

Inovasi Sains dan Kesehatan

Triastuti Sulistyaningsih; Megawati;
Sri Ratna Rahayu; Mohammad Alauhdin;
Sigit Priatmoko; Widi Astuti



INOVASI SAINS DAN KESEHATAN

Penulis: Triastuti Sulistyaningsih; Megawati; Sri Ratna Rahayu;
Mohammad Alauhdin; Sigit Priatmoko; Widi Astuti

Editor: Wara Dyah Pita Rengga
Widya Hary Cahyati
Natalia Desy Putriningtyas

Tata Sampul: Sigit Priatmoko

Tata Isi: Sigit Priatmoko

Pracetak: Antini, Dwi, Wardi

Cetakan Pertama, Juli 2021

Penerbit

DIVA Press

(Anggota IKAPI)

Sampangan Gg. Perkutut No.325-B

Jl. Wonosari, Baturetno

Banguntapan Yogyakarta

Telp: (0274) 4353776, 081804374879

Fax: (0274) 4353776

E-mail: redaksi_divapress@yahoo.com

sekred2.divapress@gmail.com

Blog: www.blogdivapress.com

Website: www.divapress-online.com

Perpustakaan Nasional: Katalog Dalam Terbitan (KDT)

Sulistyaningsih, Triastuti; Megawati; Sri Ratna Rahayu; Mohammad Alauhdin; Sigit Priatmoko; Widi Astuti

Inovasi Sains dan Kesehatan/Triastuti Sulistyaningsih; Megawati; Sri Ratna Rahayu; Mohammad Alauhdin;
Sigit Priatmoko; Widi Astuti; editor, Wara Dyah Pita Rengga; Widya Hary Cahyati; Natalia Desy Putriningtyas-
cet. 1-Yogyakarta: DIVA Press, 2021

xvi + 208 hlmn; 15,5 x 24 cm

ISBN 978-623-293-507-5

I. Judul

II. Wara Dyah Pita Rengga; Widya Hary Cahyati; Natalia Desy Putriningtyas



PRAKATA

Dalam rangka pelaksanaan kegiatan Tri Dharma Perguruan Tinggi, khususnya di bidang penelitian, kegiatan menulis buku bagi dosen merupakan hal yang penting, terutama sebagai wujud transformasi dan penyebarluasan ilmu pengetahuan kepada masyarakat. Hadirnya *book chapter* dengan judul *Inovasi Sains dan Kesehatan* yang disusun oleh dosen dan peneliti di bidang sains, teknologi, dan kesehatan ini termasuk salah satu bentuk upaya tersebut. Materi yang disajikan di buku ini penting bagi para peneliti, baik dosen maupun mahasiswa yang tertarik dengan bidang kajian tersebut.

Book Chapter ini terdiri atas enam bab, yang masing-masing ditulis oleh kelompok peneliti yang memiliki latar belakang keilmuan berdekatan. Dalam bab 1, disajikan proses modifikasi magnetit menggunakan asam humat untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi terhadap zat warna *malachite green*. Bab ini ditulis oleh Dr. Triastuti Sulistyarningsih dan kawan-kawan. Hasil modifikasi menunjukkan bahwa pelapisan asam humat pada magnetit dengan metode kopresipitasi mampu meningkatkan luas permukaan magnetit yang pada gilirannya

mampu meningkatkan kemampuan adsorpsi magnetit terhadap zat warna *malachite green*.

Dalam bab 2 disajikan hasil penelitian tentang deasetilasi kitin dari cangkang bekicot (*Achatina ullica*) menjadi kitosan dan aplikasinya sebagai *edible film*. Bab ini ditulis oleh Dr. Megawati dan kawan-kawan. Kitin dari cangkang bekicot diambil melalui proses deproteinasi dan demineralisasi dengan rendemen berturut-turut 70,47% dan 25,27%. Faktor suhu memengaruhi rendemen kitosan yang dihasilkan. Derajat deasetilasi kitosan yang optimum dihasilkan sebesar 79,42% dan *edible film* yang dihasilkan berupa lembaran tipis yang transparan dan kaku pada keadaan kering.

Berbeda dengan bab 1 dan bab 2 yang menyajikan tentang inovasi dalam bidang sains, pada bab 3 disajikan hasil penelitian dalam bidang kesehatan, yakni tentang kualitas pelayanan kesehatan tuberkulosis melalui QUOTE TB Light sebagai upaya "to end TB". Bab 3 ini ditulis oleh dr. Sri Ratna Rahayu, Ph.D. dan kawan-kawan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa puskesmas di Kota Semarang perlu meningkatkan kualitas pelayanan tuberkulosis karena beberapa faktor, antara lain: petugas yang berbeda setiap melakukan pengobatan, waktu untuk berdiskusi yang kurang, petugas yang dianggap kurang mampu dalam penyelesaian masalah pasien, dan kurangnya penjelasan petugas tentang pengaruh TB pada kehidupan pasien. Dalam perspektif pasien, hal penting untuk meningkatkan pelayanan TB di puskesmas adalah bantuan transportasi, makanan, serta uang.

Pada bab 4 kembali disajikan kajian tentang sains yang mengintegrasikan aplikasi spektroskopi inframerah untuk analisis tanaman dan

obat herbal. Bab ini ditulis oleh Dr. Mohammad Alauhdin dan kawan-kawan. Dalam bab ini, dikemukakan bahwa metode spektroskopi inframerah mampu memberikan hasil yang akurat sebagaimana diperoleh dari metode lain, seperti kromatografi cair (HPLC) dan spektrofotometri UV. Dibanding kedua metode tersebut, metode ini memiliki beberapa keunggulan, yaitu lebih cepat, sederhana, non-destruktif, dan praktis, sehingga cocok untuk diterapkan pada analisis rutin, misalnya untuk keperluan pengendalian mutu (*quality control*) pada industri obat-obatan herbal.

