan bahwa mutu Po dari semua perlakuan memenuhi persyaratan sesuai dengan SNI 06-1903-2000 sebagai karet SIR 20. Persyaratan minimum untuk jenis mutu SIR 20 adalah 30.



Gambar 2. Nilai Rata-Rata Pengujian Plastisitas Awal (Po)

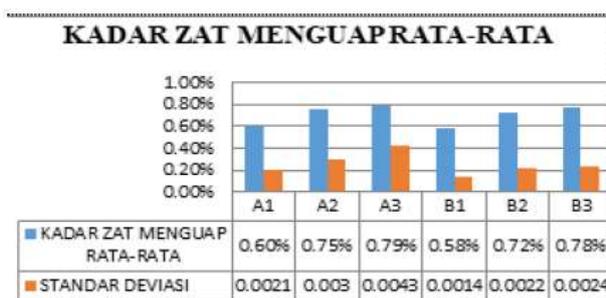
Gambar 3 menunjukkan penggunaan asap cair kayu pelawan berpengaruh signifikan terhadap nilai PRI karet alam daripada penggunaan koagulan asam format. Pada dosis A1 (50 ml asap cair kayu pelawan + 1000 ml lateks) menghasilkan nilai PRI sebesar 79,3 dengan standar deviasi yaitu 14,7%. Pada perlakuan dosis A2 (100 ml asap cair kayu pelawan +1000 ml lateks) menghasilkan nilai PRI sebesar 88,6 dengan standar deviasi yaitu 5,6%. Pada dosis A3 (150 ml asap cair kayu pelawan +1000 ml lateks) menghasilkan nilai PRI sebesar 88,2 dengan standar deviasi yaitu 2,1%. Pada perlakuan dengan koagulan asam format nilai PRI yang dihasilkan lebih besar yaitu di rentang 91,5-96,2. Perlakuan pertama pada dosis B1 (50 ml asam format+1000 ml lateks) menghasilkan nilai PRI sebesar 95,1 dengan standar deviasi yaitu 0,4%. Pada dosis B2 (100 ml asam format+1000 ml lateks) menghasilkan nilai PRI sebesar 96,2 dengan standar deviasi yaitu 1,7%. Kemudian pada dosis B3 (150 ml asam format+1000 ml lateks) menghasilkan nilai PRI sebesar 91,5 dengan standar deviasi yaitu 4,8%. Akan tetapi, perbedaan nilai PRI yang dihasilkan dari setiap koagulan yang digunakan, asap cair dapat memenuhi persyaratan karet ekspor untuk jenis SIR 20 sesuai SNI 06-1903-2000, dengan persyaratan minimum nilai PRI karet ekspor jenis mutu SIR 20 adalah 50.



Gambar 3. Nilai Rata-Rata Pengujian *Plasticity Retention Index* (PRI)

Pengujian Kadar Zat Menguap

Berdasarkan hasil pengujian kadar zat menguap, dianalisis menggunakan metode uji-t. Pengujian uji-t dilakukan untuk mengetahui nilai perbedaan dari koagulan asap cair kayu pelawan dan asam format dengan tiga kali pengulangan dengan tingkat kepercayaan 95%. Asap cair kayu pelawan memiliki perbedaan signifikan dengan asam format. Hal ini ditandai dari data parameter pengujian kadar zat menguap yang berbeda. Hasil analisa menunjukkan jumlah persentase kadar zat menguap dari semua perlakuan dengan koagulan asap cair dan asam format tidak menunjukkan perbedaan. Hal ini terjadi karena koagulan yang ditambahkan sebagian sudah hilang saat proses penggilingan. Ketika bokar digiling menggunakan mesin *creeper*, maka koagulan dan residu akan hilang. Kadar zat menguap semua perlakuan secara umum memenuhi persyaratan karet ekspor untuk jenis SIR 20 sesuai SNI 06-1903-2000, dengan persyaratan maksimum nilai kadar zat menguap karet ekspor jenis mutu SIR 20 adalah 0,80%.



Gambar 4. Pengujian Rata-Rata Kadar Zat Menguap

Simpulan

Adapun kesimpulan dari penelitian ini adalah sebagai berikut: karakteristik terbaik bokar yang dihasilkan dari koagulan asap cair kayu pelawan adalah pada perlakuan dosis A3 (150 ml asap cair kayu pelawan + 1000 ml lateks), sedangkan karakteristik terbaik bokar yang dihasilkan dari koagulan asam format adalah pada perlakuan dosis

B3 (150 ml asam format + 1000 ml lateks). Secara umum, karakteristik bokar yang dihasilkan dari koagulan asap cair kayu pelawan meliputi pH, waktu, warna dan aroma penggumpalan serta kadar karet kering yang dihasilkan, menunjukkan hasil yang tidak jauh berbeda dengan kontrol pembanding yang digunakan yaitu asam format.

Ucapan Terimakasih

Ucapan terima kasih kepada sivitas akademik Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Raden Fatah Palembang.

Pustaka

- [1] Heriyanto, H., & Darus, D. (2017). Analisis efisiensi faktor produksi karet di Kabupaten Kampar Provinsi Riau. *Dinamika pertanian*, 33(2), 121-128.
- [2] Triwijoso, S. U., & Siswanto, O. (1989). *Pedoman teknis pengawetan dan pemekatan lateks hevea*. Bogor: Balai Penelitian Perkebunan.
- [3] Hidayoko, G., & Wulandra, O. (2014). Pengaruh penggunaan jenis bahan penggumpal lateks terhadap mutu SIR 20. *AGRITEPA: Jurnal Ilmu dan Teknologi Pertanian*, 1(1), 9-16.
- [4] Franta, I. (Ed.). (2012). *Elastomers and rubber compounding materials* (Vol. 1). Elsevier.
- [5] Solichin, M., & Anwar, A. (2006). *Deorub K pembeku lateks dan pencegah timbulnya bau busuk karet*. Jakarta: Tabloid Sinar Tani.
- [6] Solichin, M., Anwar, A., & Tedjaputra, N. (2007). Penggunaan asap cair Deorub dalam pengolahan RSS. *Jurnal Penelitian Karet*, 25(1), 1-12.
- [7] Ratnani, R. D. (2018). A review of pyrolysis of eceng gondok (water hyacinth) for liquid smoke. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 73, p. 05010). EDP Sciences.
- [8] Prasetyowati, P., Hermanto, M., & Farizy, S. (2015). Pembuatan asap cair dari cangkang buah karet sebagai koagulan lateks. *Jurnal Teknik Kimia*, 20(4), 7-14.
- [9] Akbar, A., Painsoman, R., & Coniwanti, P. (2013). Pengaruh variabel waktu dan temperatur terhadap pembuatan asap cair dari limbah kayu pelawan (*Cyanometra cauliflora*). *Jurnal Teknik Kimia*, 19(1), 1-10.
- [10] Mariyamah, M. (2019). *Potensi asap cair dari kayu pelawan sebagai antioksidan*. Palembang: CV. Amanah.

ISOLASI DAN KARAKTERISASI BAKTERI ASAM LAKTAT PENGHASIL EKSOPOLISAKARIDA DARI BUAH KERSEN (*Muntingia calabura* L.)

ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF EXOPOLYSACCHARIDE PRODUCER LACTIC ACID BACTERIA FROM KERSEN FRUIT (*Muntingia calabura* L.)

Divya Chika Giyatno, Endah Retnaningrum*

Fakultas Biologi, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 55281, Indonesia

*email korespondensi: endahr@ugm.ac.id

Abstrak

Bakteri asam laktat (BAL) dapat memberikan manfaat dan aman untuk dikonsumsi manusia. Bakteri ini menghasilkan metabolit sekunder yang berpotensi menghasilkan eksopolisakarida (EPS). Bakteri asam laktat ditemukan pada buah-buahan salah satunya buah kersen (*Muntingia calabura* L.). Kandungan karbohidrat yang tinggi dalam buah ini cocok untuk pertumbuhan BAL. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui keberadaan bakteri asam laktat beserta karakter fenotipik dan mengetahui potensinya dalam menghasilkan eksopolisakarida. Isolat bakteri asam laktat diperoleh dengan cara inokulasi suspensi buah kersen ke dalam medium MRS (de Man Rogosa Sharpe). Isolat bakteri asam laktat yang diperoleh kemudian dikarakterisasi fenotipik berdasarkan morfologi koloni, sel, sifat biokimiawi, dan fisiologis. Sebanyak empat isolat BAL diperoleh dengan bentuk sel basil, gram positif, katalase negatif, non-motil, non spore forming, mesofilik, acidurik, non halofilik serta dapat memfermentasi karbohidrat. Berdasarkan Bergey's Manual of Systematic Bacteriology keempat isolat teridentifikasi sebagai spesies *Lactobacillus plantarum*. Keempat isoalat juga menunjukkan kemampuan menghasilkan eksopolisakarida dengan kisaran 870-1.910 mg/L.

Kata kunci: Eksopolisakarida, *Lactobacillus plantarum*, Metabolit Sekunder, *Muntingia calabura* L.

Abstract

Lactic acid bacteria (LAB) can provide benefits and are safe for human consumption. These bacteria produce secondary metabolites that have the potential to produce exopolysaccharides (EPS). Lactic acid bacteria are found in fruits, one of which is kersen fruit (Muntingia calabura L.). The high carbohydrate content in this fruit is suitable for the growth of LAB. This study aims to determine the presence of lactic acid bacteria and their phenotypic characters and to determine their potential in producing exopolysaccharides. Lactic acid bacteria isolates were obtained by inoculating the kersen fruit suspension into MRS medium (de Man Rogosa Sharpe). The isolates of lactic acid bacteria obtained were then phenotypically characterized based on colony morphology, cells, biochemical, and physiological properties. A total of four LAB isolates were obtained in the form of bacillus cells, gram positive, catalase negative, non-motile, non-spore forming, mesophilic, aciduric, non-halophilic and can ferment carbohydrates. Based on Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, the four isolates were identified as species of Lactobacillus plantarum. The four isoalates also showed the ability to produce exopolysaccharides in the range of 870-1.910 mg /L.

Keywords: Exopolysaccharides, *Lactobacillus plantarum*, *Muntingia calabura* L, Secondary Metabolites.

Pendahuluan

Tanaman kersen (*Muntingia calabura* L.) merupakan salah satu tanaman yang memiliki banyak manfaat bagi kesehatan, untuk mencegah penyakit dan meningkatkan sistem imun. Buah kersen merupakan salah satu buah-buahan yang kaya akan sumber vitamin, mineral dan senyawa lainnya yang dapat memberikan efek positif bagi kesehatan tubuh. Pemanfaatan buah kersen yang telah masak belum banyak diketahui oleh masyarakat khususnya di Indonesia padahal buah kersen dapat dimanfaatkan dengan maksimal karena keberadaannya yang melimpah dan dapat tumbuh dimana saja. Tanaman kersen baru-baru ini

mendapatkan status sebagai tanaman obat dan memiliki potensi besar untuk digunakan dalam industri makanan dan industri farmasi [1].

Buah kersen memiliki potensi sebagai prebiotik dan probiotik serta memiliki senyawa antibakteri bagi tubuh untuk mencegah penyakit saluran pencernaan yang diakibatkan oleh bakteri patogen seperti *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus* sebagai penyebab infeksi saluran pencernaan. Berbagai jenis mikroorganisme hidup di saluran pencernaan manusia, salah satunya adalah bakteri asam laktat (BAL). Bakteri asam laktat termasuk ke dalam jenis bakteri baik yang

terdapat dalam makanan dan minuman sehat. Bakteri asam laktat juga berkontribusi dalam menghambat pembusukan makanan dan mikroorganisme patogen. Bakteri asam laktat telah teridentifikasi dari beberapa makanan fermentasi Indonesia seperti pada genus *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Enterococcus*, *Pediococcus*, *Leuconostoc*, dan *Lactococcus* [2, 3, 4].

Beberapa kelompok BAL menghasilkan metabolit sekunder yaitu eksopolisakarida (EPS) atau *Extracellular polysaccharide*. Polimer ini disekresikan oleh bakteri ke luar selnya saat mengalami kondisi tidak menguntungkan. Kondisi yang diakibatkan oleh cekaman lingkungan tersebut membuat sel bakteri membentuk perlindungan diri dengan cara mensekresikan eksopolisakarida. Selain itu EPS juga berperan untuk memberikan perlindungan pada sel bakteri terhadap bakteriofag, fagositosis, stres osmotik, senyawa beracun dan berperan dalam pembentukan biofilm. Dalam industri makanan, polimer ini berperan dalam meningkatkan tekstur produk, pengemulsi atau pembentukan gel, penstabil, viskositas dan rasa [5]. Dalam saluran pencernaan eksopolisakarida akan menempel pada mukosa usus, sehingga dapat menekan pertumbuhan bakteri patogen melalui induksi molekul *immunomodulator* dan memberikan efek antagonis terhadap bakteri patogen oleh asam laktat [6].

Saat ini penelitian tentang kemampuan BAL menghasilkan eksopolisakarida telah banyak dilakukan terutama produk berbasis fermentasi susu. Namun belum banyak diketahui potensi eksopolisakarida yang dihasilkan BAL pada produk berbasis buah-buahan seperti buah kersen ini. Oleh karena itu penelitian ini penting dilakukan untuk mengetahui adanya keberadaan BAL dan bagaimana karakter fenotipik BAL yang diisolasi dari buah kersen (*Muntingia calabura* L.) serta mengetahui potensinya dalam menghasilkan eksopolisakarida.

Metode Penelitian

Isolasi Bakteri Asam Laktat (BAL)

Bakteri asam laktat diisolasi dari buah kersen (*Muntingia calabura* L.) masak ditimbang sebanyak 5 g dan dihaluskan menggunakan mortar. Setelah itu dilakukan pengenceran hingga 10^{-5} pada tabung reaksi yang berisi 9 mL pepton water steril kemudian di homogenkan menggunakan *vortex shaker*. Tiga seri pengenceran (10^{-3} - 10^{-5}) masing-masing diambil sebanyak 1 mL diinokulasikan secara *pour plate* pada medium MRS Agar yang telah disuplementasi dengan CaCO_3 1% (b/v).

Hasil inokulasi diinkubasi pada suhu 37°C selama 24-72 jam. Isolat yang menghasilkan zona jernih kemudian di purifikasi untuk mendapatkan isolat murni. Purifikasi dilakukan dengan teknik *streak plate* empat kuadran. Selanjutnya dilakukan pengamatan makroskopis dan mikroskopis.

Karakterisasi Fenotipik Bakteri Asam Laktat (BAL) Karakterisasi Morfologis

Pengamatan secara makroskopis (dilihat secara langsung) berupa morfologi koloni yang terlihat. Parameter yang diamati yaitu warna, bentuk, elevasi, tepi, dan struktur dalam koloni. Sedangkan pengamatan secara mikroskopis dilakukan menggunakan mikroskop untuk melihat bentuk, susunan, warna, ada tidaknya endospora dari sel bakteri. Pengamatan morfologi sel dilakukan pengecatan gram untuk membedakan golongan bakteri gram positif (ungu) dengan bakteri gram negatif (merah). Pengecatan dilakukan pada kultur bakteri berumur 24 jam yang ditumbuhkan pada medium MRS Agar miring. Pengecatan terdiri dari cat gram A (Kristal violet), gram B (Larutan lugol), gram C (Alkohol), dan gram D (Safranin). Hasil pengecatan diamati dibawah mikroskop perbesaran 1000x. Pengecatan gram tersebut dapat melihat bentuk, susunan, warna, dan ada tidaknya endospora. Bakteri asam laktat merupakan bakteri gram positif sehingga hasil pengecatan gram menghasilkan warna ungu.

Pada pengecatan endospora menggunakan cat utama yaitu *Malachite green* 5% dan safranin. Isolat bakteri digoreskan pada permukaan gelas benda menggunakan jarum ose, setelah itu diteteskan 1-2 tetes *Malachite green* kemudian di fiksasi. Selanjutnya diteteskan 1-2 tetes safranin dan dikering anginkan. Hasil yang diperoleh diberi minyak imersi dan diamati di bawah mikroskop perbesaran 1000x. Hasil positif berupa adanya spora berwarna hijau. Bakteri asam laktat merupakan bakteri yang tidak menghasilkan endospora.

Karakterisasi Biokimiawi

Uji produksi Indol dan H_2S

Pada pengujian indol dan H_2S tiap isolat BAL diinokulasikan secara tusukan ke dalam medium semi solid yaitu *Sulfide Indole Motility* (SIM) dan diinkubasi selama 24-48 jam. Setelah diinkubasi medium diteteskan sebanyak 3 tetes reagen *Ehrlich* ke atas permukaan secara aseptis. Hasil positif ditandai dengan terbentuknya cincin indol berwarna merah. Terdapat endapan berwarna hitam pada medium menandakan bakteri yang diinokulasi dapat memproduksi H_2S .

Uji Fermentasi Karbohidrat

Uji fermentasi karbohidrat dilakukan dengan menginokulasi isolat BAL pada medium *Nutrient Broth* (NB) yang ditambahkan sumber karbon tertentu dan diberi indikator *phenol red*. Sumber karbon yang digunakan adalah sukrosa, glukosa, laktosa, maltosa, galaktosa, manitol, dan xylosa. Hasil positif ditandai dengan perubahan warna medium dari merah menjadi orange atau kuning.

Karakterisasi Fisiologis

Uji Katalase

Hidrogen peroksida (H_2O_2) 30% diteteskan 1-2 tetes pada isolat BAL berumur 24 jam yang telah diletakkan diatas gelas benda menggunakan jarum ose. Uji katalase positif apabila terbentuk gelembung setelah ditambahkan hidrogen peroksida. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui kemampuan isolat bakteri dalam menghasilkan enzim katalase.

Uji Motilitas

Untuk mengamati motilitas dari bakteri asam laktat, tiap isolat diinokulasikan secara tusukan ke dalam medium semi solid *Sulfide Indole Motility* (SIM) dan diinkubasi selama 24-48 jam. apabila bakteri bersifat motil maka ditandai dengan menyebarnya pertumbuhan bakteri pada medium SIM (keluar dari area tusukan). Apabila bakteri bersifat non-motil maka ditandai dengan pertumbuhan bakteri hanya pada area bekas tusukan saja. Uji motilitas ini bertujuan untuk melihat pergerakan pertumbuhan dari bakteri.

Suhu

Untuk melihat pengaruh suhu terhadap pertumbuhan digunakan medium *MRS Broth* yang telah terlebih dahulu diinokulasikan isolat BAL. Kemudian diinkubasi dengan suhu yang bervariasi yaitu 10°C, 25°C, 37°C, 45°C, dan 55°C selama 24-48 jam. Hasil positif ditandai dengan perubahan medium menjadi lebih keruh.

pH

Untuk melihat pengaruh pH terhadap pertumbuhan bakteri, isolat BAL yang sudah diinokulasikan pada medium *MRS Broth* dengan variasi pH 5, 6, 9, dan 10 setelah itu diinkubasi selama 24-48 jam. Hasil positif ditandai dengan perubahan medium menjadi keruh

Kadar Garam

Pengaruh pemberian konsentrasi kadar garam terhadap pertumbuhan bakteri dapat dilihat dari Isolat BAL yang diinkubasi selama 24-48 jam pada

media MRSB dengan variasi kadar NaCl 6,5% dan 18%. Hasil keruh menandakan isolat tersebut dapat tumbuh pada medium yang diberi NaCl tersebut.

Identifikasi Bakteri Asam Laktat

Hasil karakterisasi fenotipik bakteri asam laktat kemudian ditentukan genus dan spesiesnya dengan cara membandingkan karakter menggunakan metode *profile matching* berdasarkan buku *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*.