Bab 5 menyajikan sintesis fotokatalis Ni-N-TiO₂ menggunakan metode sol-gel untuk degradasi zat warna metilen biru. Bab ini ditulis oleh Dr. Sigit Priatmoko dan kawan-kawan. Dalam bab ini, dibahas efektivitas penggunaan material fotokatalis TiO₂ ter-doping logam Ni dan non-logam N dalam mendegradasi zat warna, khususnya metilen biru. Meskipun memiliki persamaan dengan bab 2 terkait penanganan limbah zat warna, ada perbedaan cara kerja di antara keduanya. Dalam bab 2 digunakan metode adsorpsi untuk menyerap zat warna, sedangkan dalam bab 3 digunakan metode degradasi fotokatalitik.

Pada bagian akhir *book chapter* (bab 6) disajikan karbon aktif yang bersumber dari tanaman eceng gondok. Bab ini ditulis oleh Dr. Widi Astuti dan kawan-kawan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa karbon aktif eceng gondok yang disintesis menggunakan pemanasan gelombang mikro berpotensi digunakan untuk menyerap zat warna *brilliant blue* yang dihasilkan oleh industri batik. Hal ini dikarenakan karbon aktif dari eceng gondok memiliki gugus fungsi yang lebih beragam, ukuran pori lebih besar, serta kapasitas adsorpsi yang besar.

Semoga kehadiran *book chapter Inovasi Sains dan Kesehatan* ini dapat memberikan manfaat yang luas bagi para pembaca.

Semarang, Mei 2021

Tim Editor



DAFTAR ISI

Prakata	iii
Daftar Isi	vii
Daftar Gambar.....	xi
Daftar Tabel	xiii
BAB 1 Modifikasi Magnetit Menggunakan Asam Humat untuk Meningkatkan Kemampuan Adsorpsi terhadap Zat Warna Malachite Green.....	1
A. Pendahuluan.....	3
B. Preparasi Magnetit-Asam Humat	4
C. Kajian Adsorpsi Zat Warna Malachite Green.....	12
D. Kesimpulan.....	19
BAB 2 Deasetilasi Kitin dari Cangkang Bekicot (<i>Achatina ullica</i>) menjadi Kitosan dan Aplikasinya sebagai <i>Edible Film</i>	23
A. Pendahuluan.....	25
B. Pembahasan.....	39
C. Simpulan	46

BAB 3	Kualitas Pelayanan Kesehatan Tuberkulosis melalui	
	Quote Tb Light sebagai Upaya “To End Tb”	49
	A. Pendahuluan.....	51
	B. Tuberkulosis.....	52
	C. Klasifikasi Tuberkulosis	53
	D. Cara Penularan Tuberkulosis	56
	E. Perjalanan Alamiah Tuberkulosis.....	59
	F. Pengobatan Tuberkulosis	60
	G. Pelayanan Kesehatan Tuberkulosis	62
	H. QUOTE TB Light.....	63
	I. Gambaran Demografi Responden	65
	J. Penilaian Kualitas Pelayanan Tb di Puskesmas Kota Semarang Berdasarkan 9 Dimensi Quote Tb Light.....	66
	K. Simpulan	75
BAB 4	Aplikasi Spektroskopi Inframerah untuk Analisis	
	Tanaman dan Obat Herbal.....	83
	A. Pendahuluan.....	85
	B. Spektroskopi Inframerah	87
	C. Analisis Kualitatif dan Kuantitatif dengan NIRS.....	92
	D. Contoh Analisis dengan Spektroskopi Inframerah..	100
	E. Simpulan	109
BAB 5	Fotokatalis Ni-N-TiO ₂ untuk Degradasi Metilen Biru	119
	A. Pendahuluan.....	121
	B. Material Padatan TiO ₂	123
	C. Dopan Ni dan N	127
	D. Metode Sol dan Gel.....	131
	E. Fotodegradasi Metilen Biru (MB).....	132

F.	Sintesis Material TiO_2 , Ni-TiO_2 , N-TiO_2 dan Ni-N-TiO_2	136
G.	Uji Aktivitas Fotokatalitik terhadap Degradasi Metilen Biru.....	138
H.	Hasil Sintesis Nanomaterial TiO_2 , Ni-TiO_2 , N-TiO_2 , Ni-N-TiO_2	139
I.	Hasil Analisis dengan XRD	142
J.	Hasil Analisis DR-UV	147
K.	Hasil Analisis Gugus Fungsi dengan FTIR.....	153
L.	Hasil Karakterisasi Menggunakan SEM-EDX.....	156
M.	Uji Aktivitas Degradasi Fotokatalitik Metilen Biru....	157
N.	Simpulan	161
BAB 6	Karbon Aktif Berbasis Eceng Gondok	167
A.	Pendahuluan.....	169
B.	Eceng Gondok.....	171
C.	Karbon Aktif.....	174
D.	Teknik Pemanasan pada Aktivasi Karbon Aktif.....	177
E.	Karakter Karbon Aktif Eceng Gondok.....	178
F.	Uji Adsorpsi Karbon Aktif Eceng Gondok	182
G.	Model Kesetimbangan Adsorpsi Brilliant Blue oleh Karbon Aktif.....	186
H.	Simpulan	188
	Glosarium.....	192
	Indeks	205

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1.	(a) Struktur Spinel Kubus Berpusat Muka dari Magnetit dan (b) Pembesaran Satu Tetrahedral dan Satu Oktahedral Berdekatan yang Berbagi Atom Oksigen	3
Gambar 1.2.	Diagram <i>pourbaix</i> untuk sistem air-besi menunjukkan fase stabil secara termodinamik dalam larutan berair di berbagai pH.....	5
Gambar 1.3.	Mekanisme reaksi pembentukan Fe_3O_4	6
Gambar 1.4.	Ilustrasi pengikatan AH dengan Fe_3O_4 dalam Fe_3O_4 -AH	7
Gambar 1.5.	Pengeplotan pH akhir versus pH awal untuk menentukan pHpzc	8
Gambar 1.6.	Spektra FTIR AH, Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 -AH	10
Gambar 1.7.	Difraktogram XRD dari AH, Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 -AH ..	11
Gambar 1.8.	Struktur kimia zat warna <i>malachite green</i>	12
Gambar 1.9.	Pengaruh pH terhadap <i>malachite green</i> yang teradsorpsi.....	13
Gambar 1.10.	Mekanisme reaksi yang diusulkan untuk adsorpsi <i>malachite green</i> (MG) pada Fe_3O_4 -AH (Abate, dkk., 2020)	14
Gambar 1.11.	Pengaruh waktu terhadap <i>malachite green</i> yang teradsorpsi.....	17