Uji Eksopolisakarida Kasar

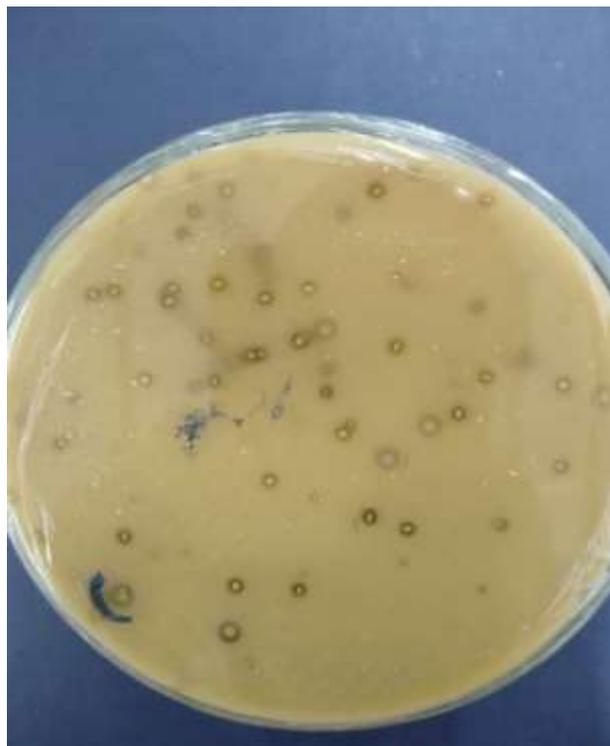
Pada pengujian eksopolisakarida kasar dilakukan dengan metode gravimetri. Isolat BAL ditumbuhkan pada medium MRSB sebanyak 30 mL. Pemisahan sel bakteri dilakukan melalui proses sentrifugasi dengan suhu 4°C dengan kecepatan 4000 rpm selama 45 menit. Supernatan yang diperoleh ditambahkan dengan alkohol 96% sebanyak 2x volume sampel dan disimpan pada suhu dingin selama semalaman. Kemudian dilakukan pemisahan kembali dengan sentrifugasi selama 45 menit dengan kecepatan 4000 rpm. Pellet yang didapatkan kemudian keringkan dan ditimbang berat kering hingga konstan [7].

Hasil dan Diskusi

Isolasi Bakteri Asam Laktat

Pada penelitian ini, menggunakan buah kersen (*Muntingia calabura* L.) sebagai sampel yang diisolasi. Buah ini diperoleh dari pohon yang tumbuh pada daerah sekitar Universitas Gadjah Mada, Sleman, Yogyakarta. Buah yang dijadikan sampel yaitu buah yang sudah masak, berwarna merah, dan memiliki aroma manis. Buah ini telah berkontribusi terhadap asupan karbohidrat (14,64 %), protein (2,64 %), lipid (2,34 %), serat (1,75 %), dan mineral (1,28 %). Selain itu, mengandung senyawa fenolik terlarut dan flavonoid. Kandungan antioksidan yang tinggi dari buah ini memiliki potensi untuk digunakan dalam industri pangan [8].

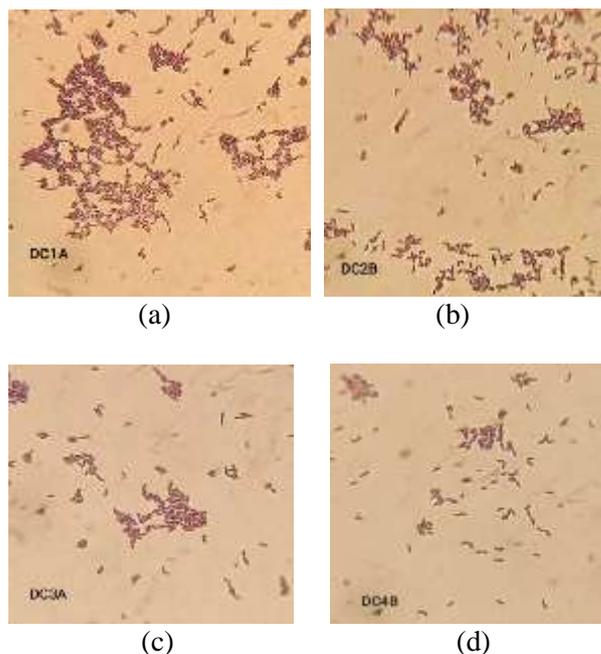
Berdasarkan penelitian ini didapatkan bakteri asam laktat sejumlah empat isolat dari hasil isolasi dan purifikasi yang telah dilakukan ditandai dengan adanya zona jernih pada medium MRS Agar-CaCO₃ 1%. Proses fermentasi pada buah kersen (*Muntingia calabura* L.) terjadi fermentasi secara alami dengan bantuan mikroflora indigenous tanpa adanya penambahan mikrobial dari luar (kultur stater) untuk proses fermentasinya. Kandungan karbohidrat yang tinggi dalam buah kersen sangat cocok untuk pertumbuhan bakteri asam laktat.



Gambar 1. Pertumbuhan koloni BAL yang ditunjukkan dengan terdapatnya zona jernih disekitar koloni.

Identifikasi Bakteri Asam Laktat

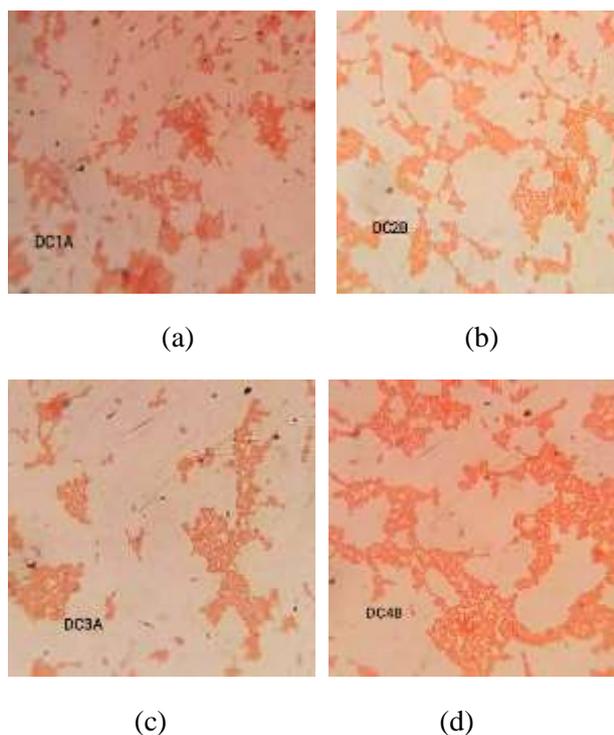
Identifikasi merupakan salah satu langkah penting untuk menentukan kelompok dari suatu bakteri yang didapatkan dari proses isolasi. Proses identifikasi bisa dilakukan dengan metode *profile matching* dengan melihat karakter fenotipik isolat BAL yang diperoleh dengan karakter kunci. Karakter kunci terdapat pada buku *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology* sebagai acuan dalam seleksi isolat bakteri asam laktat. Karakteristik utama bakteri asam laktat adalah tidak berspora, non-motil, gram positif, katalase negatif [9]. Susunan sel, bentuk sel, sifat biokimia, sifat fisiologis, dan karakteristik koloni dapat digunakan sebagai karakter pembeda dalam identifikasi tingkat genus dan spesies. Berdasarkan hasil identifikasi isolat DC1A, DC2B, DC3A, dan DC4B memiliki bentuk sel batang (*basil*). Sifat gram positif yang ditandai dengan terpulasnya warna ungu pada sel bakteri karena bakteri gram positif dinding selnya terdiri dari peptidoglikan yang lebih tebal dari bakteri gram negatif. Pada bakteri gram negatif hasil pengecatan gram akan menghasilkan warna merah pada sel bakteri.



Gambar 2. Pengecatan gram pada isolat bakteri asam laktat dari buah kersen (*Muntingia calabura* L.) perbesaran 1000x. (a) isolat BAL DC1A, (b) isolat BAL DC2B, (c) isolat BAL DC3A, (d) isolat BAL DC4B. Seluruh isolat selnya berbentuk batang (*basil*) dan sel bakteri berwarna ungu.

Pada pengecatan endospora hasil yang didapatkan menunjukkan tidak terbentuknya spora (*non-spore forming*) berwarna hijau pada keempat isolat BAL dari buah kersen yang teramati dibawah mikroskop. Sel bakteri hanya terpulas warna merah karena cat safranin yang mampu melekat pada sel vegetatif dari bakteri. Pewarna utama dalam pengecatan endospora adalah *Malachite green* yang menentukan ada atau tidaknya spora pada bakteri. Pewarnaan ini penting dilakukan untuk mengetahui genus dan spesies dari bakteri.

Hasil uji katalase negatif yang ditandai dengan tidak terbentuknya gelembung yang menandakan bakteri asam laktat yang diisolasi dari buah kersen tidak menghasilkan enzim katalase sehingga tidak terjadi penguraian hidrogen peroksida (H_2O_2) menjadi H_2O dan O_2 [10]. Keempat isolat bersifat *aciduric* karena mampu tumbuh pada pH 5 dan 6. Bakteri tumbuh pada pH asam menunjukkan bakteri asam laktat berpotensi sebagai probiotik. Bakteri probiotik memiliki kemampuan hidup dengan pH yang rendah sehingga dapat menekan pertumbuhan bakteri patogen di saluran pencernaan [11]. Pada pengujian garam dengan konsentrasi 6,5% dan 18% menunjukkan isolat bakteri asam laktat yang diperoleh mampu tumbuh pada kadar garam 6,5% dan tidak dapat tumbuh pada lingkungan berkadar garam 18%. Ini menunjukkan keempat isolat bakteri *non-halophilic*.



Gambar 3. Pengecatan endospora pada isolat bakteri asam laktat dari buah kersen (*Muntingia calabura* L.) perbesaran 1000x. (a) isolat BAL DC1A, (b) isolat BAL DC2B, (c) isolat BAL DC3A, (d) isolat BAL DC4B. Seluruh isolat selnya berbentuk batang, sel bakteri berwarna merah dan tidak terdapat endospora.

Salah satu faktor penting dalam kelangsungan hidup dan pertumbuhan bakteri yaitu kondisi suhu pertumbuhannya. Pengujian pertumbuhan bakteri asam laktat dilakukan dengan variasi suhu 10°C, 25°C, 37°C, 45°C, dan 55°C. Isolat BAL yang diperoleh merupakan tergolong bakteri mesofilik karena mampu tumbuh pada suhu optimum yaitu 25°C-37°C sedangkan pada suhu 45°C dan 55°C tidak terlihat pertumbuhan bakteri. pada suhu 10°C terdapat satu isolat yang mampu tumbuh. Hal ini menunjukkan setiap isolat memiliki kemampuan beradaptasi pada suhu berbeda-beda. Pada pengamatan karakteristik morfologi koloni pada tabel 1. keempat isolat memiliki bentuk koloni *circular*, bertepi *Entire*, memiliki struktur dalam *Opaque*, elevasi *convex*, koloni berwarna putih kekuningan, dan berukuran kecil.

Tabel 1. Karakteristik morfologi koloni isolat bakteri asam laktat dari buah kersen (*Muntingia calabura* L.)

Karakter Morfologi Koloni	Nama Isolat			
	DC1A	DC2B	DC3A	DC4B
1. Warna	Krem	Krem	Krem	Krem
2. Bentuk	<i>circular</i>	<i>circular</i>	<i>circular</i>	<i>circular</i>
3. Tepi	<i>Entire</i>	<i>Entire</i>	<i>Entire</i>	<i>Entire</i>
4. Elevasi	<i>Convex</i>	<i>Convex</i>	<i>Convex</i>	<i>Convex</i>
5. Struktur Dalam	<i>Opaque</i>	<i>Opaque</i>	<i>Opaque</i>	<i>Opaque</i>
6. Ukuran	Kecil	Kecil	Kecil	Kecil

Pengujian sifat biokimia dilakukan dengan pengujian kemampuan isolat BAL dalam memfermentasi sumber karbon tertentu. Pengujian dilakukan dengan medium *Nutrient Broth* (NB) yang ditambahkan sumber karbon dan *phenol red*. Keempat isolat mampu memfermentasi sukrosa, maltosa, xylosa, galaktosa, glukosa, laktosa, dan manitol yang ditandai dengan perubahan warna medium dari merah menjadi kuning. Keempat isolat BAL yang telah diisolasi tidak dapat memproduksi indol dan H₂S yang ditandai dengan tidak terbentuknya cincin indol berwarna merah dan tidak terbentuk endapan hitam pada medium *Sulfide Indole Motility* (SIM). Pengujian motilitas bakteri bisa dilakukan menggunakan medium SIM dengan melihat pergerakannya. Hasil menunjukkan keempat isolat bersifat non-motil yang ditandai dengan pertumbuhan dan persebaran bakteri di area bekas tusukan.

Berdasarkan karakteristik tersebut menunjukkan bakteri yang diisolasi teridentifikasi ke dalam genus *Lactobacillus* dengan spesies *Lactobacillus plantarum* berdasarkan karakter kunci pada *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology* [12]. Hasil Identifikasi dari isolat BAL buah kersen dapat dilihat pada tabel 2. Identifikasi dilakukan metode profile matching dengan cara mencocokkan karakter yang didapatkan dengan karakter kunci yang terdapat pada buku *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. *L. plantarum* tergolong bakteri yang memiliki status GRAS (*Generally Recognized as Safe*). Bakteri ini memiliki banyak fungsi dan dapat hidup hampir di semua kondisi lingkungan. Bakteri ini banyak digunakan sebagai kultur starter pada berbagai makanan fermentasi, buah-buahan, daging, sayuran, produk sereal, ikan, dan susu [13].

Tabel 2. Karakter fenotipik isolat BAL dari buah kersen (*Muntingia calabura* L.)

Karakteristik	Nama Isolat				<i>Lactobacillus plantarum</i> *
	DC1A	DC2B	DC3A	DC4B	
Morfologi sel					
Bentuk	<i>Basil</i>	<i>Basil</i>	<i>Basil</i>	<i>Basil</i>	<i>Basil</i>
Sifat Gram	Positif	Positif	Positif	Positif	Positif
Endospora	Negatif	Negatif	Negatif	Negatif	Negatif
Fermentasi Karbohidrat					
Glukosa	+	+	+	+	+
Laktosa	+	+	+	+	+
Sukrosa	+	+	+	+	+
Manitol	+	+	+	+	+
Maltosa	+	+	+	+	+
Xylosa	+	+	+	+	+
Galaktosa	+	+	+	+	+
Sifat Biokimiawi					
Produksi H ₂ S	Negatif	Negatif	Negatif	Negatif	Negatif
Produksi Indol	Negatif	Negatif	Negatif	Negatif	Negatif
Sifat Fisiologis					
Motilitas	Non motil				
Katalase	Negatif	Negatif	Negatif	Negatif	Negatif
Suhu 10°C	√	-	-	-	√
Suhu 25°C	√	√	√	√	√
Suhu 37°C	√	√	√	√	√
Suhu 45°C	-	-	-	-	-
Suhu 55°C	-	-	-	-	-
pH 5	√	√	√	√	√
pH 6	√	√	√	√	√
pH 9	-	-	-	-	-
pH 10	-	-	-	-	-
Kadar NaCl 6,5%	√	√	√	√	√
Kadar NaCl 18%	-	-	-	-	-

Keterangan: *Karakteristik Morfologi *Lactobacillus plantarum* berdasarkan *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology* [10]. (√): Tumbuh, (-): Tidak Tumbuh, (+): Dapat Memfermentasi Karbohidrat.

Produksi Eksopolisakarida

Pada penelitian ini dilakukan pengujian eksopolisakarida (EPS) yang dihasilkan dari tiap isolat BAL yang diperoleh pada tahap isolasi. Bakteri asam laktat menghasilkan produk metabolit sekunder berupa eksopolisakarida yang di sekresikan ke luar sel saat dalam kondisi yang tidak menguntungkan. EPS cenderung dipengaruhi oleh lingkungan bakteri seperti pH, fase pertumbuhan, ketersediaan nutrisi seperti sumber karbon dan nitrogen, suhu, dan kondisi fermentasi [14]. Pada pengujian ini menggunakan medium *MRS Broth* sebagai media tumbuh dari bakteri asam laktat karena pada media ini mengandung banyak nutrient yang disukai oleh BAL. Pada pengujian ini menggunakan isolat BAL umur 24 jam.

Digunakannya isolat umur 24 jam karena fase logaritmik berakhir pada waktu tersebut dan akan

memasuki fase stasioner dimana pada fase ini bakteri memproduksi EPS secara maksimal. Bakteri mulai mengalami kondisi ekstrim seperti berkurangnya nutrisi pertumbuhan sehingga menghasilkan produk metabolit sekunder berupa eksopolisakarida yang dikeluarkan ke luar sel saat kondisi tidak menguntungkan. Prinsip pengujian ini yaitu melakukan pemisahan eksopolisakarida dari sel bakteri menggunakan sentrifugasi suhu 4°C dengan tujuan mencegah denaturasi protein. Pellet yang didapatkan dari hasil proses tersebut di keringkan dan di timbang hingga mencapai berat konstan. Hasil yang didapat kemudian dianalisis secara kuantitatif.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan keempat isolat BAL dari buah kersen (*Muntingia calabura* L.) mempunyai kemampuan memproduksi eksopolisakarida yang beragam

jumlahnya, yaitu berkisar 870-1.910 mg/L. Rata-rata produksi EPS tertinggi pada spesies *Lactobacillus Plantarum* DC4B dengan nilai EPS sebesar $1.910 \pm 164,62$ mg/L. Produksi terendah yaitu spesies *L. Plantarum* DC1A yaitu $870 \pm 20,00$ mg/L. Sedangkan *L. plantarum* DC2B dan *L. plantarum* DC3A nilai eksopolisakaridanya tidak jauh berbeda yaitu $1417 \pm 45,09$ mg/L dan $1456 \pm 25,16$ mg/L.

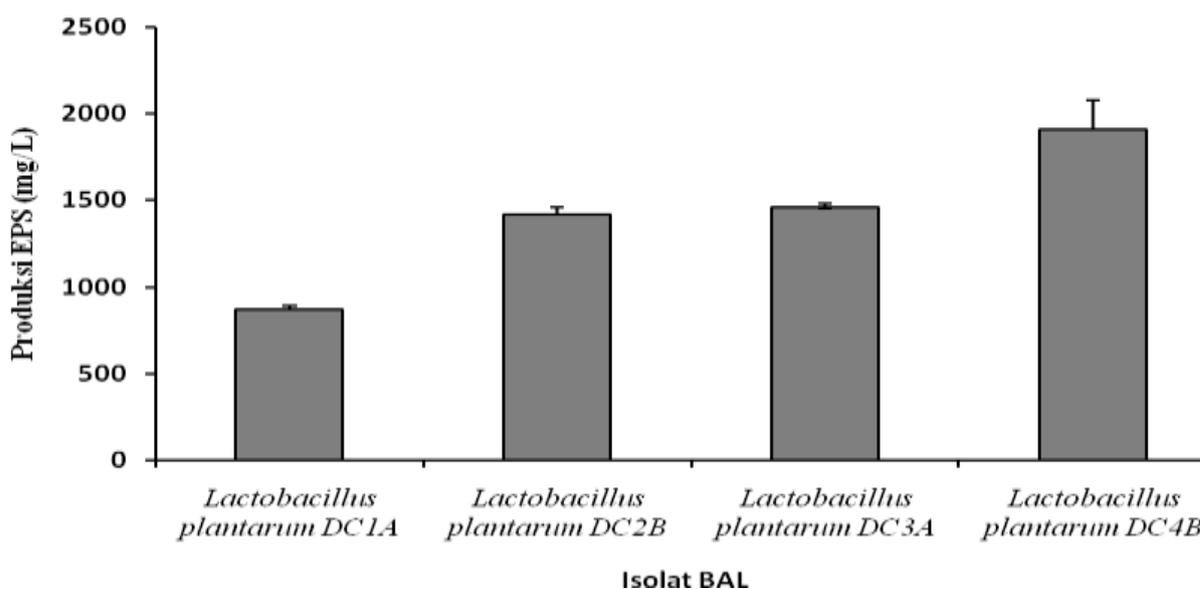
Pada spesies yang sama didapatkan hasil eksopolisakarida yang berbeda disebabkan perbedaan strain bakteri akibat adanya keanekaragaman genetik pada bakteri yang diisolasi dari buah kersen. Perbedaan strain ini menandakan bahwa gen yang terdapat pada keempat isolat BAL ini juga berbeda, setiap gen memiliki fungsi dan kemampuan yang berbeda sehingga mengakibatkan perbedaan proses metabolisme dan perbedaan hasil metabolit yang diproduksinya [15]. Eksopolisakarida yang diproduksi oleh mikrobia berpotensi besar untuk masa depan, pemanfaatan mikrobia untuk memproduksi polisakarida sangat menguntungkan dari segi ekonomi dibanding polisakarida tanaman. Dalam memproduksi polisakarida mikrobia bisa dilakukan terus menerus dalam skala besar dan tidak membutuhkan lahan yang luas seperti tanaman. [16].

Simpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa terdapat bakteri asam laktat pada buah kersen (*Muntingia calabura* L.) yang memiliki karakter fenotipik yaitu bentuk koloni *circular*, bertepi *Entire*, memiliki struktur dalam *Opaque*, elevasi *convex*, koloni berwarna putih kekuningan, dan berukuran kecil. Bentuk sel batang, gram positif, katalase negatif, non-motil, *non spore forming*, tidak menghasilkan cincin indol dan H₂S, mesofilik, non-halofilik, tumbuh pada pH antara 5-6, dan dapat memfermentasi glukosa, maltosa, galaktosa, laktosa, manitol, xylosa, serta sukrosa. Hasil karakterisasi tersebut menunjukkan bahwa keempat isolat BAL merupakan genus *Lactobacillus* dengan spesies *Lactobacillus plantarum*. Hasil eksopolisakarida isolat DC1A, DC2B, DC3A, DC4B diketahui bahwa isolat BAL tersebut mampu memproduksi eksopolisakarida sebesar 870-1.910 mg/L.

Ucapan Terima Kasih

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada Sumarno, S.Si., M.Sc. selaku laboran Laboratorium Mikrobiologi, Fakultas Biologi, Universitas Gadjah Mada yang telah memberikan penulis ide, dukungan, diskusi penalaran yang membina dan menjadi semangat untuk menyusun penelitian ini.



Gambar 4. Produksi eksopolisakarida kasar keempat isolat bakteri asam laktat dari buah kersen (*Muntingia calabura* L.).

Pustaka

- [1] Mahmood N. D., Nasir N. L. M., Rofiee, M. S., Tohid S. F. M., Ching S. M., Teh L. K., Salleh M. Z., Zakaria, Z. A. (2014). *Muntingia calabura*: A review of its traditional uses, chemical properties, and pharmacological observations, *Pharmaceutical Biology*. 52, 1598-1610.
- [2] Nurhikmayani R., Daryono B.S., Retnaningrum E. (2019), Isolation and molecular identification of antimicrobial-producing Lactic Acid Bacteria from chao, South Sulawesi (Indonesia) fermented fish product, *Biodiversitas*. 20 (4), 1063-1068.
- [3] Kulla P.D.K., Retnaningrum E. (2019), Biochemical and Microbial Change in Food Fermentation 'Ubi Karet Busuk' Sumba, East Nusa Tenggara, Indonesia, *ACM International Conference Proceeding Series*. 24-27.
- [4]. Retnaningrum E., Yossi T., Nur'azizah R., Sapalina F., Kulla P.D.K. (2020), Characterization of a bacteriocin as biopreservative synthesized by indigenous lactic acid bacteria from dadih soya traditional product used in West Sumatra, Indonesia, *Biodiversitas*. 21 (9), 4192-4198.
- [5] Zubaidah E., Liasari Y., Saparianti E. (2008), Production of exopolysaccharide from *Lactobacillus plantarum* B2 in mulberry based probiotic product, *Jurnal Teknologi Pertanian*. 9, 59-68.
- [6] Davari D.D., Negahdaripour M., Karimzadeh I., Seifan M., Mohkam M., Masoumi S. J., Berenjian A., Younes G. (2019), Prebiotics: Definition, Types, Sources, Mechanisms, and Clinical Applications, *Foods*. 8, 1-16.
- [7] Halim C.N., Zubaidah E. (2013), Studi Kemampuan Probiotik Isolat Bakteri Asam Laktat Penghasil Eksopolisakarida Tinggi Asal Sawi Asin (*Brassica juncea*), *Jurnal Pangan dan Agroindustri*. 1, 129-137.
- [8] Pereira G. A., Arruda H. S., de Morais D. R., Eberlin M. N., Pastore G. M. (2018), Carbohydrates, volatile and phenolic compounds composition, and antioxidant activity of calabura (*Muntingia calabura* L.) fruit, *Food Research International*. 108, 264–273.
- [9] Axelsson L., *Lactic Acid Bacteria: Classification And Physiology*, in : Salminen S., Wright A.V., Ouwehand A. (Eds), *Lactic Acid Bacteria: Microbiological And Functional Aspects*, 3rd Edition. Marcel Dekker Inc, New York, 2004, pp. 245-330.
- [10] Taylor W. I., Achanzar D. (1972), Catalase Test as an Aid to the Identification of *Enterobacteriaceae*, *Applied Microbiology*. 24, 58-61.
- [11] Karthikeyan V., Santosh S.W. (2009), Isolation and Partial Characterization of Bacteriocin Produced from *Lactobacillus plantarum*, *African Journal of Microbiology Research*. 3, 233-239.
- [12] Whitman W. B. (2009) *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*, Second ed., Springer-Verlag, New York.
- [13] Todorov S. D., Franco B. D. G. D. M. (2010). *Lactobacillus Plantarum*: Characterization of the species and application in food production, *Food Reviews International*. 26, 205–229.
- [14] Petry S., Furlan S., Crepeau M. J., Cerning J., Desmazeaud M. (2000), Factors affecting exocellular polysaccharide production By *Lactobacillus Delbrueckii* subsp. *Bulgaricus* grown in a chemically defined medium, *Appl and Environment Microbiol*. 66, 3427-3431.
- [15] Pham P.L., Dupont I., Roy D., Lapointe G., Cerning J. (2000), Production of exopolysaccharides by *Lactobacillus rhamnosus* and analysis of its enzymatic degradation during prolonged fermentation, *Appl Environ Microbiol*. 66, 2302-2310.
- [16] Malaka R., Metusalach., Abustam E. (2007), Pengaruh jenis mineral terhadap produksi eksopolisakarida dan karakteristik pertumbuhan *Lactobacillus bulgaricus* Strain Ropy Dalam Media Susu, *Jurnal Peternakan*. 2, 111-122.

TEOREMA TITIK TETAP PEMETAAN KONTRAKSI- ψ - ω BERNILAI BANYAK PADA RUANG METRIK LENGKAP- α

FIXED POINT THEOREMS FOR MULTIVALUED ψ - ω -CONTRACTION MAPPINGS IN α -COMPLETE METRIC SPACES

Irvandi Gorby Pasangka

Program Studi Matematika, Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana

email korespondensi: irvandi.p@staf.undana.ac.id

Abstrak

Dalam tulisan ini, akan digunakan konsep jarak- ω pada ruang metrik lengkap- α . Pemetaan yang akan dibuktikan eksistensi titik tetapnya adalah pemetaan kontraksi- ψ - ω bernilai banyak. Pemetaan ini lebih umum dari pemetaan kontraksi- p bernilai banyak yang telah dibuktikan eksistensi titik tetapnya oleh Suzuki dan Takahashi. Karena setiap jarak- ω adalah metrik dan setiap ruang metrik lengkap- α merupakan ruang metrik lengkap, maka dari teorema yang dihasilkan akan diperoleh beberapa akibat di antaranya teorema titik tetap untuk pemetaan Ciric- α - ψ yang diperumum.

Kata kunci: Titik tetap, kontraksi- ψ - ω , jarak- ω .

Abstract

In this paper, we will use the ω -distance concept in α -complete metric spaces. The mapping that will be proved by the existence of a fixed point is multivalued ψ - ω -contraction mappings. This mapping is more general than the multivalued p -contraction mapping that Suzuki and Takahashi proved to have a fixed point. Since every ω -distance is a metric and every α -complete metric space is a complete metric space, the resulting theorem will obtain several consequences including the fixed-point theorem for generalized mapping of α - ψ -Ciric.

Keywords: fixed point, ψ - ω -contraction, ω -distance.

Pendahuluan

Teori titik tetap merupakan salah satu materi di bidang matematika analisis yang memiliki banyak aplikasi, di antaranya adalah untuk membuktikan eksistensi penyelesaian suatu sistem persamaan diferensial. Teorema titik tetap berawal dari ditemukannya Prinsip Kontraksi Banach (Banach's Contraction Principle) pada tahun 1922, yaitu teorema titik tetap untuk pemetaan kontraksi. Seiring dengan perkembangan zaman, banyak peneliti yang memperumum teori titik tetap, mulai dari mengubah jenis pemetaannya sampai mengubah ruang pembicaraannya, misalnya ruang metrik *cone*, ruang metrik parsial, ruang modular, dan lain-lain [1–9]. Salah satu peneliti yang mengembangkan teori titik tetap adalah Kada, Suzuki dan Takahashi [4]. Teori titik tetap yang dikembangkan Kada, Suzuki dan Takahashi adalah teori titik tetap menggunakan konsep jarak- ω .

Peneliti lain yang mengembangkan teori titik tetap adalah Hussain, Kutbi, dan Salami [5] yang memperkenalkan ruang metrik lengkap- α . Tahun 2012, Samet, Vetro, dan Vetro [6] memperkenalkan pemetaan kontraksi- α - ψ yang dibuktikan eksistensi titik tetapnya. Tahun 2013,

Mohammadi, Rezapour, dan Shahzad [7] mengembangkan pemetaan kontraksi- α - ψ menjadi pemetaan Ciric- α - ψ yang diperumum. Dalam tulisan ini, dibuktikan teorema titik tetap menggunakan konsep jarak- ω pada ruang metrik lengkap- α untuk pemetaan Ciric- α - ψ yang diperumum, yang dinamakan kontraksi- ψ - ω bernilai banyak. Dengan memperumum jenis pemetaan dan ruang pembicaraannya, diharapkan aplikasi yang dihasilkan pun semakin luas.

Metode Penelitian

Dalam penelitian ini, akan digunakan konsep jarak- ω yang merupakan perumuman dari metrik. Selanjutnya akan didefinisikan pemetaan kontraksi- ψ - ω bernilai banyak, yang nantinya akan dibuktikan eksistensi titik tetapnya. Karena jarak- ω lebih umum daripada metrik, maka dari teorema yang dibuktikan akan diperoleh akibat dengan mengganti jarak- ω dengan metrik, begitu juga dengan ruang pembicaraannya, karena ruang metrik lengkap- α merupakan ruang metrik lengkap, maka akan diperoleh akibat dengan mengganti ruang pembicaraannya menjadi ruang metrik.

Hasil dan Diskusi

Berikut adalah definisi dari jarak- ω yang diberikan oleh Kada, Suzuki dan Takahashi [4].

Definisi 1. Diberikan ruang metrik (X, d) . Fungsi $p: X \times X \rightarrow [0, \infty)$ disebut jarak- ω pada X jika memenuhi:

- a. $p(x, z) \leq p(x, y) + p(y, z)$ untuk setiap $x, y, z \in X$,
- b. untuk setiap $x \in X$, $p(x, \cdot): X \rightarrow [0, \infty)$ fungsi semikontinyu bawah,
- c. untuk setiap $\varepsilon > 0$ terdapat $\delta > 0$ sehingga untuk setiap $x, y, z \in X$ dengan $p(z, x) \leq \delta$ dan $p(z, y) \leq \delta$ berakibat $d(x, y) \leq \varepsilon$.

Selanjutnya adalah sifat-sifat penting terkait jarak- ω yang telah dibuktikan oleh Kada, Suzuki dan Takahashi [4].

Lemma 2. Diberikan ruang metrik (X, d) dan jarak- ω p pada X . Jika $\{x_n\}, \{y_n\}$ barisan di X dan $\{\alpha_n\}, \{\beta_n\} \subseteq [0, \infty)$ konvergen ke 0, serta $x, y, z \in X$, maka pernyataan-pernyataan berikut berlaku:

- a. Jika $p(x_n, y) \leq \alpha_n$ dan $p(x_n, z) \leq \beta_n$ untuk setiap $n \in \mathbb{N}$ maka $y = z$, lebih lanjut, jika $p(x, y) = 0$ dan $p(x, z) = 0$ maka $y = z$.
- b. Jika $p(x_n, y_n) \leq \alpha_n$ dan $p(x_n, z) \leq \beta_n$ untuk setiap $n \in \mathbb{N}$ maka $\lim_{n \rightarrow \infty} y_n = z$.
- c. Jika $p(x_n, x_m) \leq \alpha_n$ untuk setiap $n, m \in \mathbb{N}$ dengan $m > n$ maka $\{x_n\}$ barisan Cauchy.
- d. Jika $p(y, x_n) \leq \alpha_n$ untuk setiap $n \in \mathbb{N}$ maka $\{x_n\}$ barisan Cauchy.

Definisi 3. Diberikan himpunan tak kosong X , pemetaan $T: X \rightarrow 2^X \setminus \{\emptyset\}$ dan pemetaan $\alpha: X \times X \rightarrow [0, \infty)$. Pemetaan T dikatakan admisibel- α jika untuk setiap $x \in X$ dan $y \in T(x)$ dengan $\alpha(x, y) \geq 1$ maka $\alpha(y, z) \geq 1$ untuk setiap $z \in T(y)$.

Berikut diberikan definisi dari admisibel- α dan ruang metrik lengkap- α yang diberikan oleh Hussain, Kutbi, dan Salami [5].

Definisi 4. Diberikan himpunan tak kosong X , pemetaan $T: X \rightarrow 2^X \setminus \{\emptyset\}$ dan pemetaan $\alpha: X \times X \rightarrow [0, \infty)$. Pemetaan T dikatakan admisibel- α jika untuk setiap $x \in X$ dan $y \in T(x)$ dengan $\alpha(x, y) \geq 1$ maka $\alpha(y, z) \geq 1$ untuk setiap $z \in T(y)$.

Definisi 5. Diberikan ruang metrik (X, d) dan pemetaan $\alpha: X \times X \rightarrow [0, \infty)$. Ruang metrik (X, d) disebut ruang metrik lengkap- α jika setiap barisan Cauchy $\{x_n\}$ di X dengan $\alpha(x_n, x_{n+1}) \geq 1$ untuk setiap $n \in \mathbb{N}$, konvergen di X .

Selanjutnya dinotasikan $D_p(x, T(z)) = \inf\{p(x, y) : y \in T(z)\}$ dengan $x, z \in X$ dan keluarga semua fungsi naik monoton $\psi: [0, \infty) \rightarrow [0, \infty)$ dengan $\sum_{n=0}^{\infty} \psi^n(t) < \infty$ untuk setiap $t > 0$ dinotasikan dengan Ψ . Lebih lanjut jika $\psi \in \Psi$ maka $\psi(t) < t$ untuk setiap $t > 0$ dan $\psi(0) = 0$.

Definisi 6. Diberikan ruang metrik (X, d) . Pemetaan $T: X \rightarrow 2^X \setminus \{\emptyset\}$ disebut pemetaan kontraksi- ψ - ω jika terdapat $\psi \in \Psi$ dan p jarak- ω yang memenuhi untuk setiap $x, y \in X$ dan $u \in T(x)$ terdapat $v \in T(y)$ dengan

$$\alpha(u, v)p(u, v) \leq \psi(\max\{j, k, l, m\}),$$

di mana $m = \frac{1}{2}[D_p(x, T(y)) + D_p(y, T(x))]$, $j = p(x, y)$, $k = D_p(x, T(x))$ dan $l = D_p(y, T(y))$.

Teorema 7. Diberikan ruang metrik (X, d) , pemetaan $T: X \rightarrow 2^X \setminus \{\emptyset\}$ dan $\alpha: X \times X \rightarrow [0, \infty)$. Jika (X, d) ruang metrik lengkap- α dan memenuhi:

- (1) T adalah pemetaan kontraksi- ψ - ω dengan p jarak- ω yang memenuhi $p(x, x) = 0$ untuk setiap $x \in X$,
 - (2) T pemetaan admisibel- α ,
 - (3) terdapat $x_0 \in X$ dan $x_1 \in T(x_0)$ sehingga $\alpha(x_0, x_1) \geq 1$,
 - (4) untuk setiap $y \in X$ dengan $y \notin T(y)$ berlaku $\inf\{p(x, y) + D_p(x, T(x)) : x \in X\} > 0$,
- maka T mempunyai titik tetap.

Bukti. Berdasarkan (3), terdapat $x_0 \in X$ dan $x_1 \in T(x_0)$ sehingga $\alpha(x_0, x_1) \geq 1$, selanjutnya menurut (1) terdapat $x_2 \in T(x_1)$ sehingga

$$\alpha(x_1, x_2)p(x_1, x_2) \leq \psi\left(\max\left\{k_1, k_2, k_3, \frac{1}{2}[k_4 + k_5]\right\}\right) \tag{5}$$

dengan $k_1 = p(x_0, x_1)$, $k_2 = D_p(x_0, T(x_0))$ dan $k_3 = D_p(x_1, T(x_1))$, $k_4 = D_p(x_0, T(x_1))$, dan $k_5 = D_p(x_1, T(x_0))$. Karena T pemetaan admisibel- α dan $x_1 \in T(x_0)$ sehingga $\alpha(x_0, x_1) \geq 1$ diperoleh

$$\alpha(x_1, x_2) \geq 1. \tag{6}$$

Berdasarkan (5) dan (6) diperoleh

$$\begin{aligned} p(x_1, x_2) &\leq \alpha(x_1, x_2)p(x_1, x_2) \\ &\leq \psi\left(\max\left\{k_1, k_2, k_3, \frac{1}{2}[k_4 + k_5]\right\}\right) \\ &\leq \psi\left(\max\left\{k_1, p(x_0, x_1), k_3, \frac{1}{2}[k_4 + p(x_1, x_1)]\right\}\right) \\ &\leq \psi\left(\max\left\{p(x_0, x_1), k_3, \frac{1}{2}[p(x_0, x_1) + D_p(x_1, T(x_1))]\right\}\right) \\ &\leq \psi\left(\max\{p(x_0, x_1), D_p(x_1, T(x_1))\}\right). \end{aligned}$$

Jika $\max\{p(x_0, x_1), D_p(x_1, T(x_1))\} = D_p(x_1, T(x_1))$ maka

$D_p(x_1, T(x_1)) \leq p(x_1, x_2) \leq \psi(D_p(x_1, T(x_1)))$, sehingga $D_p(x_1, T(x_1)) = 0$ dan $p(x_1, x_2) = 0$, akibatnya $p(x_0, x_1) = 0$. Karena $p(x_0, x_2) \leq p(x_0, x_1) + p(x_1, x_2) = 0$, maka $p(x_0, x_2) = 0$. Berdasarkan Lemma 2, karena $p(x_0, x_1) = 0$ dan $p(x_0, x_2) = 0$ maka $x_1 = x_2$. Jadi $x_1 = x_2 \in T(x_1)$.

Selanjutnya jika $\max\{p(x_0, x_1), D_p(x_1, T(x_1))\}$ adalah $p(x_0, x_1)$, maka diperoleh

$$p(x_1, x_2) \leq \psi(p(x_0, x_1)). \tag{7}$$

Dilakukan proses yang sama untuk $x_1 \in X$ dan $x_2 \in T(x_1)$, menurut (1) terdapat $x_3 \in T(x_2)$ sehingga

$$\begin{aligned} &\alpha(x_2, x_3)p(x_2, x_3) \\ &\leq \psi\left(\max\left\{j_1, j_2, j_3, \frac{1}{2}[j_4 + j_5]\right\}\right) \\ &\leq \psi\left(\max\{p(x_1, x_2), D_p(x_2, T(x_2))\}\right) \end{aligned} \tag{8}$$

dengan $j_1 = p(x_1, x_2)$, $j_2 = D_p(x_1, T(x_1))$, $j_3 = D_p(x_2, T(x_2))$, $j_4 = D_p(x_1, T(x_2))$ dan $j_5 = D_p(x_2, T(x_1))$. Karena T pemetaan admisibel- α dan $x_2 \in T(x_1)$ sehingga $\alpha(x_1, x_2) \geq 1$ diperoleh $\alpha(x_2, x_3) \geq 1$.