Gambar 1.12. Pengaruh konsentrasi terhadap <i>malachite green</i> yang teradsorpsi.....	18
Gambar 2.1. Bekicot.....	27
Gambar 2.2. Struktur Selulosa dan Kitin	29
Gambar 2.3. Struktur kitosan.....	30
Gambar 2.4. Seperangkat alat ekstraksi refluks	36
Gambar 2.5. Cangkang bekicot.....	40
Gambar 2.6. Serbuk cangkang bekicot	40
Gambar 2.7. Serbuk hasil deproteinasi.....	41
Gambar 2.8. Kitin cangkang bekicot	41
Gambar 2.9. Kitosan cangkang bekicot	42
Gambar 2.6. Spektra FTIR Kitosan	43
Gambar 2.7. Spektra FTIR kitosan (Kusumaningsih, 2004)	45
Gambar 2.8. (a) <i>Edible film</i> dari kitosan cangkang bekicot dan (b) aplikasi <i>edible film</i> pada permen	46
Gambar 4.1. Contoh spektrum inframerah, (a) Bilangan gelombang vs persen transmitansi (%T), (b) Bilangan gelombang vs persen absorptansi (A)	88
Gambar 4.3. Struktur Kimia Kurkumin dan Demetoksikurkumin	101
Gambar 4.4. Spektra FTIR tablet yang mengandung kurkumin dan demetoksikurkumin <i>C. xanthorrhiza</i> pada bilangan gelombang 4000–650 cm ⁻¹ (Siregar, dkk., 2018)	102
Gambar 4.5. Struktur Kimia A) Isoalantolakton dan B) Andrografolid.....	105
Gambar 4.6. Spektra FTIR A) Andrografolid Standar (Hitam) dan Ekstrak Kaya Lakton <i>A. Paniculata</i> (Biru), B) Standar Isoalantolakton (Hitam) dan Ekstrak Kaya Lakton <i>I. racemose</i> (Shivali, dkk., 2012).	107

Gambar 5.1.	Struktur Kristal TiO_2 : a) <i>Rutil</i> ; b) <i>Anatase</i> ; c) <i>Brukit</i> (Pawar, dkk., 2018).....	124
Gambar 5.2.	Mekanisme Fotokatalis TiO_2 ($h\nu_1 = \text{TiO}_2$ murni, $h\nu_2 = \text{TiO}_2$ dengan Doping Ion Logam, $h\nu_3 = \text{TiO}_2$ dengan Doping Non Logam) (Zaleska, 2008).....	125
Gambar 5.3.	Struktur Molekul Metilen Biru (MB).....	132
Gambar 5.4.	Mekanisme Kinerja Fotodegradasi Menggunakan Fotokatalis.....	133
Gambar 5.5	Mekanisme reaksi degradasi metilen biru (MB): (a) terdeteksi GC/MS, (b) terdeteksi LC/MS (Houas, dkk., 2001).....	135
Gambar 5.6.	Difragtogram TiO_2 Hasil Sintesis Variasi Suhu: (a) 400°C , (b) 500°C , (c) 600°C	143
Gambar 5.7.	Difragtogram Ni-N- TiO_2 dengan komposisi persen mol N:Ni= (a) 2,5%:2,5%, (b) 2,5%:5%, (c) 2,5%:10%, (d) TiO_2	146
Gambar 5.8.	Difragtogram Ni-N- TiO_2 dengan komposisi persen mol Ni:N= (a) 2,5%:2,5%, (b) 2,5%:5%, (c) 2,5%:10%, (d) TiO_2	146
Gambar 5.7.	Hasil analisis DR-UV untuk fotokatalis Ni- TiO_2 dengan variasi persen mol Ni: (a) 2,5%; (b) 5%; (c) 10%.....	148
Gambar 5.8.	Hasil analisis DR-UV untuk fotokatalis N- TiO_2 dengan variasi persen mol N: (a) 2,5%; (b) 5%; (c) 10%.....	148
Gambar 5.9.	Hasil analisis DR-UV TiO_2 terdoping ganda Ni dan N dengan variasi persen mol N:Ni berturut-turut: (a) 2,5%:2,5%, (b) 5%:2,5%, (c) 10%:2,5%, (d) 5%:2,5%, (e) 10%:2,5%	148