Berdasarkan (8) dan (9) diperoleh

$$\begin{aligned} p(x_2, x_3) &\leq \alpha(x_2, x_3)p(x_2, x_3) \\ &\leq \psi\left(\max\left\{j_1, j_2, j_3, \frac{1}{2}[j_4 + j_5]\right\}\right) \\ &\leq \psi\left(\max\{p(x_1, x_2), D_p(x_2, T(x_2))\}\right). \end{aligned}$$

Dengan cara yang sama, jika $\max\{p(x_1, x_2), D_p(x_2, T(x_2))\} = D_p(x_2, T(x_2))$ maka $p(x_1, x_2) = 0$, akibatnya $x_1 = x_2 \in T(x_1)$. Jika $\max\{p(x_1, x_2), D_p(x_2, T(x_2))\} = p(x_1, x_2)$, maka $p(x_2, x_3) \leq \psi(p(x_1, x_2))$. Karena ψ monoton naik dan berdasarkan (7) diperoleh

$$\begin{aligned} p(x_2, x_3) &\leq \psi(p(x_1, x_2)) \\ &\leq \psi\left(\psi(p(x_0, x_1))\right) \\ &= \psi^2(p(x_0, x_1)). \end{aligned}$$

Proses dilanjutkan sehingga diperoleh barisan $\{x_n\}$ di X sehingga $x_n \in T(x_{n-1})$, $p(x_n, x_{n+1}) \leq \psi^n(p(x_0, x_1))$ dan $\alpha(x_n, x_{n+1}) \geq 1$ untuk setiap $n \in \mathbb{N}$. Jadi untuk setiap $n, m \in \mathbb{N}$ dengan $m > n$ diperoleh

$$\begin{aligned} p(x_n, x_m) &\leq p(x_n, x_{n+1}) + p(x_{n+1}, x_{n+2}) \\ &\quad + \dots + p(x_{m-1}, x_m) \\ &\leq \psi^n(p(x_0, x_1)) + \psi^{n+1}(p(x_0, x_1)) + \\ &\quad \dots + \psi^{m-1}(p(x_0, x_1)) \\ &\leq \sum_{i=n}^{\infty} \psi^i(t_0). \end{aligned}$$

Karena $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=n}^{\infty} \psi^i(t_0) = 0$, maka berdasarkan Lemma 2 diperoleh $\{x_n\}$ barisan Cauchy. Karena $\{x_n\}$ merupakan barisan Cauchy, $\alpha(x_n, x_{n+1}) \geq 1$ untuk setiap $n \in \mathbb{N}$ dan X ruang metrik lengkap- α , maka terdapat $z \in X$ sehingga $\lim_{n \rightarrow \infty} x_n = z$.

Diambil sebarang $n \in \mathbb{N}$, karena $p(x_n, \cdot)$ semikontinyu bawah, maka

$$p(x_n, z) \leq \liminf_{m \rightarrow \infty} p(x_n, x_m) \leq \sum_{i=n}^{\infty} \psi^i(t_0).$$

Selanjutnya, diandaikan $z \notin T(z)$. Berdasarkan (2) diperoleh

$$\begin{aligned} 0 &< \inf\{p(x, z) + D_p(x, T(x)) : x \in X\} \\ &\leq \inf\{p(x_n, z) + D_p(x_n, T(x_n)) : n \in \mathbb{N}\} \\ &\leq \inf\{p(x_n, z) + p(x_n, x_{n+1}) : n \in \mathbb{N}\} \\ &\leq \inf\left\{\sum_{i=n}^{\infty} \psi^i(t_0) + \psi^n(t_0) : n \in \mathbb{N}\right\} \\ &\leq 2 \inf\left\{\sum_{i=n}^{\infty} \psi^i(t_0) : n \in \mathbb{N}\right\} \\ &= 0. \end{aligned}$$

Akibatnya terjadi kontradiksi. Dengan demikian diperoleh $z \in T(z)$. ■

Akibat 8. Diberikan ruang metrik (X, d) , pemetaan $T : X \rightarrow 2^X \setminus \{\emptyset\}$ dan $\alpha : X \times X \rightarrow [0, \infty)$. Jika (X, d) ruang metrik lengkap- α dan untuk setiap $x, y \in X$ dan $u \in T(x)$ terdapat $v \in T(y)$ dengan

$$\alpha(u, v)d(u, v) \leq \psi(\max\{j, k, l, m\}),$$

di mana $m = \frac{1}{2}[d(x, T(y)) + d(y, T(x))]$, $j = d(x, y)$, $k = d(x, T(x))$, $l = d(y, T(y))$, dan memenuhi:

- (10) T pemetaan admisibel- α ,
- (11) terdapat $x_0 \in X$ dan $x_1 \in T(x_0)$ sehingga $\alpha(x_0, x_1) \geq 1$,
- (12) untuk setiap $y \in X$ dengan $y \notin T(y)$ berlaku $\inf\{d(x, y) + d(x, T(x)) : x \in X\} > 0$, maka T mempunyai titik tetap.

Akibat 9. Diberikan ruang metrik lengkap (X, d) dan pemetaan $T : X \rightarrow 2^X \setminus \{\emptyset\}$. Jika untuk setiap $x, y \in X$ dan $u \in T(x)$ terdapat $v \in T(y)$ dengan

$$\alpha(u, v)d(u, v) \leq \psi(\max\{j, k, l, m\}),$$

di mana $m = \frac{1}{2}[d(x, T(y)) + d(y, T(x))]$, $j = d(x, y)$, $k = d(x, T(x))$, $l = d(y, T(y))$, dan memenuhi untuk setiap $y \in X$ dengan $y \notin T(y)$ berlaku $\inf\{d(x, y) + d(x, T(x)) : x \in X\} > 0$, maka T mempunyai titik tetap.

Syarat $p(x, x) = 0$ untuk setiap $x \in X$ pada Teorema 7 dapat dihilangkan dengan cara mengubah jenis pemetaannya, yaitu menghilangkan $D_p(y, T(x))$ pada Definisi 6. Berikut adalah teoremanya.

Teorema 10. Diberikan ruang metrik (X, d) , pemetaan $T : X \rightarrow 2^X \setminus \{\emptyset\}$ dan $\alpha : X \times X \rightarrow [0, \infty)$. Jika (X, d) ruang metrik lengkap- α dan memenuhi:

- (13) terdapat jarak- ω p yang memenuhi untuk setiap $x, y \in X$ dan $u \in T(x)$ terdapat $v \in T(y)$ dengan
- $$\alpha(u, v)p(u, v) \leq \psi(\max\{m_1, m_2, m_3, m_4\}),$$
- di mana $m_4 = \frac{1}{2}D_p(x, T(y))$, $m_1 = p(x, y)$, $m_2 = D_p(x, T(x))$ dan $m_3 = D_p(y, T(y))$
- (14) T pemetaan admisibel- α ,
- (15) terdapat $x_0 \in X$ dan $x_1 \in T(x_0)$ sehingga $\alpha(x_0, x_1) \geq 1$,
- (16) untuk setiap $y \in X$ dengan $y \notin T(y)$ berlaku $\inf\{p(x, y) + D_p(x, T(x)) : x \in X\} > 0$,
maka T mempunyai titik tetap.

Bukti. Berdasarkan (15), terdapat $x_0 \in X$ dan $x_1 \in T(x_0)$ sehingga $\alpha(x_0, x_1) \geq 1$, selanjutnya menurut (13) terdapat $x_2 \in T(x_1)$ sehingga

$$\alpha(x_1, x_2)p(x_1, x_2) \leq \psi\left(\max\left\{k_1, k_2, k_3, \frac{1}{2}k_4\right\}\right) \quad (17)$$

dengan $k_1 = p(x_0, x_1)$, $k_2 = D_p(x_0, T(x_0))$ dan $k_3 = D_p(x_1, T(x_1))$, dan $k_4 = D_p(x_0, T(x_1))$. Karena T pemetaan admisibel- α dan $x_1 \in T(x_0)$ sehingga $\alpha(x_0, x_1) \geq 1$ diperoleh

$$\alpha(x_1, x_2) \geq 1. \quad (18)$$

Berdasarkan (17) dan (18) diperoleh

$$\begin{aligned} p(x_1, x_2) &\leq \alpha(x_1, x_2)p(x_1, x_2) \\ &\leq \psi\left(\max\left\{k_1, k_2, k_3, \frac{1}{2}k_4\right\}\right) \\ &\leq \psi\left(\max\left\{k_1, p(x_0, x_1), k_3, \frac{1}{2}k_4\right\}\right) \\ &= \psi\left(\max\left\{p(x_0, x_1), k_3, \frac{1}{2}k_4\right\}\right) \\ &\leq \psi\left(\max\left\{p(x_0, x_1), k_3, \frac{1}{2}[p(x_0, x_1) + D_p(x_1, T(x_1))]\right\}\right) \\ &\leq \psi(\max\{p(x_0, x_1), D_p(x_1, T(x_1))\}). \end{aligned}$$

Selanjutnya dengan cara yang sama pada Teorema 7 diperoleh terdapat $z \in X$ sehingga $z \in T(z)$. ■

Simpulan

Berdasarkan hasil tersebut dapat disimpulkan pemetaan kontraksi- ψ - ω bernilai banyak memiliki titik tetap di ruang metrik lengkap- α dengan menambahkan syarat seperti jarak- ω yang digunakan harus memenuhi $p(x, x) = 0$ untuk setiap $x \in X$. Syarat ini dapat dihilangkan dengan menghilangkan $D_p(y, T(x))$ pada jenis pemetaannya. Masih banyak jenis pemetaan yang telah dikembangkan dan dibuktikan eksistensi titik tetapnya di ruang metrik, dan konsep jarak- ω lebih umum daripada metrik. Ruang metrik lengkap- α lebih umum daripada ruang metrik, maka masih banyak kemungkinan untuk mengembangkan teorema titik tetap dengan menggunakan konsep jarak- ω di ruang metrik lengkap- α .

Pustaka

- [1] Almezal, S., Ansari, Q. H., & Khamsi, M. A. (Eds.). (2014). *Topics in fixed point theory* (Vol. 5). Switzerland: Springer.
- [2] Naheed, S., & Bano, A. (2012). Fixed point and coincidence point theorems. *Tamkang Journal of Mathematics*, 43(1), 27-32.
- [3] Durmaz, G., Minak, G., & Altun, I. (2014, January). Fixed point results for α - ψ -contractive mappings including almost contractions and applications. In *Abstract and Applied Analysis* (Vol. 2014). Hindawi.
- [4] Kada, O., Suzuki, T., & Takahashi, W. (1996). Nonconvex minimization theorems and fixed point theorems in complete metric spaces. *Mathematica Japonicae*, 44(2), 381-391.
- [5] Hussain, N., Kutbi, M. A., & Salimi, P. (2014). Fixed point theory in-complete metric spaces with applications. In *Abstract and Applied Analysis* (Vol. 2014). Hindawi.
- [6] Samet, B., Vetro, C., & Vetro, P. (2012). Fixed point theorems for α - ψ -contractive type mappings. *Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications*, 75(4), 2154-2165.
- [7] Mohammadi, B., Rezapour, S., & Shahzad, N. (2013). Some results on fixed points of α - ψ -Ciric generalized multifunctions. *Fixed Point Theory and Applications*, 2013(1), 1-10.
- [8] Kutbi, M. A., & Sintunavarat, W. (2014). Fixed point theorems for generalized α -contraction multivalued mappings in α -complete metric spaces. *Fixed Point Theory and Applications*, 2014(1), 1-9.
- [9] Suzuki, T., & Takahashi, W. (1996). Fixed point theorems and characterizations of metric completeness. *Topological Methods in Nonlinear Analysis*, 8(2), 371-382.

APLIKASI SISTEM KONTINYU MENGGUNAKAN KARBON AKTIF UNTUK PENURUNAN KADAR LOGAM Cu DAN Zn DALAM AIR LIMBAH

APPLICATION OF CONTINUOUS SYSTEM USING ACTIVATED CARBON FOR REDUCING Zn AND Cu IN WASTEWATER

Susila Kristianingrum^{1,*}, Sulistyani¹, Annisa Fillaeli¹, Endang Dwi Siswani¹, Nur Hasna Nafiisah¹

¹Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Yogyakarta

*email korespondensi: susila.k@uny.ac.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui variasi massa adsorben dan laju alir yang paling optimum, efisiensi penyerapan (E_p), kapasitas adsorpsi paling tinggi, serta tipe adsorpsi dari karbon aktif teraktivasi $ZnCl_2$ terhadap penyerapan logam Cu dan Zn dalam limbah simulasi menggunakan sistem kolom kontinyu. Metode adsorpsi logam Cu dan Zn dilakukan secara kontinyu dengan menggunakan kolom. Limbah simulasi dialirkan secara gravitasi dari atas ke bawah melalui kolom yang telah diisi adsorben. Subjek dalam penelitian ini adalah karbon aktif dari daun pandan laut teraktivasi $ZnCl_2$ 5%. Sementara objek pada penelitian ini adalah efisiensi adsorpsi, kapasitas adsorpsi, dan tipe adsorpsi dari adsorben daun pandan laut teraktivasi $ZnCl_2$ 5% terhadap logam Cu dan Zn. Analisis kandungan logam Cu menggunakan Spektrofotometer UV-Visible dan logam Zn menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). Hasil penelitian menunjukkan bahwa massa adsorben optimum untuk penurunan kadar logam Cu dan Zn berturut-turut adalah 0,7 gram dan 0,9 gram dengan laju alir optimum sebesar 0,3 mL/menit dan 0,2 mL/menit, maka akan dihasilkan efisiensi adsorpsi terbesar untuk logam Cu yaitu 96,6854% dan 38,6576% untuk logam Zn. Kapasitas adsorpsi tertinggi karbon aktif dari daun pandan laut teraktivasi $ZnCl_2$ terhadap penyerapan logam Cu dan Zn berturut-turut sebesar 48,8149 mg/g dan 16,3567 mg/g. Tipe adsorpsi logam Cu memenuhi pola isotherm Langmuir.

Kata kunci: karbon aktif, *Pandanus tectorius*, kolom, efisiensi adsorpsi

Abstract

This study aims to determine the variation of the adsorbent mass and the most optimum flow rate, adsorption efficiency (E_p), the highest adsorption capacity, and the type of adsorption from carbon activated by $ZnCl_2$ on absorption of Cu and Zn in simulated waste using a continuous column system. The adsorption method of Cu and Zn is carried out continuously using columns. Simulation waste is flowed gravitationally from top to bottom through a column filled with adsorbent. The subject in this study was activated carbon from sea pandan leaves which activated by $ZnCl_2$ 5%. While the objects in this study were adsorption efficiency, adsorption capacity, and type of adsorption from sea pandan leaves adsorbent activated by $ZnCl_2$ 5% against Cu and Zn. Analysis of Cu using UV-Visible Spectrophotometer and Zn using Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The results showed that the optimum mass of adsorbent for the reduction of Cu and Zn were 0.7 gram and 0.9 gram respectively with the optimum flow rate of 0.3 mL/minute and 0.2 mL/minute, then it was produced the biggest adsorption efficiency of 96.6854% for Cu and 38.6576% for Zn. The highest adsorption capacity of activated carbon from sea pandan leaves activated by $ZnCl_2$ for absorption of Cu and Zn were in the amount of 48.8149 mg/g and 16.3567 mg/g, respectively. The type of adsorption of Cu fulfills the Langmuir isotherm pattern.

Keywords: activated karbon, Pandanus tectorius, column, adsorption efficiency

Pendahuluan

Perkembangan kegiatan industri dan teknologi secara langsung maupun tidak langsung limbah industri yang berbahaya bagi lingkungan air karena mengandung racun dan senyawa kimia berbahaya. Senyawa kimia berbahaya terakumulasi di dalam limbah cair dalam bentuk ion logam berat. Salah satunya ion logam berat tembaga (Cu^{2+}) dan seng (Zn^{2+}) yang merupakan logam yang banyak terkandung di dalam limbah industri cair. Kedua logam tersebut apabila melebihi ambang batas minimum akan merugikan

karena memiliki efek toksik. Berbagai metode pengolahan limbah cair dapat dilakukan untuk menurunkan kandungan anion dan kation di dalam logam berat. Metode tersebut antara lain metode pengendapan kimia, metode penukar ion, penyaringan dengan membran, elektrokimia, penggunaan bakteri, dan adsorpsi. Metode-metode tersebut memerlukan biaya mahal sehingga diperlukan pengembangan metode untuk mengeliminasi logam berat dengan menggunakan biaya operasional yang murah.

Metode adsorpsi adalah metode pengembangan pengolahan limbah yang banyak

dilakukan untuk menurunkan kandungan logam berat dalam limbah cair [1]. Metode adsorpsi merupakan metode yang unggul daripada metode lainnya, salah satu keuntungan menggunakan metode adsorpsi adalah investasinya yang rendah dan tidak ada efek samping zat beracun yang dihasilkan [2]. Adsorpsi merupakan peristiwa penyerapan suatu substansi pada permukaan zat padat. Pada fenomena adsorpsi, terjadi gaya tarik-menarik antara substansi terserap dan penyerap. Karbon aktif didefinisikan sebagai senyawa karbon amorf yang memiliki porositas serta luas area yang tinggi, antara 500-2.000 m²/g [3]. Karena strukturnya yang berpori inilah, karbon aktif banyak digunakan dalam berbagai aplikasi, seperti adsorben zat warna dan logam berat [4], *support* katalis dan elektroda superkapasitor [5].

Metode dalam penelitian ini menggunakan sistem kontinu melalui kolom, sistem kolom berbeda dengan sistem batch yang mencampurkan adsorben pada larutan yang tetap jumlahnya dan diamati perubahan kualitas pada selang waktu tertentu. Pada sistem kontinu dengan kolom, larutan dikontakkan dengan adsorben sehingga ukuran kolom mempengaruhi hasil adsorpsi yang optimal. Sistem kolom lebih menguntungkan karena memiliki kapasitas lebih besar daripada sistem batch, sehingga lebih dapat diaplikasikan dalam skala luas. Berdasarkan kajian sebelumnya, maka perlu dilakukan penelitian untuk mengetahui massa karbon aktif dan laju alir optimum terhadap efisiensi adsorpsi adsorben karbon aktif dari daun pandan laut teraktivasi ZnCl₂ 5% untuk menurunkan logam Cu dan Zn dalam limbah simulasi menggunakan sistem kontinu dengan metode kolom, serta dapat menentukan kapasitas adsorpsi tertinggi adsorben *Pandanus tectorius*.

Metode Penelitian

Pembuatan Larutan Induk Logam Cu

Sebanyak 3,94050 g kristal CuSO₄.5 H₂O dimasukkan ke dalam gelas beaker dan dilarutkan dengan akuades. Larutan Cu dimasukkan ke dalam labu takar 1000 mL dan ditambahkan akuades sampai tanda batas. Larutan Cu 1000 mg/L digunakan untuk membuat larutan standar dengan konsentrasi 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L, 5 mg/L, 6 mg/L dan 7 mg/L menggunakan rumus $V_1.M_1 = V_2.M_2$.

Pembuatan Larutan Induk Logam Zn

Sebanyak 4,39757 gram kristal ZnSO₄.7 H₂O dimasukkan ke dalam gelas beaker dan dilarutkan dengan akuades secukupnya. Larutan Zn tersebut

dimasukkan ke dalam labu takar 1000 mL dan ditambahkan akuades sampai tanda batas. Larutan Zn 1000 mg/L digunakan untuk membuat larutan standar dengan konsentrasi 1 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L, dan 10 mg/L menggunakan rumus $V_1.M_1 = V_2.M_2$

Penentuan Massa Karbon Aktif Optimum Adsorpsi Logam Cu dan Zn

Sebuah kolom dibersihkan menggunakan air mengalir hingga benar-benar bersih dari zat pengotor, kemudian sebanyak 0,5 gram *glasswool* ditimbang dan dicuci menggunakan aquades. Selanjutnya sebuah kolom yang sudah dibersihkan diberi *glasswool* pada bagian dasar kemudian ditekan hingga memadat, kolom siap digunakan. Karbon aktif daun pandan laut dimasukkan ke dalam kolom dengan variasi massa sebesar 0,1 gram. Sebelum kolom dioperasikan, terlebih dahulu alirkan aquades pada kolom agar tidak ada udara yang terjebak di dalam kolom. Bak penampung titran diisi dengan larutan sampel limbah simulasi Cu 500 mg/L sebanyak 25 mL.