Gambar 5.10. Kurva hubungan antara Khv^2 dengan $h\nu$ untuk material Ni-TiO ₂ dengan variasi persen mol Ni: (a) 2,5%, (b) 5%, (c) 10%	149
Gambar 5.11. Kurva hubungan antara $h\nu$ dengan Khv^2 untuk sampel N-TiO ₂ dengan Variasi persen mol N: (a) 2,5%, (b) 5%, (c) 10%	149
Gambar 5.12. Kurva hubungan antara $h\nu$ dengan Khv^2 untuk sampel Ni-N-TiO ₂ dengan variasi persen mol N:Ni = (a)2,5%;2,5%, (b) 2,5%:5%, (c) 2,5%:10%, (d) 5%:2,5%, (e)10%:2,5%.....	150
Gambar 5.13. Hasil karakterisasi FTIR: (a) Ni-TiO ₂ ; (b) N-TiO ₂ dan (c) Ni-N-TiO ₂	155
Gambar 5.14. Hasil karakterisasi SEM: (a) TiO ₂ , (b) Ni-TiO ₂ ,(c) N-TiO ₂ dan (d) Ni-N-TiO ₂	157
Gambar 5.15. Kurva hubungan antara konsentrasi dengan absorbansi MB	159
Gambar 5.16. Hubungan katalis Ni-N-TiO ₂ dengan komposisi persen mol Ni:N = (a) 2,5%:2,5%, (b) 2,5%:5%, (c) 2,5%:10%, (d) 5%:2,5%, (e)10%:2,5% terhadap persentase degradasi MB	160
Gambar 6.1. Eceng gondok	172
Gambar 6.2. Eceng gondok kering	173
Gambar 6.3. <i>Electric furnace</i>	173
Gambar 6.4. Aplikator gelombang mikro.....	176
Gambar 6.5. Tubular furnace.....	176
Gambar 6.6. Skema profil suhu dan perpindahan panas untuk (a) pemanasan konvensional dan (b) pemanasan gelombang mikro (warna hitam melambangkan suhu paling tinggi, abu-abu muda melambangkan suhu paling rendah) (sumber: Ao, dkk., 2018).....	177

Gambar 6.7.	Morfologi permukaan arang eceng gondok	178
Gambar 6.8.	Morfologi permukaan karbon aktif eceng gondok dengan pemanasan konvensional (CAC).....	179
Gambar 6.9.	Morfologi karbon aktif eceng gondok dengan pemanasan gelombang mikro (MAC).....	180
Gambar 6.10.	Hasil uji FTIR.....	182
Gambar 6.11.	Pengaruh pH terhadap jumlah <i>brilliant blue</i> terjerap (a = Karbon Tanpa Aktivasi, b = CAC, c = MAC)	184
Gambar 6.12.	Pengaruh waktu kontak terhadap persentase <i>brilliant blue</i> terjerap (a = Karbon Tanpa Aktivasi, b = CAC, c = MAC).....	184
Gambar 6.13.	Pengaruh konsentrasi awal terhadap jumlah <i>brilliant blue</i> terjerap (a = Karbon Tanpa Aktivasi, b = CAC, c = MAC).....	185
Gambar 6.14.	Model isoterm adsorpsi pada (a) karbon tanpa aktivasi, (b) karbon aktif dengan pemanasan konvensional (CAC), dan (c) karbon aktif dengan pemanasan gelombang mikro (MAC).....	187



DAFTAR TABEL

Tabel 1.1.	Karakteristik luas permukaan senyawa hasil penelitian.....	7
Tabel 1.2.	Hasil analisis difraktogram $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AH}$ hasil sintesis	11
Tabel 1.3.	pH larutan media sebelum dan sesudah adsorpsi	16
Tabel 2.1.	Klasifikasi ilmiah bekicot	27
Tabel 2.2.	Sifat dan mutu kitosan.....	32
Tabel 2.3.	Derajat deasetilasi pada kitosan	33
Tabel 2.4.	Aplikasi kitin, kitosan dan turunannya dalam industri makanan.....	34
Tabel 2.5.	Tabel Rendemen Kitosan.....	42
Tabel 2.6.	Karakteristik pita spektra FTIR kitosan hasil percobaan.....	45
Tabel 2.7.	Karakteristik pita spektra FTIR kitosan hasil penelitian lain.....	45
Tabel 3.1.	Distribusi Frekuensi Demografi Responden (N=138).....	65
Tabel 3.2.	Skor 9 Dimensi Kualitas Pelayanan TB di Puskesmas dari Perspektif Pasien	68
Tabel 4.1.	Daerah serapan yang penting dalam spektrum inframerah	92

Tabel 4.2.	Parameter validasi metode kuantifikasi isoallantolacton pada <i>I. racemose</i> dan andrografolid pada <i>A. paniculata</i> dengan spektroskopi FTIR.....	108
Tabel 5.1.	TiO ₂ Hasil Sintesis dengan Variasi Temperatur Kalsinasi (400, 500 dan 600 °C).....	139
Tabel 5.2.	Ni-TiO ₂ Hasil Sintesis dengan Variasi Persen Mol Ni (2,5; 5 dan 10%)	139
Tabel 5.3.	N-TiO ₂ Hasil Sintesis dengan Variasi Persen Mol N (2,5; 5 dan 10%)	139
Tabel 5.4.	Data ukuran rerata kristal TiO ₂ hasil sintesis dengan variasi suhu 400, 500, dan 600°C	144
Tabel 5.5.	Tabulasi hasil perhitungan ukuran kristal material Ni-N-TiO ₂ pada beberapa variasi persen mol Ni dan N	147
Tabel 5.6.	Nilai λ serta <i>band gap</i> Ni-TiO ₂ hasil sintesis.....	151
Tabel 5.7.	Nilai λ serta <i>band gap</i> N-TiO ₂ hasil sintesis dengan variasi persen mol= 2,5; 5; 10%.....	152
Tabel 5.8.	Nilai λ dan <i>band gap</i> Ni-N-TiO ₂ hasil sintesis	153
Tabel 5.9.	Hasil uji aktivitas degradasi MB (absorbansi) oleh material Ni-N-TiO ₂	158
Tabel 6.1.	Nilai konstanta model kesetimbangan adsorpsi....	188