Alat dioperasikan dengan mengalirkan sampel limbah simulasi Cu sebesar 500 mg/L secara gravitasi dari atas ke bawah secara kontinu dari bak penampung limbah dengan variasi laju alir cepat (keran terbuka penuh). Kemudian filtrat yang didapatkan ditampung ke dalam botol sampel. Percobaan diulangi kembali berdasarkan langkah a-f dengan variasi massa karbon aktif sebesar 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; dan 1 gram. Setelah didapatkan filtrat adsorpsi Cu dengan berbagai variasi massa karbon aktif maka ulangi langkah diatas dengan mengganti adsorbat menjadi larutan limbah simulasi Zn. Filtrat hasil adsorpsi logam Cu dan Zn dianalisa secara berturut-turut menggunakan Spektrofotometer UV-Visible dan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

Penentuan Laju Alir Optimum Adsorpsi Logam Cu dan Zn

Sebuah kolom dibersihkan menggunakan air mengalir hingga benar-benar bersih dari zat pengotor, kemudian sebanyak 0,5 gram *glasswool* ditimbang dan dicuci menggunakan aquades. Selanjutnya sebuah kolom yang sudah dibersihkan diberi *glasswool* pada bagian dasar kemudian ditekan hingga memadat, kolom siap digunakan. Karbon aktif daun pandan laut dimasukkan ke dalam kolom dengan massa optimum yang didapatkan pada langkah sebelumnya. Sebelum kolom dioperasikan, terlebih dahulu alirkan aquades pada kolom agar tidak ada udara yang terjebak di dalam kolom. Bak penampung titran

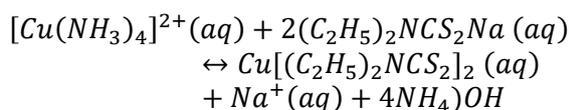
diisi dengan larutan sampel limbah simulasi Cu 500 mg/L sebanyak 25 mL. Alat dioperasikan dengan mengalirkan sampel limbah simulasi Cu sebesar 500 mg/L secara gravitasi dari atas kebawah secara terus menerus dari bak penampung limbah dengan variasi laju alir lambat (keran terbuka sebagian). Kemudian filtrat yang didapatkan ditampung ke dalam botol sampel. Percobaan diulangi kembali dengan mengganti adsorbat menjadi larutan limbah simulasi Zn. Filtrat hasil adsorpsi logam Cu dan Zn dianalisa secara berturut-turut menggunakan Spektrofotometer UV-Visible dan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Logam Cu

Sebanyak 5 mL larutan standar $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 ppm dipipet dan dimasukkan kedalam labu ukur 25 mL. Larutan NH_4OH 5% sebanyak 2,5 mL ditambahkan kedalam labu ukur. Larutan Na -dietilditiokarbamat 1 % sebanyak 2,5 mL ditambahkan ke dalam labu ukur. Aquades dimasukkan hingga tanda batas. Larutan kemudian digojok hingga homogen dan didiamkan selama 5 menit. Membuat larutan blangko dengan cara mengulangi langkah diatas dengan mengganti larutan standar $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 ppm menggunakan aquades. Membaca absorbansi menggunakan spektro UV-Vis pada panjang gelombang 400-500 nm dan larutan blangko digunakan sebagai pembanding. Membuat kurva hubungan antara panjang gelombang terhadap absorbansi, puncak kurva tersebut yang akan ditetapkan sebagai λ maks.

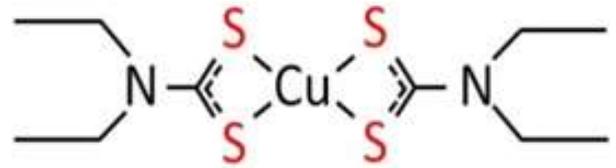
Hasil dan Diskusi

Pengukuran absorbansi larutan standar logam Cu dilakukan menggunakan metode spektroskopi dengan instrument spektrofotometer UV-Vis. Sebelum dilakukan pengukuran absorbansi, maka ditentukan panjang gelombang maksimum terlebih dahulu dengan menggunakan pengompleks Natrium dietilditiokarbamat atau Na-DDTK. Berikut persamaan reaksinya:



Kompleks $\text{Cu}(\text{DDTK})_2$ berwarna kuning kecoklatan dan sensitif terhadap cahaya sehingga diukur pada kisaran panjang gelombang 400-500

nm (daerah visible) [6]. Struktur kompleks $\text{Cu}(\text{DDTK})_2$ dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur $\text{Cu}(\text{DDTK})_2$ Sumber: Sukarna, (2014: 81)

Berdasarkan perhitungan, maka panjang gelombang maksimum berada pada puncak 448 nm dengan nilai absorbansi sebesar 0,285. Selanjutnya, diukur absorbansi larutan standar Cu dengan berbagai variasi konsentrasi larutan, yaitu sebesar 1, 2, 3, 4, 5, 6, dan 7 ppm, maka diperoleh data absorbansi larutan standar Cu. Dari perhitungan yang telah dilakukan maka diperoleh persamaan garis linier logam Cu yaitu $y = 0,136357x + 0,018571$ dengan koefisien korelasi sebesar $r = 0,9970$. Pengukuran absorbansi larutan standar logam Zn dilakukan dengan metode spektroskopi, instrumen yang digunakan dalam penelitian ini adalah Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) dengan panjang gelombang 213,9 nm. Pengukuran absorbansi dilakukan terhadap berbagai variasi konsentrasi larutan, yaitu sebesar 1, 3, 5, 7 dan 10 ppm. Dari perhitungan yang telah dilakukan maka diperoleh persamaan garis linier logam Zn yaitu $y = 0,085286x + 0,062175$ dengan koefisien korelasi sebesar $r = 0,9889$.

Adsorpsi Logam Cu dan Zn dengan Variasi Massa Karbon Aktif Optimum

Penurunan kadar logam Cu dan Zn dalam limbah simulasi menggunakan karbon aktif dari daun pandan laut teraktivasi ZnCl_2 5% dilakukan menggunakan metode kolom dengan diameter kolom 1,5 cm dan panjang kolom 30 cm. Adsorbat yang digunakan berupa larutan limbah simulasi sebanyak 25 mL. Prinsip kerja kolom adalah dengan mengkontakkan larutan limbah simulasi dengan adsorben karbon aktif daun pandan laut melalui kolom, larutan limbah simulasi dialirkan terus menerus secara gravitasi dari atas ke bawah dengan laju alir diatur menggunakan keran air. Pada penentuan massa adsorben optimum digunakan berbagai variasi massa adsorben yaitu sebesar 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; dan 1 gram dengan laju alir cepat (keran terbuka penuh). Data absorbansi sampel limbah logam Cu dan Zn yang telah dianalisis dapat dilihat pada Tabel 1 dan Tabel 2. Analisis filtrat adsorpsi logam Cu dilakukan dengan pengulangan (duplo).

Tabel 1. Absorbansi filtrat adsorpsi logam Cu

Massa (gram)	Laju Alir (mL/menit)	Absorbansi
Sampel Awal	-	0,586
		0,595
0,1		0,481
		0,487
0,3		0,332
		0,351
0,5		0,240
		0,266
0,7	0,2 - 5,5	0,742
		0,888
0,9		0,568
		0,574
1		0,466
		0,509
0,7	0,3	0,461
		0,524

Tabel 2. Absorbansi filtrat adsorpsi logam Zn

Massa (gram)	Laju Alir (mL/menit)	Absorbansi
Sampel Awal	-	0,8302
0,1		0,6156
0,3		0,5333
0,5	0,2 - 6,5	0,6545
0,7		0,7175
0,9		0,7401
1		0,7744
0,9	0,2	0,6112

Tabel 3. Kapasitas dan efisiensi adsorpsi logam Cu

Laju Alir (mL/menit)	Variasi Massa (g)	Konsentrasi (mg/L)			Efisiensi Adsorpsi (%)	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)
		Awal	Teradsorpsi	Akhir		
Cepat (0,2-5,5)	0,1	1048,5875	195,2595	853,3280	18,6212	48,8149
	0,3	1048,5875	456,5222	592,0653	43,5369	38,0435
	0,5	1048,5875	616,8816	431,7059	58,8298	30,8441
	0,7	1048,5875	983,5481	65,0394	93,7974	35,1267
	0,9	1048,5875	977,7440	70,8435	93,2439	27,1596
	1	1048,5875	979,8079	68,7796	93,4407	24,4952

Tabel 4. Kapasitas dan efisiensi adsorpsi logam Zn

Laju Alir (mL/menit)	Variasi Massa (g)	Konsentrasi (mg/L)			Efisiensi Adsorpsi (%)	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)
		Awal	Teradsorpsi	Akhir		
Cepat (0,2-6,5)	0,1	900,5288	65,4269	835,1019	7,2654	16,3567
	0,3	900,5288	105,6445	794,8843	11,7314	8,8037
	0,5	900,5288	132,1436	768,3852	14,6740	6,6072
	0,7	900,5288	206,0127	694,5161	22,8769	7,3576
	0,9	900,5288	256,7831	643,7457	28,5147	7,1329
	1	900,5288	251,6239	648,9049	27,9418	6,2906

Nilai absorbansi tersebut digunakan untuk menentukan konsentrasi sisa atau akhir. Selanjutnya, data tersebut digunakan untuk menentukan massa adsorben optimum menggunakan nilai efisiensi adsorpsi yang paling tinggi dari logam Cu dan Zn, yang berturut-turut dapat dilihat pada Tabel 3 dan Tabel 4.

Berdasarkan Tabel 3, massa adsorben optimum untuk menyerap logam Cu 0,7 gram dengan efisiensi penjerapan 93,7974%. Sedangkan untuk logam Zn berdasarkan Tabel 4, massa adsorben optimum yang diperoleh adalah 0,9 gram dengan efisiensi penjerapannya adalah 28,5147%. Pada logam Cu efisiensi penjerapan terus meningkat dengan bertambahnya massa adsorben, akan tetapi mengalami penurunan pada massa 0,9

gram dan 1 gram dengan efisiensi penjerapan berturut-turut yaitu 93,2439% dan 93,4407%. Sama seperti logam Cu, logam Zn juga mengalami penurunan pada massa 1 gram dengan efisiensi penjerapan sebesar 27,9418%. Menurut Mengistie, *et al* [7], efisiensi adsorpsi meningkat dengan sangat cepat pada saat awal adsorben kontak dengan adsorbat, kemudian berlangsung secara konstan hingga mencapai titik kesetimbangan dan setelah itu efisiensi penjerapan menurun hingga mencapai titik jenuh yang menyebabkan logam yang telah diadsorpsi oleh adsorben dapat terlepas kembali (regenerasi).

Adsorpsi Logam Cu dan Zn dengan Variasi Laju Alir dan Massa Optimum

Penentuan laju alir optimum ditentukan dengan variasi laju alir cepat (keran terbuka penuh) dan laju alir lambat (keran terbuka sebagian). Data variasi laju alir logam Cu dan Zn secara dapat dilihat pada Tabel 5 dan 6.

Tabel 5. Variasi laju alir logam Cu

Laju Alir (mL/menit)	Variasi Massa (g)	Efisiensi Adsorpsi (%)	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)
Cepat (0,4)	0,7	93,7974	35,1267
Lambat (0,3)		96,6854	36,2083

Tabel 6. Variasi laju alir logam Zn

Laju Alir (mL/menit)	Variasi Massa (g)	Efisiensi Adsorpsi (%)	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)
Cepat (0,3)	0,9	28,5147	7,1329
Lambat (0,2)		38,6576	9,6701

Berdasarkan hasil pada Tabel 5, data yang didapatkan untuk variasi laju alir logam Cu menunjukkan bahwa laju alir cepat menghasilkan aliran 0,4 mL/menit, sedangkan untuk laju alir lambat alirannya menjadi 0,3 mL/menit. Laju alir 0,4 mL/menit menghasilkan efisiensi adsorpsi sebesar 93,7974% lebih kecil jika dibandingkan laju alir 0,3 mL/menit yang memiliki efisiensi adsorpsi sebesar 96,6854%.

Sedangkan menurut hasil pada Tabel 6, untuk logam Zn variasi laju alir cepat menghasilkan aliran 0,3 mL/menit dengan efisiensi sebesar 28,5147% dan untuk laju alir lambat alirannya sebesar 0,2 mL/menit dengan efisiensi 38,6576%. Efisiensi adsorpsi logam Cu maupun Zn sama-sama memiliki efisiensi terbesar pada laju aliran lambat, hal ini berkaitan dengan lamanya waktu kontak antara adsorben dengan larutan limbah simulasi. Semakin lama larutan limbah simulasi yang berada pada kolom dan kontak dengan adsorben, maka semakin efektif penurunan konsentrasi logam berat yang terkandung di dalam air limbah. Hal ini menjadikan semakin banyaknya peluang untuk terjadinya ikatan dengan gugus aktif adsorben [8]. Data kapasitas adsorpsi pada logam Cu menunjukkan angka pada rentang 24-50 mg/g, kapasitas adsorpsi paling tinggi terdapat

pada massa adsorben 0,1 gram dengan kapasitas sebesar 48,8149 mg/g.

Sementara kapasitas adsorpsi logam Zn berada pada rentang 6-17 mg/g, kapasitas adsorpsi paling tinggi terdapat pada massa adsorben 0,1 gram dengan kapasitas sebesar 16,3567 mg/g, yang artinya bahwa semakin kecil massa adsorben maka kapasitas adsorpsinya semakin besar. Hal ini diperkuat oleh penelitian Barros *et al.*, [9] yang menyatakan bahwa pada saat ada sebuah peningkatan adsorben, maka adapenurunan kapasitas adsorpsi dan peningkatan efisiensi adsorpsi. Perbedaan jumlah ion yang teradsorpsi juga dapat ditentukan berdasarkan jejari ion logam tersebut. Jari-jari pori arang aktif daun pandan laut teraktivasi ZnCl₂ 5% sebesar 18,2 Å [10]. Dari hasil tersebut dapat diketahui bahwa volume jari-jari karbon aktif lebih besar daripada volume jari-jari adsorbat, dengan demikian karbon aktif dari daun pandan laut teraktivasi ZnCl₂ 5% dapat digunakan sebagai adsorben logam Cu dan Zn.

Jari-jari ion adalah jari-jari dari kation atau anion yang dihitung berdasarkan jarak antara dua inti kation atau anion dalam kristal ionik [11]. Dilihat dari sistem periodik unsur, jari-jari ion semakin besar berdasarkan golongan dari atas ke bawah sebagaimana penambahan kulit elektron, berbanding terbalik dengan periode akan terjadi pengurangan dari kiri ke kanan [12]. Dari tabel periodik unsur dapat dilihat Cu dan Zn berada dalam periode yang sama dengan nomor atom Cu=29 dan Zn=30, sehingga dapat disimpulkan bahwa jari-jari ion Cu lebih besar dari pada Zn, tembaga mempunyai jari-jari ion sebesar 0,96 Å sedangkan seng memiliki jari-jari ion 0,74 Å [13]. Semakin kecil jari-jari ion suatu logam, maka semakin besar pula daya tarik inti dari ion tersebut sehingga mengakibatkan logam akan cepat terikat dengan sisi aktif adsorben. Dalam hal ini, jari-jari Zn lebih kecil dari pada Cu sehingga Zn lebih cepat teradsorpsi oleh karbon aktif dan menyebabkan permukaan karbon aktif akan mencapai titik jenuh yang jauh lebih cepat. Sehingga terjadi proses desorpsi atau pelepasan kembali antara adsorben dengan adsorbat.

Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat ditarik kesimpulan bahwa massa adsorben dan laju alir yang optimum terhadap efisiensi adsorpsi logam Cu dan Zn oleh karbon aktif dari daun pandan laut teraktivasi ZnCl₂ dalam sistem kontinyu berturut-turut adalah 0,7 gram dan 0,9 gram. Sementara untuk laju alir

optimum untuk logam Cu adalah 0,3 mL/menit dan untuk logam Zn adalah 0,2 mL/menit. Efisiensi adsorpsi yang paling tinggi dari adsorben daun pandan laut teraktivasi $ZnCl_2$ terhadap adsorpsi logam Cu dan Zn dalam sistem kontinyu berturut-turut sebesar 96,6854% dan 38,6576%. Kapasitas adsorpsi tertinggi dari adsorben daun pandan laut teraktivasi $ZnCl_2$ terhadap adsorpsi logam Cu dan Zn dalam sistem kontinyu berturut-turut adalah 36,2083 mg/g dan 9,6701 mg/g.

Pustaka

- [1] Angraini, R., Wahyuni, N., dan Gusrizal. (2015). *Adsorpsi fenol oleh kombinasi adsorben zeolit dan karbon aktif dengan metode*. JKK. Vol (4) 1, hal 21-25.
- [2] Amri, M., & Herlianty, S. (2005). *Penentuan Daya Jerap Karbon Aktif dari Pelepah Sawit Terhadap Ion Fe (III)*. Journal Fakultas Teknik UNRI Vol. (iii), 1–8.
- [3] Bansal, R. C. dan Goyal M. (2015). *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press Boca Raton.
- [4] Chen, C., Zhao, P., Li, Z., & Tong, Z. (2016). *Adsorption behavior of chromium (VI) on activated carbon from eucalyptus sawdust prepared by microwave-assisted activation with $ZnCl_2$* . Desalination and Water Treatment, 57(27), 12572–12584.
- [5] Arie, A. A.; Kristianto H.; Suharto I.; Halim M. dan Lee J. K. (2014). *Preparation of Orange Peel Based Activated Carbons as cathodes in Lithium Ion Capacitors*. Advanced Materials Research, 896, 95-99.
- [6] Sukarna, I Made. (2014). *Kimia Analitik*. Yogyakarta: FMIPA UNY.
- [7] Mengistie, A. A., Rao, S., rao P., and Singanan, M. (2008). *Removal of Lead (II) from Aqueous Solution Using Activated Carbon from Mitilia Ferruginea Plant Leaves*. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, Vol. 22, No. 3, pp. 349-360.
- [8] Abdurrahman. (2004). *Pengantar Hukum Lingkungan Indonesia*. Bandung: Alumni.
- [9] Barros, J.L.M., Maedo G.R., Duarte M.M.L., Silva E.P and Lobato. (2003). *Biosorption Cadmium Using The Fungus Asprgillus niger*. Brazilian Journal of Chemical Engineering Vol 20: 1-17.
- [10] Parwanti. (2019). *Aplikasi Karbon Aktif dari Daun Pandan Laut Teraktivasi $ZnCl_2$ untuk Penurunan Kadar Fenol Dalam Limbah Batik*. Universitas Negeri Yogyakarta. Skripsi. Tidak Diterbitkan.
- [11] Igwe, J.C., Ogunewe, D.N., Abia, A.A. (2005). *Competitive Adsorption of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) Ions from Aqueous and Non-Aqueous Solution by Maize Cob and Husk*. African Journal of Biotechnology. Vol. 4, No. 10, (10), pp. 1113-1116.
- [12] Syukri. (1999). *Kimia Dasar Jilid I*. Bandung: Institut Teknologi Bandung (ITB).
- [13] Komari, N., Baroroh, U., Utami, L., & Malinda, N. (2012). *Adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} pada Biomassa Imperata cylindrical*. Journal Valensi2(5).

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ANTIBAKTERI POLYACRYLAMIDE YANG DIFUNGSIONALISASI OLEH GRAPHENE OXIDE DENGAN METODE ADSORPSI FISIS

SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL CHARACTERIZATION OF POLYACRYLAMIDE FUNCTIONALIZED GRAPHENE OXIDE USING PHYSICAL ADSORPTION APPROACH

Fika Fauzi^{1,*}, Silvia Nur Fatmawati¹, Fitria Wulandari¹, Wipar Sunu Brams Dwandaru¹

¹Jurusan Pendidikan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Yogyakarta, Jalan Colombo No 1, Karangmalang, Yogyakarta, 55281, Indonesia

*email korespondensi: fika.fauzi@uny.ac.id

Abstrak

Inovasi dalam teknologi pelapis antibakteri sangat dibutuhkan untuk melawan kolonisasi bakteri pada permukaan peralatan fungsional seperti peralatan medis. Pelapis antibakteri tersebut selain memiliki efek antibakteri juga harus bersifat tidak beracun atau biokompatibel. *Polyacrylamide* (PAM) terkenal sebagai polimer yang biokompatibel namun tidak memiliki efek antibakteri dan *graphene oxide* (GO) merupakan salah satu material baru yang memiliki efek antibakteri. Dalam studi ini, komposit PAM/GO telah disintesis dengan pendekatan adsorpsi fisis antara molekul polimer dan lembaran GO melalui metode ultrasonik. Struktur dari komposit ini kemudian dianalisis dengan spektroskopi UV-Vis dan FTIR. Dari data spektroskopi tersebut diperoleh bahwa komposit PAM/GO berhasil disintesis melalui pendekatan interaksi adsorpsi fisis. Sementara itu, uji antibakteri pada bakteri *S. aureus* menunjukkan bahwa PAM/GO memiliki efek antibakteri yang signifikan meskipun dengan komposisi GO yang hanya 1,5% dari komposisi PAM. Hal ini dapat menjadi pembuka untuk memanfaatkan PAM/GO sebagai pelapis antibakteri yang biokompatibel.

Kata kunci: *Graphene oxide* (GO), *Polyacrylamide* (PAM), komposit, adsorpsi fisis, antibakteri

Abstract

Innovations in antibacterial coating technology are urgently needed to combat bacterial colonization on the surface of functional equipment such as medical equipment. Apart from having an antibacterial effect, the antibacterial coating must also be non-toxic or biocompatible. *Polyacrylamide* (PAM) is known as a biocompatible polymer but does not have an antibacterial effect and *graphene oxide* (GO) is a new material that has an antibacterial effect. In this study, PAM/GO composites have been synthesized using the physical adsorption approach between polymer molecules and GO sheets by means of ultrasonic methods. The structure of these composites was analyzed using UV-Vis and FTIR spectroscopy. From those UV-Vis and FTIR data, it was found that the PAM/GO composite was successfully synthesized through the physical adsorption interaction approach. In addition, the antibacterial test on *S. aureus* bacteria showed that PAM/GO had a significant antibacterial effect even though the GO composition was only 1.5% of the PAM composition. This could open the possibility to utilize PAM/GO as a biocompatible antibacterial coating.

Keywords: *Graphene oxide* (GO), *polyacrylamide* (PAM), composite, physical adsorption antibacterial

Pendahuluan

Dewasa ini, riset di bidang pelapis antibakteri berbahan dasar komposit nano sedang gencar dikembangkan untuk menemukan cara yang efektif dan inovatif dalam melawan kolonisasi bakteri pada permukaan. Mikroorganisme yang menempel pada permukaan ini biasanya membentuk *biofilm* yang dapat menahan beberapa jenis antibiotik dan dapat berdampak negatif dan merugikan pada beberapa alat fungsional seperti pipa pada kilang minyak, paket makanan yang steril, lensa kontak dan terlebih lagi pada alat-alat kesehatan [1–3]. Selanjutnya, jika koloni dari

bakteri ini tidak dihilangkan maka dampak buruk dapat terjadi pada manusia yang bersentuhan langsung dengan permukaan dari alat-alat tersebut, sehingga inovasi dalam biomedis yang berfokus pada pengembangan pelapis antibakteri sangat dibutuhkan untuk melawan kolonisasi bakteri ataupun untuk memberikan efek disinfektan pada bakteri yang merugikan. Pelapis antibakteri ini memiliki kelebihan seperti efisiensi aktivitas mematikan bakteri yang tinggi, toksisitas rendah, biaya rendah, ramah lingkungan dan masa pakai yang lama, jika dibandingkan dengan antibiotik konvensional [4–6]. Pengembangan pelapis antibakteri ini secara umum dapat dilakukan

dengan menyintesis material hibrida atau komposit dengan cara mengombinasikan berbagai material yang memiliki efek antibakteri dengan material dengan fungsi pelapis [7,8]. Salah satu contoh material nano komposit yang akhir-akhir ini banyak dikembangkan adalah gabungan antara *graphene oxide* (GO) dan beberapa jenis polimer seperti *poly vinyl alcohol* (PVA) [9,10], kitosan [11,12], *poly lactid acid* (PLA) [13,14], dan *polyacrylamide* (PAM) [15,16].

Material *graphene* termasuk *graphene* murni, *graphene oxide* (GO), dan *reduced graphene oxide* (rGO) memiliki permukaan spesifik yang luas dan kedap terhadap hampir semua jenis molekul sehingga material ini diharapkan menjadi bahan pelapis seperti pelapis anti korosi dan pelapis antibakteri [6,17–19]. Adapun GO adalah salah satu material turunan dari *graphene* yang memiliki gugus fungsional seperti gugus asam karboksil, epoksi, dan gugus hidroksil pada bagian basal dan tepinya [20,21]. GO juga terkenal sebagai material prekursor untuk menghasilkan *graphene* dalam jumlah yang besar dengan cara mereduksi gugus fungsionalnya [21–23]. Material ini dapat disintesis melalui metode Hummers, yaitu mengoksidasi bubuk grafit dan mengelupasnya dengan metode getaran ultrasonik. GO yang dihasilkan memiliki tingkat dispersi yang baik dalam air dan tidak menggumpal kembali [21–23].

Selain itu, meskipun tidak sebagus *graphene* dalam hal konduktivitas, GO masih memiliki sifat yang luar biasa dalam hal luas permukaan spesifik dan kemudahan untuk mengadsorpsi molekul lain untuk membentuk komposit [9–16]. Secara umum ada dua cara untuk menggabungkan GO dengan molekul atau senyawa lain seperti polimer, yaitu cara kimiawi yang melibatkan ikatan kovalensi dan cara fisika yang melibatkan proses adsorpsi [16]. Cara terakhir ini memiliki keunggulan lebih mudah dan aman untuk disintesis daripada yang pertama sehingga lebih menjanjikan untuk produksi massal. Apalagi, GO memiliki luas permukaan spesifik yang besar untuk mengakomodasi proses pembentukan komposit dengan molekul lain seperti polimer.

Dalam hal kemampuan melawan bakteri, GO dianggap memiliki kemampuan yang lebih efektif dibandingkan *graphene* murni ataupun material turunan *graphene* yang lain (*reduced graphene oxide* atau rGO) [4–6]. GO juga dianggap sebagai material antibakteri yang *novel* dan menjanjikan karena memiliki tingkat toksisitas rendah, biokompatibel dan aktivitas antibakteri yang kuat [4–6]. Oleh karena itu, GO sangat tepat untuk dikembangkan menjadi pelapis antibakteri.

Namun, GO sendiri tidak begitu kuat untuk menempel pada permukaan yang akan dilapisi dan biasanya dicampur dengan polimer agar daya rekatnya bertambah [10,12]. Secara umum semua polimer dapat digunakan untuk menambah daya rekat dari GO, namun untuk keperluan antibakteri maka akan lebih bagus jika menggunakan polimer yang biokompatibel. Polimer *polyacrylamide* (PAM) adalah salah satu jenis polimer yang biokompatibel sekaligus *biodegradable* sehingga sangat potensial untuk digabungkan dengan GO untuk pelapis antibakteri [15,24].

Pada penelitian ini, komposit nano dari GO dan polimer *polyacrylamide* (PAM) telah disintesis untuk mendapatkan pelapis antibakteri berbasis GO dan biokompatibel. Penggabungan GO dan PAM dilakukan secara fisika dengan melibatkan proses adsorpsi molekul polimer PAM pada permukaan GO. Secara teknis penggabungan ini dilakukan dengan menggunakan metode ultrasonikasi. Selanjutnya, bahan komposit PAM/GO yang dihasilkan dikarakterisasi dengan spektroskopi UV-Vis dan FTIR untuk mengkonfirmasi keberhasilan pembuatan komposit PAM/GO. Selain itu, uji aktivitas antibakteri dari komposit PAM/GO juga dilakukan terhadap bakteri gram positif *S. Aureus*. Penelitian ini dapat membuka peluang untuk menghasilkan pelapis antibakteri berbahan material baru GO dengan proses sintesis yang efektif dan efisien.

Metode Penelitian

Sintesis Sampel GO

Graphene oxide (GO) yang digunakan dalam penelitian ini disintesis dengan menggunakan metode Hummers seperti yang telah dilaporkan oleh beberapa literatur [21–23]. Langkah pertama adalah mencampurkan 1,0 g serbuk grafit, 0,5 g NaNO_3 dan 23 mL H_2SO_4 (98 wt%) dalam gelas beker. Campuran tersebut kemudian dioksidasi dengan menggunakan 3,0 g KMnO_4 . Penambahan KMnO_4 harus dilakukan dengan perlahan untuk menghindari eksplosi ringan akibat proses oksidasi yang berlebihan. Proses pencampuran ini dilakukan di dalam *ice bath* dan suhu dijaga di bawah 20 °C. Selanjutnya, campuran tersebut kemudian diaduk selama 20 jam dengan menjaga suhu campuran sebesar 40 °C dalam *heat bath*. Kemudian, akuades sebanyak 200 mL ditambahkan ke dalam campuran secara perlahan dan diaduk selama 1 jam sampai larutan berwarna kecokelatan. Untuk membuang sisa KMnO_4 dalam campuran digunakan H_2O_2 (30%) sebanyak 5 mL

untuk mengikat sisa KMnO_4 . Setelah campuran berubah warna menjadi kuning keemasan sebagai tanda H_2O_2 sudah mengikat sisa-sisa KMnO_4 , campuran diendapkan dengan menggunakan *centrifuge* dan dibilas sampai pH-nya mendekati netral. Kemudian endapan dikeringkan dan diperoleh serbuk GO. Untuk mendapatkan larutan dispersi GO, serbuk GO dicampurkan dengan akuades dengan perbandingan 1 mg: 3 mL dan diultrasonikasi dengan gelombang ultrasonik dengan daya 130 W selama 30 menit.

Sintesis Sampel PAM/GO

Proses sintesis komposit PAM/GO dalam penelitian ini dimulai dengan mencampurkan 15 mg serbuk GO dan 1,0 g serbuk PAM ke dalam akuades sebanyak 100 mL. Campuran tersebut kemudian dimasukkan ke dalam gelas beker yang sudah ditempatkan pada alat ultrasonikasi. Selanjutnya, campuran diultrasonikasi selama 3 jam dan diaduk selama 1 jam pada suhu ruang.

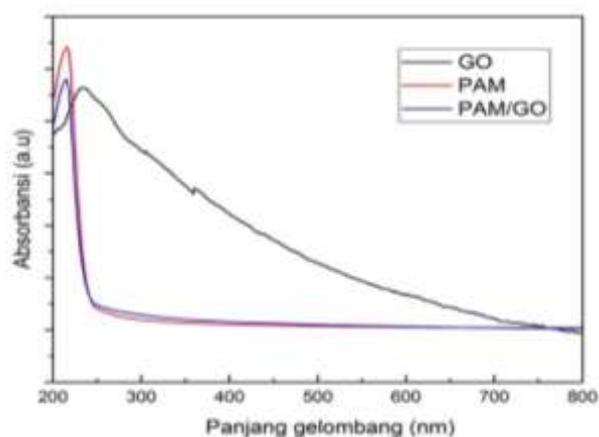
Karakterisasi dan Uji Antibakteri

Sampel GO dan komposit PAM/GO selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi UV-Vis yang dilakukan dengan alat UV-Vis spektrometer Shimadzu UV-2450. Hal ini untuk melihat keberhasilan sintesis dan absorbansi dari sampel GO dan juga dari komposit PAM/GO. Dalam pengukuran ini, semua sampel dibuat dalam bentuk suspensi terdispersi. Karakterisasi yang kedua adalah karakterisasi FTIR menggunakan alat FTIR Thermo Nicolet Avatar 360. Hasil spektrum FTIR dari GO dan komposit PAM/GO dianalisis melalui penentuan gugus fungsional yang direpresentasikan oleh bentuk spektrum FTIR masing-masing.

Pengukuran aktivitas antibakteri dari sampel GO dan komposit PAM/GO dilakukan dengan metode difusi agar [21]. Dalam metode ini, aktivitas antibakteri diukur dengan cara mengukur diameter zona hambat sampel terhadap bakteri uji. Semakin lebar diameter zona hambat, maka sampel memiliki aktivitas antibakteri yang tinggi. Langkah pertama adalah menyiapkan media tanam bagi bakteri pada cawan. Kedua sampel GO dan PAM/GO disiapkan sebanyak 2 mL. Kemudian kertas *blank disk* berdiameter 5 mm direndam ke dalam sampel GO dan PAM/GO selama 15 menit. Selanjutnya *disk* yang sudah dilapisi GO dan PAM/GO diletakkan pada cawan berisi bakteri *S. aureus* dan diinkubasi selama 18 jam. Zona hambat kemudian diukur setelah inkubasi.

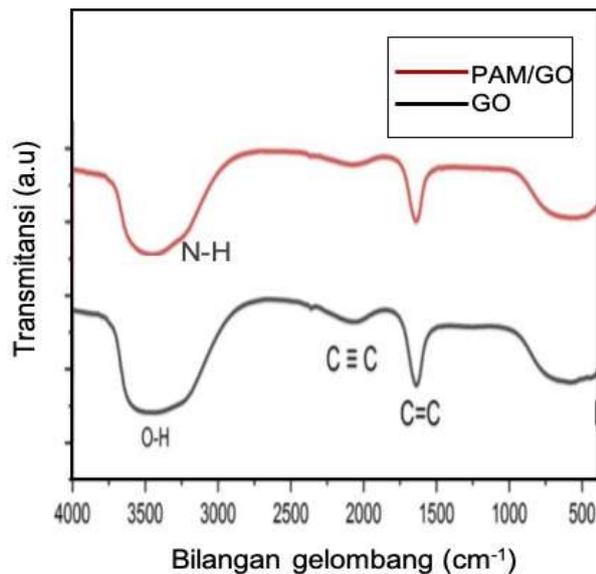
Hasil dan Pembahasan

Pengukuran spektrum UV-Vis dan FTIR digunakan untuk membuktikan keberhasilan proses sintesis dari komposit PAM/GO. Hasil karakterisasi UV-Vis GO yang disintesis dengan metode Hummers dapat dilihat pada Gambar 1. Pada sampel GO, ada puncak serapan pada panjang gelombang 233 nm dan bahu serapan pada panjang gelombang 300 nm. Dua serapan ini merupakan serapan karakteristik dari bahan GO yang menunjukkan adanya transisi elektron pada GO, untuk puncak 233 nm transisi dari tingkat energi orbital $\pi \rightarrow \pi^*$ dan bahu serapan pada 300 nm menunjukkan adanya transisi elektron dari orbital $n \rightarrow \pi^*$ [21,23]. Lebih jauh lagi, transisi elektron dari orbital $n \rightarrow \pi^*$ menunjukkan struktur sp^3 dari GO yang secara tidak langsung berhubungan dengan gugus-gugus oksigen fungsional pada basal dan tepian lembaran GO.



Gambar 1. Spektrum UV-Vis yang diambil dari sample GO (hitam), PAM (merah), dan PAM/GO (biru). Puncak karakteristik GO tertutup oleh PAM pada spektrum PAM/GO.

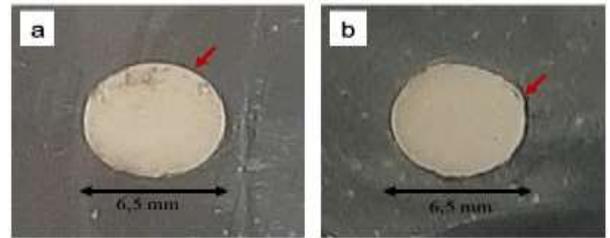
Gambar 1 menunjukkan spektrum dari bahan PAM dan komposit PAM/GO. Pada spektrum PAM, terdapat puncak serapan yang tinggi pada panjang gelombang 215 nm. Puncak absorbansi ini adalah puncak karakteristik dari polimer PAM yang juga bersesuaian dengan hasil UV Vis dari referensi [15]. Pada komposit PAM/GO ternyata puncak absorbansi berada pada panjang gelombang 215 nm juga seperti yang ada pada spektrum PAM. Hal ini menunjukkan bahwa proses pencampuran GO dan PAM berhasil. Lebih lanjut lagi, GO terdispersi sempurna bersama PAM dalam air. Karena jumlah GO sedikit, maka puncak karakteristik dari GO tertutup oleh puncak karakteristik PAM. Hal ini akan diperkuat pada data FTIR dari komposit PAM/GO.



Gambar 2. Spektrum FTIR yang diambil dari sample GO (hitam), PAM (merah), dan PAM/GO (merah).

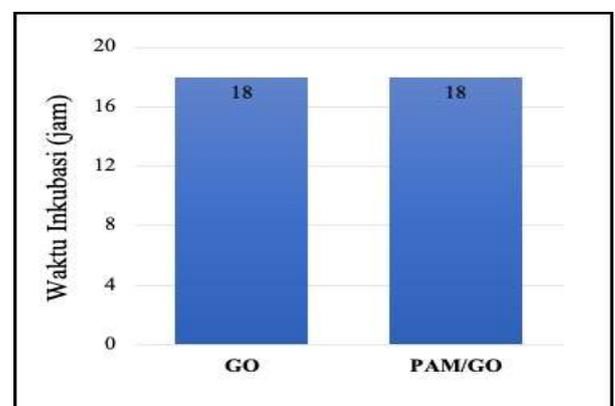
Hasil pengukuran spektrum FTIR dari sampel GO dan PAM/GO ditunjukkan oleh Gambar 2. Pada sampel GO, serapan pada bilangan gelombang 576 cm^{-1} berhubungan dengan adanya vibrasi gugus C-O-C sedangkan serapan pada bilangan gelombang $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi gugus -OH yang membuat GO bersifat hidrofilik dalam air. Terlebih lagi adanya serapan pada bilangan gelombang 1630 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ikatan rangkap C=C yang secara langsung berhubungan dengan struktur sp^2 dari GO. Hasil ini bersesuaian dengan hasil dari referensi [15,23,25]. Hal tersebut menunjukkan bahwa proses sintesis GO berhasil. Selanjutnya pada komposit PAM/GO, serapannya tampak mirip dengan serapan yang ada pada GO, namun ada sedikit perbedaan dalam intensitas di bilangan gelombang 1630 cm^{-1} dan adanya bahu di sekitar 3160 cm^{-1} .

Turunnya intensitas tersebut dimungkinkan karena berkurangnya ikatan C=C dari GO karena interaksi dengan PAM sedangkan bahu serapan pada 3160 cm^{-1} berkaitan dengan adanya vibrasi dari gugus -NH dari polimer PAM [15,25]. Jika spektrum UV-Vis karakteristik GO seperti terpendam dalam spektrum PAM, sebaliknya pada spektrum FTIR, karakteristik PAM seolah terpendam dalam spektrum GO. Hal ini menunjukkan dari uji karakteristik yang saling melengkapi ini, proses sintesis PAM/GO dengan metode ultrasonikasi berhasil dilakukan. Terlebih lagi karena proses ini bersifat fisis, maka molekul PAM dimungkinkan teradsorpsi di permukaan GO untuk membentuk komposit PAM/GO.



Gambar 3. Cakram *blank disk* yang sudah dilapisi (a) sampel GO dan (b) sampel PAM/GO. Keduanya menunjukkan zona hambat bakteri yang ditandai dengan daerah bening di sekitarnya dengan diameter zona hambat sebesar 6,5 mm.

Sampel GO dan PAM/GO kemudian digunakan untuk melawan bakteri *S. aureus*. Mahdavi dkk. (2016) melaporkan hasil studinya bahwa untuk material PAM sendiri tidak memiliki efek antibakteri terhadap beberapa bakteri termasuk di antaranya bakteri *S. aureus* [15]. Oleh karena itu, bahan PAM tidak digunakan dalam uji antibakteri pada penelitian ini. Gambar 3 menunjukkan foto zona hambat dari sampel GO dan PAM/GO diindikasikan oleh panah berwarna merah. Diameter zona hambat GO dan PAM/GO kurang lebih 6,5 mm setelah masa inkubasi selama 18 jam (lihat Gambar 4). Hal ini menunjukkan GO dan PAM/GO mempunyai efek antibakteri terhadap *S. aureus*. Beberapa literatur mengatakan GO memiliki efek antibakteri yang bagus, namun tidak untuk PAM. Bahkan PAM tidak memiliki efek antibakteri meskipun polimer ini termasuk dalam kategori polimer yang *non-toxic* atau biokompatibel [15]. Dalam studi ini, dapat dilihat penambahan GO pada PAM dapat memunculkan sifat antibakteri meskipun dengan penambahan yang sedikit 15 mg dalam 1,0 g PAM atau hanya 1,5 % saja. Hal menarik lainnya, penambahan GO pada PAM ini tidak melalui proses ikatan kovalensi melainkan hanya proses adsorpsi fisis yang relatif mudah dan murah untuk dilakukan.