**Modifikasi Magnetit Menggunakan
Asam Humat untuk Meningkatkan
Kemampuan Adsorpsi terhadap Zat
Warna Malachite Green**

Triastuti Sulistyaningsih¹,

Widi Astuti² dan Sarita Ariyani¹

**¹Program Studi Kimia, Jurusan Kimia, FMIPA,
Universitas Negeri Semarang**

**²Program Studi Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia, FT
Universitas Negeri Semarang**

email: triastuti.s@mail.unnes.ac.id

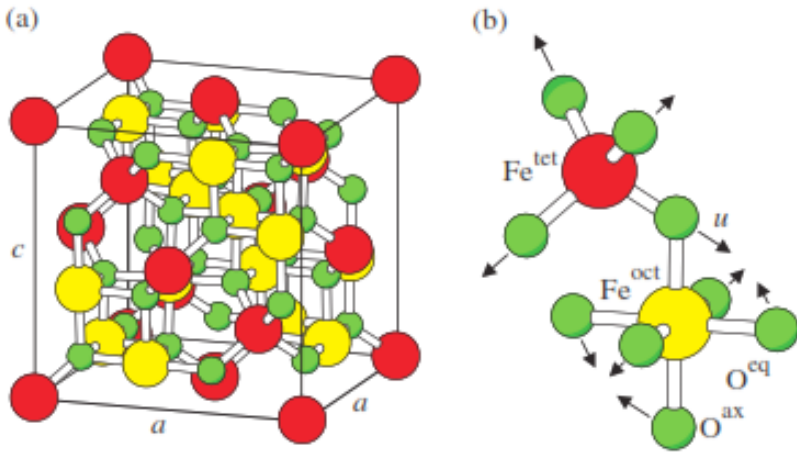
Abstrak

Senyawa Fe_3O_4 membantu meningkatkan kapasitas adsorpsi dan cukup mudah untuk dipisahkan dari adsorbat karena medan magnet luar dapat menariknya. Namun, di balik kelebihan tersebut, Fe_3O_4 mudah teroksidasi dan mengalami penggumpalan dalam larutan air yang dapat memengaruhi daya serapnya. Oleh karena itu, perlu dilakukan modifikasi guna meningkatkan kinerja Fe_3O_4 . Dalam penelitian ini, dilakukan pelapisan Fe_3O_4 menggunakan asam humat (AH) sebagai adsorben Fe_3O_4 -AH untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi terhadap zat warna *malachite green*. Asam humat diperoleh dari hasil isolasi tanah gambut Rawa Pening, Ambarawa, Jawa Tengah. Sintesis Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 -AH dilakukan dengan metode kopresipitasi menggunakan NaOH. Karakterisasi material menggunakan *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*, *X-Ray Diffraction (XRD)*, dan *Surface Area Analyzer (SAA)*. Hasil karakterisasi menunjukkan adanya pembentukan ikatan antara gugus karboksilat pada AH dengan Fe pada Fe_3O_4 , pelapisan asam humat pada magnetit tidak mengubah bentuk fasanya, serta pelapisan AH dapat meningkatkan luas permukaan dari Fe_3O_4 . Adsorpsi optimum zat warna *malachite* oleh Fe_3O_4 -AH pada pH 3 selama 90 menit dengan konsentrasi 104,15 mg/L.

Kata Kunci: adsorpsi, asam humat, magnetit, *malachite green*

A. Pendahuluan

Magnetite (Fe_3O_4) adalah salah satu jenis besi oksida dengan sifat magnet yang besar dan berwarna hitam. Fe_3O_4 , dengan sifat magnetiknya, telah banyak digunakan sebagai adsorben untuk adsorpsi zat warna dan logam berat. Misalnya, nanopartikel magnetit yang dimodifikasi oleh karbon aktif untuk adsorben pewarna kationik dan anionik dalam larutan air (Madrakian, dkk., 2020), modifikasi permukaan nanopartikel magnetit untuk menghilangkan metil violet dari larutan berair (Keyhanian dan Shariati, 2016), sintesis magnetit nanopartikel termodifikasi propil aminopiridin untuk adsorpsi kadmium (II) dalam larutan air (Tajali Rad, dkk., 2018), adsorpsi metilen biru (MB) dengan ukuran nanopartikel magnetit terkontrol (Khan, dkk., 2015), modifikasi magnetit menggunakan hidrotalsit untuk mengadsorpsi Au(III) (Sulistyaningsih, dkk., 2016). Struktur magnetit (Friák, dkk., 2014) disajikan dalam Gambar 1.1.



Gambar 1.1. (a) Struktur Spinel Kubus Berpusat Muka dari Magnetit dan (b) Pembesaran Satu Tetrahedral dan Satu Oktahedral Berdekatan yang Berbagi Atom Oksigen

Menurut (Hou, dkk., 2020), adsorben Fe_3O_4 memiliki luas permukaan yang besar ($106,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), kapasitas adsorpsi yang besar

($3454 \pm 191 \text{ mg.kg}^{-1}$) dan mudah untuk dipisahkan karena medan magnet luar dapat menariknya. Namun, kelemahan adsorben ini adalah mudah teroksidasi dan mengalami penggumpalan dalam larutan air, yang dapat memengaruhi daya serapnya (Raval, dkk., 2016). Pelapisan bahan organik alami pada permukaan magnetit dapat membuat magnetit tidak terlalu beracun dan lebih ramah lingkungan. Lapisan ini juga dapat menghambat autooksidasi dan aglomerasi, yang merupakan kelemahan dari adsorben magnetit (Rashid, dkk., 2017). Salah satu bahan organik alami yang dapat digunakan untuk pelapisan magnetit adalah asam humat (AH). Asam humat merupakan makromolekul dengan struktur kompleks dengan gugus fungsi yang besar, terutama $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ fenolat, $-\text{OH}$ alkoholat, enolat dan $-\text{C} = \text{O}$ (Faisal, dkk., 2020).