Gambar 4. Waktu inkubasi sampel GO dan PAM/GO dalam media agar

Mekanisme antibakteri dari komposit PAM/GO dapat dianalogikan dengan mekanisme yang terjadi pada sampel GO mengingat hanya GO yang memberikan efek antibakteri pada komposit ini. Dikarenakan interaksi antara GO dan PAM adalah interaksi fisis maka sifat GO dalam menghambat atau melawan bakteri dapat disamakan dengan sifat GO murni. GO menghambat laju pertumbuhan koloni bakteri melalui tiga tahapan. Pertama, koloni dari bakteri menempel pada permukaan GO. Kemudian GO yang memiliki pinggirannya yang tajam dapat merobek sel bakteri dan akhirnya bagian dalam dari sel bakteri rusak dan mati [26]. Kerusakan pada sel bakteri biasanya dikarenakan teroksidasi oleh bagian GO yang masuk pada membran sel bakteri tersebut. Efek mematikan GO terhadap sel bakteri inilah yang bertanggung jawab atas sifat antibakteri baik pada GO ataupun PAM/GO.

Kesimpulan

Dalam studi ini, komposit PAM/GO telah disintesis dengan pendekatan adsorpsi fisis antara molekul polimer dan lembaran GO melalui metode ultrasonik. Keberhasilan pembuatan komposit PAM/GO ini dapat dibuktikan oleh data UV-Vis dan FTIR yang menunjukkan adanya kombinasi antara polimer PAM dan GO. Dari uji antibakteri diperoleh bahwa PAM/GO memiliki aktivitas antibakteri yang mirip dengan GO dengan diameter zona hambat sebesar 6,5 mm selama masa inkubasi 18 jam.

Ada beberapa hal menarik yang diperoleh dari studi ini. 1) Metode ultrasonik dapat digunakan untuk menyintesis komposit GO-polimer dalam hal ini PAM/GO melalui interaksi adsorpsi fisis antara molekul polimer dan lembaran GO secara efektif dan efisien. 2) Polimer PAM yang awalnya tidak memiliki efek antibakteri dapat menghambat bakteri jika dikombinasikan dengan GO meskipun dengan jumlah komposisi GO yang sangat sedikit, hanya 1,5% saja. 3) Karena PAM diketahui sebagai material yang biokompatibel maka komposit PAM/GO ini diharapkan dapat menjadi bahan yang praktis sebagai pelapis antibakteri pada berbagai peralatan terutama peralatan medis. Untuk selanjutnya perlu dilakukan studi lebih lanjut untuk mengetahui berapa batas minimal penambahan GO pada PAM dan berapa jumlah GO yang optimal untuk menghasilkan komposit PAM/GO dengan sifat antibakteri yang paling optimal.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Fakultas MIPA UNY atas pendanaan riset melalui skema pendanaan *Research Group* dengan nomor: B/189/UN34.13/PM.01.01/2020.

Daftar Pustaka

- [1] Chen, J. Y., Xie, P., & Zhang, Z. P. (2019). Reduced graphene oxide/polyacrylamide composite hydrogel scaffold as biocompatible anode for microbial fuel cell. *Chemical Engineering Journal*, 361(1), 615-624.
- [2] Karelse, A., Van Tongel, A., Van Isacker, T., Berghs, B., & De Wilde, L. (2016). Parameters influencing glenoid loosening. *Expert Review of Medical Devices*, 13(8), 773-784.
- [3] Variola, F., Brunski, J. B., Orsini, G., de Oliveira, P. T., Wazen, R., & Nanci, A. (2011). Nanoscale surface modifications of medically relevant metals: State-of-the art and perspectives. *Nanoscale*, 3(2), 335-353.
- [4] Huhndy, A. J., & Kwon, J. (2011). Nano antibiotics: A new paradigm for treating infectious diseases using nano materials in the antibiotic's resistant era. *Journal of Controlled Release*, 156(1), 128-145.
- [5] Musil, J. (2017). Flexible antibacterial coatings. *Molecules*, 22(5), 813-819.
- [6] Díez-Pascual, A. M. (2020). Antibacterial Action of Nanoparticle Loaded nanocomposites based on graphene and its derivatives: A mini-review. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(10), 3563-35678.
- [7] Dann, S. G., Selvaraj, A., & Thomas, G. (2007). mTOR Complex1-S6K1 signaling: at the crossroads of obesity, diabetes and cancer. *Trends in Molecular Medicine*, 13(6), 252-259.
- [8] Laxminarayan, R., Duse, A., Wattal, C., Zaidi, A. K., Wertheim, H. F., Sumpradit, N., & Cars, O. (2013). Antibiotic resistance the need for global solutions. *The Lancet Infectious Diseases*, 13(12), 1057-1098.
- [9] Sedghi, R., Shaabani, A., Mohammadi, Z., Samadi, F. Y., & Isaei, E. (2017). Biocompatible electrospinning chitosan nanofibers: a novel delivery system with superior local cancer therapy. *Carbohydrate Polymers*, 159(1), 1-10.
- [10] Pan, N., Li, Z., Ren, X., & Huang, T. S. (2019). Antibacterial films with enhanced

- physical properties based on poly (vinyl alcohol) and halogen aminated-graphene oxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(44), 48176-480.
- [11] Zong, P., Wang, S., Zhao, Y., Wang, H., Pan, H., & He, C. (2013). Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U (VI) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 220(1), 45-52.
- [12] Wrońska, N., Anouar, A., El Achaby, M., Zawadzka, K., Kędzierska, M., Miłowska, K., & Lisowska, K. (2020). Chitosan-functionalized graphene nanocomposite films: interfacial interplay and biological activity. *Materials*, 13(4), 998-1004.
- [13] Liu, R., Liang, S., Tang, X. Z., Yan, D., Li, X., & Yu, Z. Z. (2012). Tough and highly stretchable graphene oxide/polyacrylamide nanocomposite hydrogels. *Journal of Materials Chemistry*, 22(28), 14160-14167.
- [14] Sun, Y., Zhang, K., Deng, R., Ren, X., Wu, C., & Li, J. (2018). Tunable stiffness of graphene oxide/polyacrylamide composite scaffolds regulates cytoskeleton assembly. *Chemical Science*, 9(31), 6516-6522.
- [15] Mahdavi, H., Rahmani, O., & Shahverdi, A. R. (2017). Polyacrylamide/reduced graphene oxide-Ag nanocomposite as highly efficient antibacterial transparent film. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 14(1), 37-46.
- [16] Cong, H. P., Wang, P., & Yu, S. H. (2014). Highly elastic and superstretchable graphene oxide/polyacrylamide hydrogels. *Small*, 10(3), 448-453.
- [17] Tsetseris, L., & Pantelides, S. T. (2014). Graphene: An impermeable or selectively permeable membrane for atomic species?. *Carbon*, 67(1), 58-63.
- [18] Nine, M. J., Cole, M. A., Tran, D. N., & Losic, D. (2015). Graphene: a multipurpose material for protective coatings. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(24), 12580-12602.
- [19] Fauzi, F., Suhendar, H., Kusumaatmaja, A., Nugroho, F., Triyana, K., Nugroho, A. A., & Santoso, I. (2018). A simple method to examine room-temperature corrosion of graphene-coated copper foil after stored for 2.5 years. *Materials Research Express*, 5(10), 105016.
- [20] Gao, W. (2015). The chemistry of graphene oxide. *Graphene Oxide*, 6(1), 61-95.
- [21] Saleem, H., Haneef, M., & Abbasi, H. Y. (2018). Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 204(1), 1-7.
- [22] Voiry, D., Yang, J., Kupferberg, J., Fullon, R., Lee, C., Jeong, H. Y., & Chhowalla, M. (2016). High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide. *Science*, 353(6306), 1413-1416.
- [23] Jahandideh, H., Ganjeh-Anzabi, P., Bryant, S. L., & Trifkovic, M. (2018). The significance of graphene oxide-polyacrylamide interactions on the stability and microstructure of oil-in-water emulsions. *Langmuir*, 34(43), 12870-12881.
- [24] Kadajji, V. G., & Betageri, G. V. (2011). Water soluble polymers for pharmaceutical applications. *Polymers*, 3(4), 1972-2009.
- [25] Evingür, G. A., & Pekcan, Ö. (2018). Mechanical properties of graphene oxide-polyacrylamide composites before and after swelling in water. *Polymer Bulletin*, 75(4), 1431-1439.
- [26] Liu, S., Zeng, T. H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., & Chen, Y. (2011). Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress. *ACS Nano*, 5(9), 6971-6980.

OPTIMASI WAKTU DAN SUHU HIDROTERMAL PADA SINTESIS NANOTABUNG TiO₂ TERDOPING NITROGEN UNTUK APLIKASI FOTOKATALIS

OPTIMIZATION OF TIME AND TEMPERATURE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NITROGEN DOPED TiO₂ NANOTUBE FOR PHOTOCATALYST APPLICATION

Laila Khoiriyah Lukman, Cahyorini Kusumawardani*

Program Studi Kimia, Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta

*email korespondensi: cahyorini.k@uny.ac.id

Abstrak

Nanotabung nitrogen-doped TiO₂ (N-TiO₂) disintesis dengan metode hidrotermal dari titanium tetra isopropoksida (TTIP) sebagai precursor Ti, etilendiamin sebagai sumber nitrogen dan etanol sebagai pelarut. Pengaruh parameter sintesis dipelajari dengan melakukan variasi suhu (110, 130, dan 150°C) dan waktu hidrotermal (24, 48, dan 72 jam). Material hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD dan spektroskopi UV-Vis DRS. Aktivitas fotokatalitik material nanotabung N-TiO₂ diuji dalam reaksi degradasi metilen biru dilakukan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kenaikan suhu hidrotermal dan lama waktu hidrotermal menyebabkan ukuran kristal semakin besar, dan E_g menurun. Uji fotokatalis material hasil sintesis menunjukkan hasil terbaik pada sampel hasil sintesis pada temperatur 130°C selama 48 jam yang memiliki karakteristik struktur lebih kristalin, energi celah pita yang relatif rendah, dan mampu mendegradasi metilen biru sebesar 74,94% di bawah sinar UV.

Kata Kunci: nanotabung N-TiO₂, suhu hidrotermal, waktu hidrotermal, struktur kristal, aktivitas fotokatalis.

Abstract

Nitrogen-doped TiO₂ (N-TiO₂) nanotubes were synthesized by hydrothermal method from titanium tetra isopropoxide (TTIP) as titanium precursor, ethylenediamine as a nitrogen source and ethanol as a solvent. The effect of the synthesis parameters was studied by varying temperature (110, 130, and 150 °C) and hydrothermal time (24, 48, and 72 hours). The synthesized material was characterized using XRD and UV-Vis DRS spectroscopy. The photocatalytic activity of the N-TiO₂ nanotube material was tested in the methylene blue degradation reaction carried out. The results showed that the increase in hydrothermal temperature and hydrothermal length caused the crystal size to get bigger, and E_g decreased. The photocatalyst test of the synthesized material showed the best results on the synthesized sample at a temperature of 130 °C for 48 hours which had more crystalline structural characteristics, relatively low bandgap energy, and was able to degrade methylene blue by 74.94% under UV light.

Keywords: N-TiO₂ nanotubes, hydrothermal temperature, hydrothermal time, crystal structure, photocatalyst activity

Pendahuluan

Fotokatalisis berbasis material semikonduktor telah menarik banyak perhatian karena prosesnya yang hemat energi dan ramah lingkungan serta banyak diaplikasikan untuk mendegradasi polutan seperti metil orange, dan metil biru yang bersifat toksik dan karsinogenik [12]. Material semikonduktor yang sering digunakan sebagai bahan fotokatalis antara lain TiO₂, ZnO, CdS, dan Ag₃PO₄ [3]. Sebelumnya Projosantoso (2019) pernah merekayasa fotodegradasi metilen biru dibawah sinar UV dan sinar tampak menggunakan katalis [(Ni-Cu)_x@SiO₂] didukung silica. TiO₂ merupakan salah satu material semikonduktor yang telah digunakan secara luas sebagai

fotokatalis karena memiliki efisiensi dan stabilitas tinggi, mudah dipreparasi, bersifat non toksik, fotoaktivitas tinggi, dan mudah diaplikasikan di berbagai bidang [6].

Secara natural, TiO₂ memiliki tiga fase struktur kristal yaitu *anatase*, *rutile* dan *brookite* [13]. Struktur *anatase* merupakan struktur kristal yang menunjukkan aktivitas fotokatalitik fase kristal lebih tinggi dibanding fase kristal lainnya. TiO₂ fase *anatase* memiliki energi celah pita (*band gap*) sebesar 3,2 eV yang berarti hanya aktif di daerah UV dan hanya dapat memanfaatkan sekitar 3-5% dari total radiasi matahari yang sampai ke permukaan bumi. Jadi, untuk meningkatkan efisiensi TiO₂ dalam pemanfaatan energi matahari perlu dilakukan usaha meningkatkan respon

terhadap cahaya tampak. TTIP merupakan prekursor yang banyak digunakan peneliti karena sifatnya lebih tahan pembentukan TiO_2 lebih cepat dibandingkan TiCl_4 [5].

Doping permukaan TiO_2 dengan penambahan non logam merupakan solusi bagi keterbatasan semikonduktor untuk memperluas respon optik dan meningkatkan aktivitas fotokatalisis TiO_2 . Beberapa jenis dopan diberbagai studi seperti N, I, C, dan S [12]. Nitrogen termasuk dopan yang cukup efektif karena ukuran atomnya yang mirip dengan oksigen, memiliki energi ionisasi kecil, dan stabilitas yang baik. Asahi dalam Kusumawardani [4] menyatakan bahwa N- TiO_2 menunjukkan peningkatan perilaku fotokatalitik dibandingkan dengan TiO_2 tanpa pendopingan di bawah iradiasi cahaya tampak.

Beberapa struktur nano TiO_2 yang telah banyak dikembangkan di berbagai bidang misalnya di bidang energi, antara lain nanotabung, nanopartikel, dan nanofiber [2]. Nanotabung merupakan salah satu struktur nano yang dapat menghasilkan rasio luas permukaan yang tinggi, dan dapat menyerap cahaya yang lebih banyak [7]. Berbagai metode untuk mensintesis nanotabung TiO_2 seperti sol-gel, hidrolisis, hidrotermal, dan anodisasi [13]. Metode hidrotermal merupakan metode dengan keuntungan seperti persiapan sederhana, murah, dan aman untuk mensintesis nanotabung dengan kemurnian tinggi [3].

Karakter TiO_2 yang disintesis dengan metode hidrotermal sangat dipengaruhi oleh kondisi hidrotermal (suhu, konsentrasi dan durasi hidrotermal dalam proses persiapan sampel) [6]. Wu *et al.* (2010) menyatakan bahwa penyerapan fotokatalis N- TiO_2 mengalami peningkatan respon di daerah cahaya tampak seiring meningkatnya suhu hidrotermal dan menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang semakin tinggi. Berdasarkan uraian di atas, maka dilakukan penelitian sintesis nanotabung N- TiO_2 menggunakan metode hidrotermal dengan prekursor TTIP sebagai sumber Ti, dan etilendiamin sebagai sumber nitrogen dan pencetak pori. Dalam penelitian ini dilakukan variasi suhu dan waktu hidrotermal untuk mendapatkan kestabilan struktur kristal, meningkatkan respon di daerah sinar tampak, dan meningkatkan aktivitas fotokatalitik N- TiO_2 .

Analisis hasil sintesis untuk menentukan struktur kristal, ukuran partikel, dan parameter kisi dengan XRD (*X-Ray Diffraction*), menentukan energi celah pita dengan *Spectrofotometri UV-Vis Reflectance (DRS)*, dan aktivitas fotokatalitik dilakukan dengan uji degradasi metilen biru yang dikarakterisasi menggunakan spectronik UV.

Metode Penelitian

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan adalah TTIP ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$), etilendiamin ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$), etanol, asam asetat glasial, air deionisasi, NaOH, dan HCl.

Prosedur Kerja

Sintesis TiO_2 terdoping nitrogen

Sintesis dilakukan dengan preparasi material sintesis N- TiO_2 , melarutkan 6,7 ml etilendiamin dalam 80 ml etanol dan diaduk selama 60 menit. Kemudian, ditambahkan 3 ml TTIP. Campuran direfluks 4 jam pada temperatur 70°C sambil diduk. Lalu, didiamkan hingga suhu kamar, dan keasaman larutan diatur dengan menambahkan asam asetat glasial bertetes-tetes hingga pH 5-6. Kemudian dilakukan proses hidrolisis. Setelah proses hidrolisis, campuran didiamkan selama 48 jam. Kemudian, disentrifus untuk mendapatkan endapan yang akan dioven pada temperatur 110°C selama 4 jam. Padatan yang diperoleh dikalsinasi pada temperatur 450°C selama 4 jam, untuk menghasilkan serbuk N- TiO_2 .

Sintesis nanotabung N- TiO_2 melalui metode hidrotermal

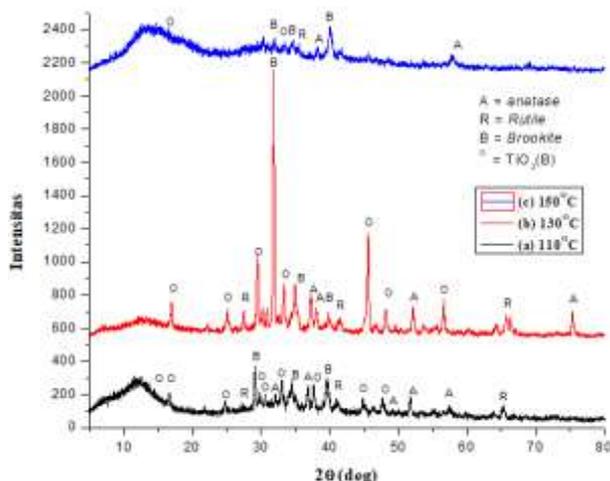
Proses hidrotermal dilakukan dengan melarutkan serbuk N- TiO_2 dalam NaOH 6M sambil diaduk selama 2 jam. Kemudian, dimasukkan ke dalam teflon *chamber* untuk proses autoclave pada temperatur 110°C selama 48 jam. Setelah hidrotermal, endapan yang diperoleh dicuci dengan HCl 0,5 M selama 4 jam sambil diaduk. Endapan yang telah dihasilkan dioven pada temperatur 90°C selama 4 jam, dilanjutkan kalsinasi pada temperatur 500°C selama 4 jam untuk mendapatkan nanotabung N- TiO_2 . Prosedur tersebut diulang kembali pada suhu hidrotermal 130°C , 150°C , variasi waktu hidrotermal 24 jam dan 72 jam. Nanotabung N- TiO_2 yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan XRD, UV-VIS DRS, dan fotodegradasi metilen biru.

Hasil an Pembahasan

Analisis Karakterisasi N- TiO_2

Nanotabung N- TiO_2 hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan alat XRD dengan sumber radiasi $\text{Cu K}\alpha$ (1.54060 \AA) pada rentang 2θ sekitar 5° - 80° . Pola difraktogram material N- TiO_2 yang disintesis melalui variasi suhu hidrotermal disajikan pada Gambar 1. Gambar 1 terlihat adanya perubahan intensitas hasil sintesis

material TiO_2 terdoping nitrogen pada suhu hidrotermal yang terlihat cukup jelas. Metode hidrotermal pembentukan nanotabung melalui temperatur 110°C hingga 150°C menggunakan TiO_2 sebagai material, menghasilkan fasa *anatase*, *rutile*, dan *brookite* [1,6,14]. Terdapat salah satu polimorf TiO_2 yaitu $\text{TiO}_2(\text{B})$ [4].



Gambar 1. Pola difraktogram XRD dari sintesis material N- TiO_2 pada suhu hidrotermal (a) 110°C (b) 130°C (c) 150°C

Gambar 1 menunjukkan bahwa material hasil sintesis N- TiO_2 pada variasi suhu hidrotermal diasumsikan memiliki struktur nanotabung dengan ditandai munculnya puncak dibawah 20° sekitar pada $2\theta = 11^\circ$ namun kemungkinan mengalami ketidakstabilan yang berakibat puncak bergeser dikarenakan puncak belum terlalu jelas terlihat [6,9,12]. Perubahan intensitas pada puncak difraktogram hasil sintesis variasi suhu hidrotermal mempengaruhi struktur kristalografi dan morfologi serta sifat fisika-kimia [6,8]. Berdasarkan data yang diperoleh, ukuran kristal setiap fase dihitung berdasarkan nilai FWHM dengan menggunakan persamaan Debye-Scherrer. Hasil yang didapat merupakan rata-rata ukuran kristal nanotabung N- TiO_2 setiap fase nya disajikan pada Tabel 1.