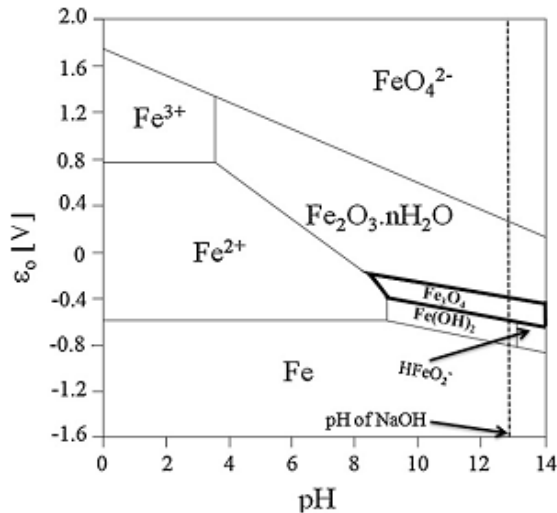
Gugus fungsi pada AH berguna dalam proses pelapisan pada adsorben padat. Lapisan AH pada Fe_3O_4 dapat menstabilkan situs permukaan aktif, meningkatkan kapasitas adsorpsi, dan mencegah penggumpalan dalam sistem larutan berair. Stabilitas interaksi AH dan Fe_3O_4 disebabkan oleh interaksi elektrostatis dan sterik (Shen, dkk., 2009). Berdasarkan uraian tersebut, Fe_3O_4 yang dilapisi AH diharapkan dapat menjadi pilihan yang tepat sebagai adsorben untuk adsorben zat warna *malachite green*.

B. Preparasi Magnetit-Asam Humat

Magnetit dan magnetit-asam humat ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AH}$) dipreparasi secara kopresipitasi (Abate, dkk., 2020; Gautam & Tiwari, 2020; Sulistyaningsih, dkk., 2017; Zhang, dkk., 2013). Kopresipitasi merupakan metode yang paling sederhana, ekonomis, serta efisien untuk mendapatkan partikel magnetit. Larutan basa yang digunakan sebagai agen pengendap dapat berupa NaOH , NH_4OH , dan KOH . Dalam pembuatan $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AH}$, proses diawali dengan pembuatan Fe_3O_4 . pH akhir dalam pembuatan

Fe_3O_4 sesuai dengan diagram *pourbaix* (Gambar 1.2), di mana pada pH tersebut, Fe_3O_4 terbentuk.

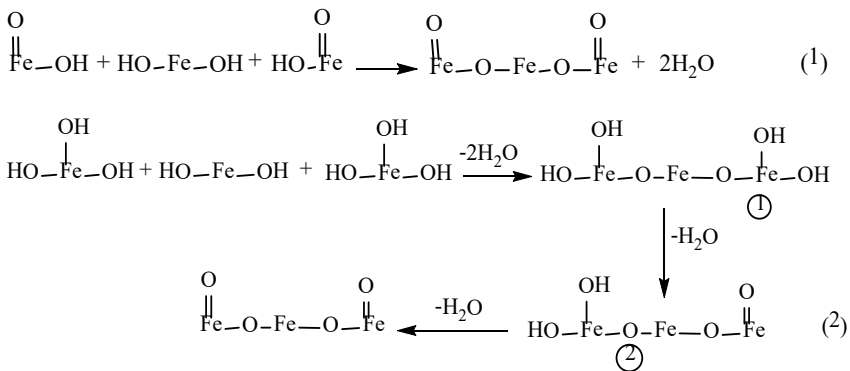
Berdasarkan persamaan reaksi pembentukan magnetit, perbandingan molar awal $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2:1$ dibutuhkan untuk menghasilkan Fe_3O_4 . Akan tetapi, pada waktu preparasi di udara terbuka, Fe^{2+} akan segera teroksidasi menjadi Fe^{3+} ($\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$). Oleh karena itu, sangat sulit untuk menjamin perbandingan molar $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 2:1$. Guna mengatasi masalah ini, dua pendekatan telah digunakan. *Pertama*, diberikan gas nitrogen ke dalam campuran reaksi untuk mencegah oksidasi magnetit. *Kedua*, preparasi tetap dilakukan di bawah oksidasi lingkungan (atmosfer udara) dengan mengurangi perbandingan molar awal $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} < 2:1$, sehingga setelah oksidasi Fe^{2+} menjadi Fe^{3+} , perbandingan mendekati 2:1.



Gambar 1.2. Diagram *pourbaix* untuk sistem air-besi menunjukkan fase stabil secara termodinamik dalam larutan berair di berbagai pH

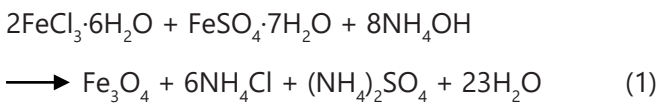
Dalam penelitian ini, preparasi magnetit dilakukan pada kondisi di bawah atmosfer udara dengan perbandingan molar awal $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} < 2:1$. Sebelum larutan mencapai pH 12, ditambahkan dengan cepat asam

humat yang dilarutkan dalam aquades. Pada temperatur kamar, ketika NaOH ditambahkan ke dalam larutan yang mengandung Fe^{2+} dan Fe^{3+} dengan nilai pH sekitar 11, Fe^{2+} dan Fe^{3+} diubah ke dalam bentuk senyawa hidroksidanya (Gambar 1.3). Ketika temperatur dinaikkan, senyawa hidroksida mengkristal menjadi Fe_3O_4 secara lambat. Apabila sampel mengkristal secara keseluruhan, produk tidak mengandung -OH seperti reaksi (1) dan (2). Sebaliknya, bila sampel tidak mengkristal seluruhnya, maka produk akhir mengandung -OH (seperti produk ① dan ② pada Gambar 1.3).



Gambar 1.3. Mekanisme reaksi pembentukan Fe_3O_4

Persamaan reaksi pembentukan Fe_3O_4 -AH menurut Abate *et al.*, (2020) ditunjukkan pada reaksi 1 dan 2



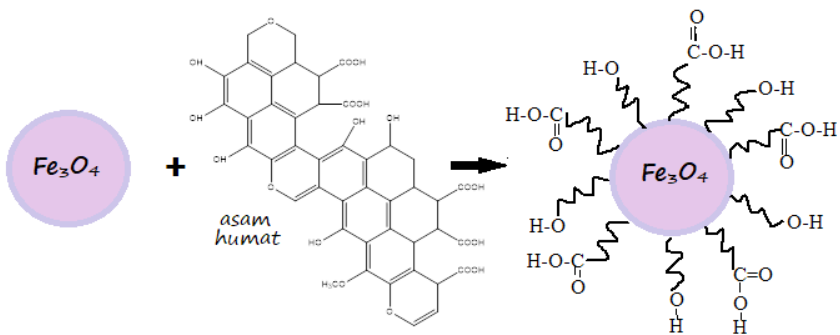
Pelapisan permukaan magnetit dengan matriks asam humat (Gambar 1.4) menstabilkan magnetit dan mencegah penggumpalan magnetit dalam larutan berair. Fe_3O_4 murni tidak stabil di dalam air dan rentan terhadap agregasi serta pengendapan karena gaya tarik elektromagnetik yang tinggi antara partikel yang sama. Namun, asam

humat sangat meningkatkan stabilitas nanopartikel dalam air. Hal ini dapat dikaitkan dengan rantai molekul asam humat yang larut dalam air yang mengelilingi partikel dan membentuk kulit hidrasi untuk mencegah agregasi dan pengendapan (Abate, dkk., 2020).

Fe_3O_4 -AH hasil sintesis dalam penelitian ini memiliki ukuran partikel 9,2 nm. Gautam & Tiwari (2020) mendapatkan ukuran rata-rata diameter partikel Fe_3O_4 -AH sebesar ~14 nm, sedangkan hasil sintesis Zhang, dkk., (2013) mendapatkan ukuran diameter rata-rata sebesar 15 dan 10nm. Menurut Rashid, dkk., (2013), luas permukaan Fe_3O_4 -AH lebih besar (98,67 m^2/g) dari Fe_3O_4 (81,129 m^2/g). Hal ini sejalan dengan penelitian Abate, dkk. (2020) dan Singhal, dkk, (2017). Hal tersebut menunjukkan bahwa pelapisan AH menghasilkan kenaikan luas permukaan material. Hasil karakterisasi menggunakan BET disajikan dalam tabel berikut.

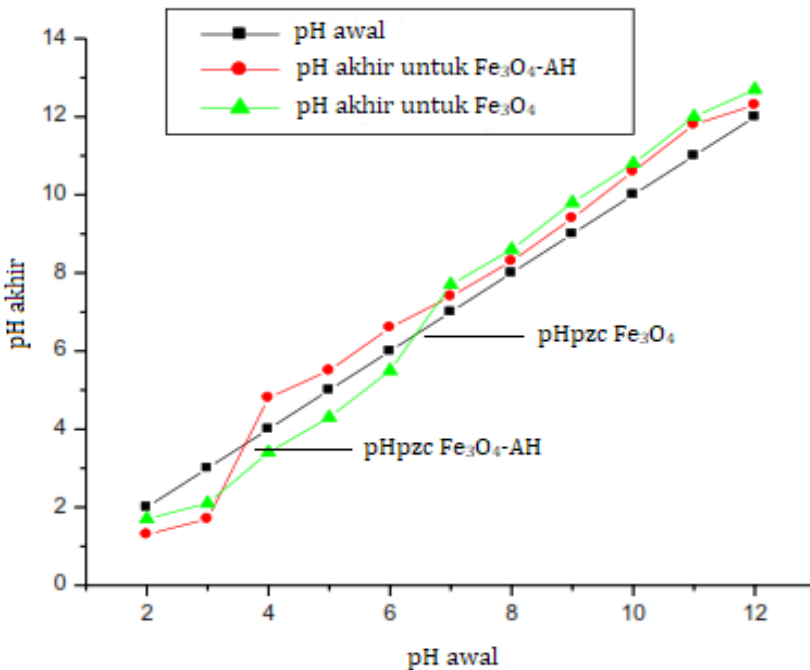
Tabel 1.1. Karakteristik luas permukaan senyawa hasil penelitian

Senyawa	Luas permukaan (m^2/g)	Jari-jari pori (nm)	Volume total pori (cc/g)
Asam Humat (AH)	11,31	2,78	$1,578 \times 10^{-2}$
Magnetit (Fe_3O_4) Asam humat-magnetit	81,12	8,02	$3,256 \times 10^{-1}$
Fe_3O_4 -HA	98,67	6,69	$3,299 \times 10^{-1}$



Gambar 1.4. Ilustrasi pengikatan AH dengan Fe_3O_4 dalam Fe_3O_4 -AH

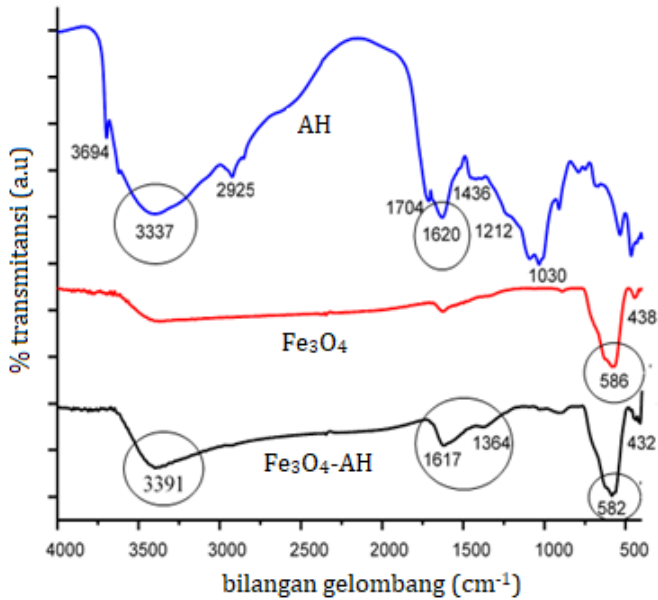
Dalam karakterisasi material $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AH}$, perlu dilakukan analisis zeta potensial $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AH}$ untuk mengetahui kestabilan partikel dalam larutan air dengan memvariasikan pH larutan. Zeta potensial (pH_{pzc}) atau titik muatan nol didefinisikan sebagai kondisi ketika massa jenis muatan listrik pada permukaan adsorben adalah nol. pH_{pzc} dari nanopartikel Fe_3O_4 didapatkan sebesar 6,2, mendekati yang dilaporkan dalam literatur (Gautam, dkk. 2015a). pH_{pzc} $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AH}$ ditemukan dalam nilai yang rendah, yaitu 2,3 (Gautam dan Tiwari, 2020) atau 3,8 (Abate, dkk., 2020) karena lapisan HA memiliki asam karboksilat, gugus fenolik, dan ion hidroksil yang melimpah sehingga membuat permukaan adsorben menjadi asam. Grafik pengukuran pH_{pzc} yang dilakukan oleh Abate, dkk., (2020) ditampilkan dalam Gambar 1.5.