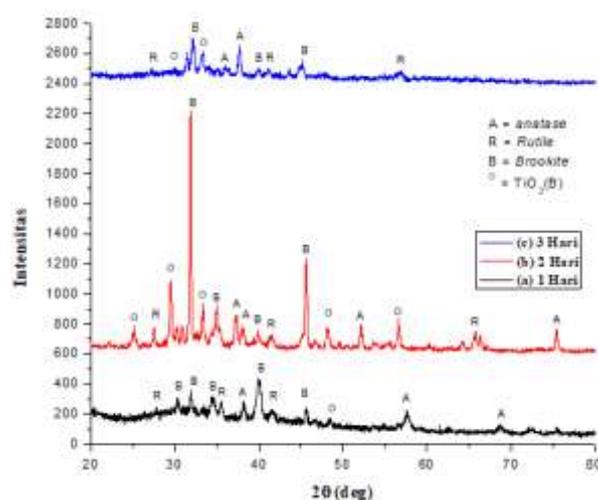
Tabel 1. Hasil rata-rata ukuran kristal nanotabung N- TiO_2 suhu hidrotermal

Sampel(nm)	110°C	130°C	150°C
Anatas	9,188	11,327	14,864
Rutil	18,887	29,545	32,961
Brookit	23,568	32,253	35,282
$\text{TiO}_2(\text{B})$	12,657	15,864	21,936

Hasil rata-rata ukuran kristal nanotabung N- TiO_2 cenderung meningkat yang dipengaruhi oleh kenaikan suhu. Secara umum, kristalinitas

nanotabung meningkat seiring kenaikan suhu hidrotermal dan suhu optimal berada pada kisaran temperatur 100°C hingga 200°C [6]. Penentuan parameter kisi diperoleh dari hasil refinement melalui program *U-Fit*. Nilai parameter kisi acuan untuk fase anatas dengan *space group* $I4_1/amd$, rutil dengan *space group* $P4_2/mnm$, brookit dengan *space group* $Pbca$ [10] dan $\text{TiO}_2(\text{B})$ dengan *space group* $C2/m$ [11]. Perubahan parameter kisi berdasarkan hasil data menunjukkan bahwa hasil yang diperoleh tidak jauh dari standar acuan.

Analisis selanjutnya, material N- TiO_2 yang digunakan untuk variasi waktu hidrotermal divariasikan waktu hidrotermal pada temperatur 130°C . Pola difraktogram material N- TiO_2 yang disintesis melalui variasi waktu hidrotermal yang telah disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pola difraktogram XRD hasil sintesis material N- TiO_2 Waktu Hidrotermal (a) 24 jam (b) 48 jam (c) 72 jam

Berdasarkan difraktogram diatas, muncul beberapa puncak-puncak fase TiO_2 yakni fase *anatase*, *rutile*, *brookite*, dan $\text{TiO}_2(\text{B})$. Puncak-puncak dari difraktogram variasi waktu hidrotermal menunjukkan terjadinya peningkatan intensitas dari difraktogram variasi lama waktu hidrotermal 24 jam ke 48 jam, namun pada 72 jam intensitas menurun. Dong *et al* menyatakan bahwa pada temperatur 130°C dengan waktu hidrotermal 12 jam menghasilkan lembaran nano dan beberapa nanotabung, pada 24 jam diperoleh lebih banyak nanotabung dan beberapa lembaran nano [12]. Kemudian, setelah 36 jam diperoleh hasil yang hampir semua produk berbentuk nanotabung. Berikut hasil rata-rata ukuran kristal nanotabung N- TiO_2 disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil rata-rata ukuran kristal nanotabung N-TiO₂ waktu hidrotermal

Sampel (nm)	24 jam	48 jam	72 jam
Anatas	10.929	12.508	15.437
Rutil	23.096	29.545	33.414
Brookit	28.735	32.869	35.226
TiO ₂ (B)	15,382	17,684	22,427

Berdasarkan Tabel 2 terlihat bahwa variasi waktu hidrotermal mempengaruhi besar ukuran kristal pada material, semakin lama waktu hidrotermal menyebabkan ukuran kristal semakin besar. Perubahan parameter kisi terjadi sama seperti variasi sebelumnya, menunjukkan bahwa seiring kenaikan waktu hidrotermal terhadap senyawa N-TiO₂. Besarnya parameter kisi masih mendekati parameter acuan dan perubahan tidak signifikan terlihat jauh berbeda.

Analisis Struktur Elektronik

Hasil sintesis TiO₂ terdoping nitrogen dikarakterisasi menggunakan *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy* dengan panjang gelombang 200-800 nm. Data tersebut digunakan untuk menghitung besarnya energi celah pita (*band gap*). Besar energi celah pita dihitung dengan menghubungkan grafik hubungan antara $h\nu$ (eV) vs $(F(R'_{\infty})/h\nu)^{1/2}$. Berdasarkan grafik Gambar 3 dan 4 Energi Celah Pita N-TiO₂ variasi waktu hidrotermal 110°C, 130°C, dan 150°C didapatkan energi celah pita masing-masing perlakuan yang disajikan seperti Tabel 3. Berdasarkan grafik energi celah pita N-TiO₂ variasi waktu hidrotermal didapatkan energi celah pita yang disajikan seperti Tabel 4. Tabel 3 dan Tabel 4 menunjukkan bahwa suhu dan waktu hidrotermal berpengaruh terhadap besar energi celah pita, menyebabkan energi celah pita semakin menurun atau menyempit.

Tabel 3. Nilai energi celah pita variasi suhu hidrotermal

Suhu Hidrotermal	E _g (eV)
110°C	3,5
130°C	3,2
150°C	2,6

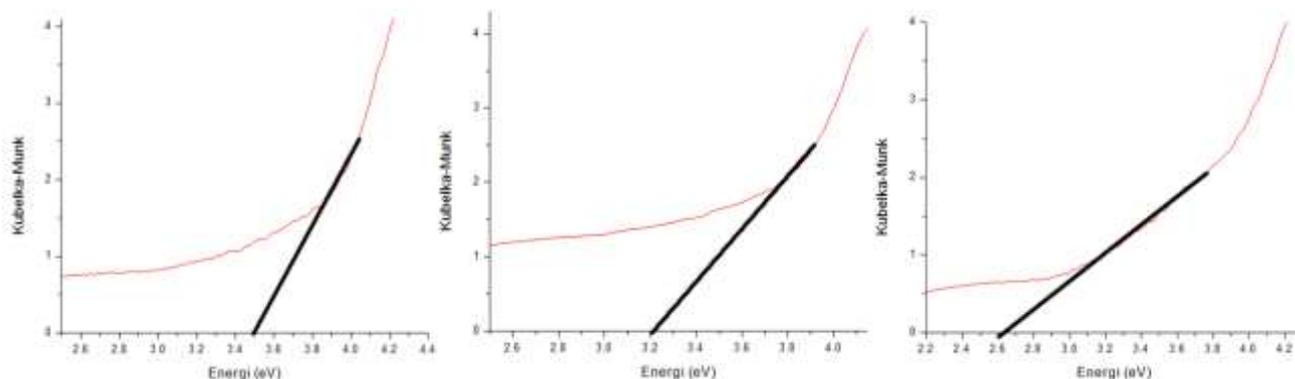
Tabel 4. Nilai energi celah pita variasi waktu hidrotermal

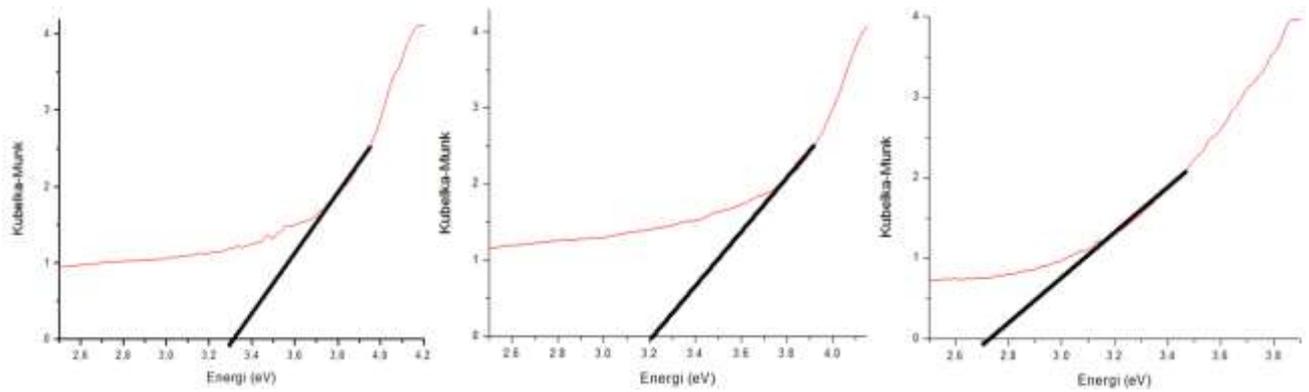
Waktu Hidrotermal	E _g (eV)
24 jam	3,3
48 jam	3,2
72 jam	2,7

Celah pita yang lebih sempit pada material nanotabung N-TiO₂ akan membantu terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi dalam semikonduktor yang terdoping, sehingga mampu meningkatkan respon di daerah sinar tampak dan aktivitas fotokatalitik.

Uji Aktivitas Fotodegradasi Metilen Biru

Fotodegradasi dilakukan dengan bantuan sinar tampak pada panjang gelombang 633,5 nm. Data absorbansi dibuat grafik larutan kurva standar metilen biru dengan cara menghubungkan nilai absorbansi dengan konsentrasi setiap masing-masing konsentrasi metilen biru yang telah ditentukan. Persamaan regresi linier dari kurva yang diperoleh yaitu $y = 0,0747x - 0,0702$. Persamaan yang didapatkan digunakan untuk mencari nilai konsentrasi larutan metilen biru yang terdegradasi dari masing-masing perlakuan tiap waktunya.

**Gambar 3.** Energi Celah Pita N-TiO₂ Variasi Suhu Hidrotermal



Gambar 4. Energi Celah Pita N-TiO₂ Variasi Suhu Hidrotermal

Penentuan Laju Reaksi

Penentuan orde reaksi dilakukan dengan membuat grafik kurva kinetika reaksi degradasi variasi suhu dan waktu hidrotermal dalam kondisi penyinaran dan kondisi tanpa penyinaran orde ke nol, satu dan dua. Berdasarkan kurva yang diperoleh terlihat bahwa hampir semua variasi perlakuan cenderung mengikuti reaksi orde ke dua dengan nilai R^2 yang lebih besar dibandingkan nilai R^2 orde ke nol dan ke satu yang disajikan pada Tabel 5. Berdasarkan Tabel 5, konstanta laju

reaksi pada kondisi penyinaran memiliki nilai R^2 yang lebih besar dibandingkan pada kondisi tanpa penyinaran. Nilai $k_{\text{sebenarnya}}$ untuk variasi suhu dan waktu hidrotermal telah disajikan pada Tabel 6. Berdasarkan tabel tersebut nilai harga k yang (-) menunjukkan tidak terjadinya fotokatalis sedangkan (+) menunjukkan terjadinya fotokatalis. Namun, perubahan ini tidak begitu signifikan terlihat jelas menunjukkan terjadinya proses fotokatalis.

Tabel 5. Data kinetika orde reaksi fotodegradasi metilen biru

Orde Ke-	Sampel	Kondisi Penyinaran		Kondisi Tanpa Penyinaran	
		K	R^2	k	R^2
0	Suhu Hidrotermal				
	110°C	0,1295	0,7231	0,173	0,7834
	130°C	0,1383	0,8862	0,1369	0,8497
	150°C	0,1243	0,8578	0,1832	0,7903
	Waktu Hidrotermal				
	24 jam	0,1281	0,864	0,0135	0,8109
48 jam	0,1383	0,8862	0,1369	0,8497	
72 jam	0,1674	0,8788	0,2045	0,8338	
1	Suhu Hidrotermal				
	110°C	0,0348	0,9421	0,0321	0,8966
	130°C	0,0384	0,9296	0,0405	0,9317
	150°C	0,0318	0,9053	0,0405	0,954
	Waktu Hidrotermal				
	24 jam	0,0362	0,9723	0,0405	0,8596
48 jam	0,0384	0,9296	0,0405	0,9317	
72 jam	0,0383	0,9725	0,0455	0,9839	
2	Suhu Hidrotermal				
	110°C	0,0079	0,9559	0,0077	0,933
	130°C	0,0111	0,9616	0,0104	0,9669
	150°C	0,0083	0,9431	0,0088	0,9805
	Waktu Hidrotermal				
	24 jam	0,0088	0,9842	0,0095	0,9013
48 jam	0,0111	0,9616	0,0104	0,9669	
72 jam	0,0096	0,9883	0,0101	0,9942	

Tabel 6. Hasil perhitungan konstanta laju reaksi fotodegradasi metilen biru

Orde Ke-	Sampel	Kondisi Penyinaran	Kondisi Tanpa Penyinaran	k _{sebenarnya}
		k _{penyinaran}	k _{tanpa penyinaran}	
2	Suhu Hidrotermal			
	110°C	0,0079	0,0077	0,0002
	130°C	0,0111	0,0104	0,0007
	150°C	0,0083	0,0088	-0,0005
	Waktu Hidrotermal			
	24 jam	0,0088	0,0095	-0,0007
48 jam	0,0111	0,0104	0,0007	
72 jam	0,0096	0,0101	-0,0005	

Sehingga, dapat dikatakan bahwa material N-TiO₂ hanya sebagai absorben bukan fotokatalis, dikarenakan yang terjadi pada material N-TiO₂ dalam penelitian ini hanya proses absorpsi. Hasil pada tabel 6 menyatakan bahwa pada temperatur 130°C selama 48 jam menunjukkan hasil paling tinggi dibandingkan perlakuan lainnya. Hal ini dimungkinkan terjadi karena material pada temperatur 130°C selama 48 jam memiliki struktur yang lebih stabil dan kristalin, serta ukuran kristal yang besar. Namun, hasil energi gapnya masih sama seperti TiO₂ murni sebesar 3,2 eV.

Perubahan ini menunjukkan bahwa tidak terlihat adanya pengaruh dari variasi suhu dan waktu hidrotermal yang signifikan terhadap aktivitas fotokatalitik karena perbedaan yang tidak terlihat jelas. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh suhu dan waktu lebih berpengaruh terhadap pembentukan struktur kristal atau ketidaksesuaian data terhadap literatur. Ketidaksesuaian ini dimungkinkan juga terjadi karena ketika proses uji aktivitas berlangsung material sudah terjadi kerusakan struktur. Besar persentase degradasi metilen biru dihitung melalui rumus berikut:

$$\%D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Penentuan persentase degradasi untuk setiap perlakuan variasi suhu dan waktu hidrotermal dilakukan dengan memasukkan nilai konsentrasi larutan metilen biru pada waktu ke 90 menit ke rumus yang dapat ditunjukkan pada Tabel 7 dan 8.

Tabel 7. Hasil Perhitungan Persentase Degradasi Variasi Suhu Hidrotermal

Sampel	Persentase Degradasi (%D)	
	Kondisi Tanpa Penyinaran	Kondisi Penyinaran
110°C	68,51	71,49
130°C	72,93	74,94
150°C	69,72	72,26

Tabel 8. Hasil perhitungan persentase degradasi variasi waktu hidrotermal

Sampel	Persentase Degradasi (%D)	
	Kondisi Tanpa Penyinaran	Kondisi Penyinaran
24 jam	71,06	72,93
48 jam	72,93	74,94
72 jam	72,13	73,87

Berdasarkan Tabel 7 dan Tabel 8 terlihat bahwa besar persentase degradasi lebih besar terjadi pada kondisi penyinaran. Besar persentase degradasi dalam variasi suhu dan waktu hidrotermal optimal terdapat pada perlakuan hidrotermal temperatur 130°C, mampu mendegradasi metilen biru sebesar 72,93% pada kondisi tanpa penyinaran dan sebesar 74,94% pada kondisi penyinaran. Kemampuan fotoaktivitas semikonduktor TiO₂ salah satunya dipengaruhi oleh struktur kristal dan ukuran kristal TiO₂. Pada suhu hidrotermal 130°C memiliki struktur kristal berbentuk kristalin dan memiliki struktur fasa anatas lebih banyak daripada perlakuan lainnya.

Simpulan

Kenaikan suhu dan lama waktu hidrotermal berpengaruh terhadap karakter dari hasil sintesis nanotabung N-TiO₂, menghasilkan struktur dan ukuran kristal yang lebih teratur, homogen, serta memperoleh E_g relatif rendah. Namun, variasi tidak berpengaruh terhadap aktivitas fotokatalis. Material hasil nanotabung N-TiO₂ pada penelitian ini hanya sebagai adsorben belum mampu digunakan sebagai fotokatalis karena hanya terjadi proses adsorpsi. Perlu dilakukan uji karakterisasi lebih lanjut seperti SEM-EDX untuk melihat spesifik bentuk morfologi dari TiO₂ terdoping nitrogen dan menggunakan metode atau variasi lain agar memperoleh hasil yang lebih maksimal.

Pustaka

- [1] Bavykin, D. V., Parmon, V. N., Lapkin, A. A., & Walsh, F. C. (2004). The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 14(22), 337-341.
- [2] Camposeco, R., Castillo, S., Navarrete, J., & Gomez, R. (2016). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures: Nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles. *Catalysis Today*, 266(1), 90-101.
- [3] Han, Z., Peng, J., Liu, L., Wang, G., Yu, F., & Guo, X. (2017). Few-layer TiO₂-B nanosheets with N-doped graphene nanosheets as a highly robust anode for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 7(13), 7864-7869.
- [4] Kusumawardani, C. (2012). Pembentukan kompleks rutenium secara in situ pada TiO₂ terdoping Nitrogen. *Disertasi*. Universitas Gajah Mada: Jurdik Kimia FMIPA.
- [5] Liu, N., Chen, X., Zhang, J., & Schwank, J. W. (2014). A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today*, 225(1), 34-51.
- [6] Liu, S. M., Gan, L. M., Liu, L. H., Zhang, W. D., & Zeng, H. C. (2002). Synthesis of single-crystalline TiO₂ nanotubes. *Chemistry of Materials*, 14(3), 1391-1397.
- [7] Pookmanee, P., Promwanna, K., Narong, K., Thanachayanont, C., Junin, C., Ananpattarachai, J., & Phanichphant, S. (2018). Titanium Dioxide Doped with Nitrogen Nanopowder Prepared by Hydrothermal Method. In *Solid State Phenomena* (Vol. 283, pp. 167-172). Trans Tech Publications Ltd.
- [8] Prodjosantoso, A. K., Farrasiya, I. S., Budiasih, K. S., & Utomo, M. P. (2019). The Use of Silica Supported Nickel-Copper Oxide Catalyst for Photodegradation of Methylene Blue. *Oriental Journal of Chemistry*, 35(4), 1414-1420.
- [9] Scarpelli, F., Mastropietro, T. F., Poerio, T., & Godbert, N. (2018). Mesoporous TiO₂ thin films: State of the art. *Titanium Dioxide-Material for a Sustainable Environment*, 508(1), 135-142.
- [10] Sutrisno, H. (2012). Transformasi polimorfik dan karakterisasi mikrostruktur fasa TiO₂ yang dihasilkan melalui kalsinasi nanopita hidrogen titanat. *Jurnal Sains Dasar*, 1(1), 2-7.
- [11] Yang, J., Du, J., Li, X., Liu, Y., Jiang, C., Qi, W., & Peng, H. (2019). Highly hydrophilic TiO₂ nanotubes network by alkaline hydrothermal method for photocatalysis degradation of methyl orange. *Nanomaterials*, 9(4), 526-533.
- [12] Zavala, M. Á. L., Morales, S. A. L., & Ávila-Santos, M. (2017). Synthesis of stable TiO₂ nanotubes: effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature. *Heliyon*, 3(11), e00456.
- [13] Ramadhy, W. F., Rahmalia, W., & Usman, T. (2020). Preparasi dan karakterisasi komposit TiO₂/Metakaolin teraktivasi KOH dalam upaya menurunkan energi celah pita pada anoda TiO₂. *Positron*, 10(1), 19-26.