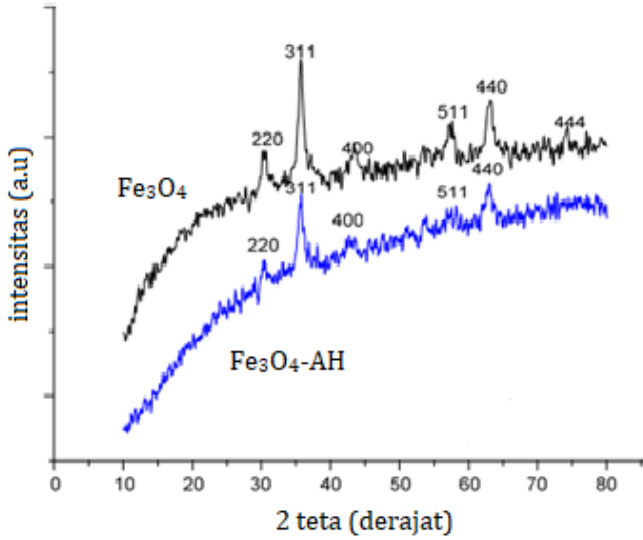
Gambar 1.5. Pengeplotan pH akhir versus pH awal untuk menentukan pH_{pzc}

Ketika pH larutan di bawah pH_{pzc} , permukaan adsorben akan bermuatan positif, dan ketika pH larutan lebih besar dari pH_{pzc} , permukaan adsorben akan bermuatan negatif. Hasil serupa telah dilaporkan untuk zeta potensial AH yang memiliki muatan permukaan negatif pada kisaran pH 0,5 sampai 9,0 (Alvarez-Puebla dan Garrido, 2005). pH_{pzc} rendah untuk Fe_3O_4 -AH menunjukkan bahwa permukaan partikel nano dipenuhi dengan ion negatif. Muatan negatif ini menurunkan aglomerasi Fe_3O_4 -AH dan membantu menarik molekul pewarna bermuatan positif (Peng, dkk., 2012). Berdasarkan hasil analisis SEM-EDX, diketahui bahwa Fe_3O_4 -AH berbentuk bulat kasar dan AH mengelilingi permukaan Fe_3O_4 (Gautam dan Tiwari, 2020; Rashid, dkk., 2017; Zhang, dkk., 2013).

Berdasarkan spektra karakterisasi FTIR (Gambar 1.6), pita pada bilangan gelombang 1617 cm^{-1} di Fe_3O_4 -AH sesuai dengan regangan ion karboksilat dari karboksilat HA sebagai hasil interaksinya dengan permukaan oksida besi magnetit (Gautam dan Tiwari, 2020; Jiang, dkk., 2014; Rashid, dkk., 2017). Pita yang sama muncul pada bilangan gelombang 1620 cm^{-1} dalam AH. Zhang, dkk. (2013) memperoleh pita karakteristik Fe_3O_4 -AH muncul di bilangan gelombang 1604 dan 1701 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi uluran $C=O$ dalam garam karboksilat dan asam karboksilat bebas. Munculnya pita kuat lainnya dalam Fe_3O_4 -AH pada 1436 dan 1364 cm^{-1} dapat diketahui dari kelompok $-CH_2$ AH. Pita kuat di 3337 cm^{-1} untuk AH atau 3391 cm^{-1} untuk Fe_3O_4 -AH dikaitkan dengan peregangan $O-H$ alkohol dan/atau fenol yang sebagian besar menghilang di Fe_3O_4 -AH yang menunjukkan kompleksasi antara inti magnetit dan permukaan asam humat. Pita pada 1030 cm^{-1} di AH dapat dianggap berasal dari peregangan $C-O$ dari COO^- dan vibrasi deformasi ikatan $C-H$ dari cincin benzen (Gautam dan Tiwari, 2020; Peng, dkk., 2012; Yang, dkk., 2012a) yang tidak ada di Fe_3O_4 . Pita pada 586 dan 582 cm^{-1} merupakan adsorpsi karakteristik untuk vibrasi regangan $Fe-O$ dari oksida besi (Abate, dkk., 2020).

Gambar 1.6. Spektre FTIR AH, Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 -AH

Karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk mengetahui kristalinitas puncak-puncak utama dan ukuran partikel Fe_3O_4 -AH. Hasil yang tersaji pada gambar 1.7 memperlihatkan nilai intensitas berada pada daerah $2\theta=30,12, 35,61, 43,01, 57,39,$ dan $62,64^\circ$. Puncak-puncak karakteristik tersebut sesuai dengan Indeks Miller pada JCPDS nomor 00-019-0629, yaitu memiliki nilai (hkl): (220), (311), (400), (511) dan (440). Referensi lain dari difraktogram Fe_3O_4 -AH disajikan pada tabel 1.2. Berdasarkan difraktogram gambar 1.4, dapat diketahui bahwa Fe_3O_4 -AH memiliki puncak-puncak yang sama dengan Fe_3O_4 , tetapi mengalami penurunan intensitas. Hal tersebut menunjukkan bahwa magnetit pada Fe_3O_4 -AH memiliki struktur yang sama dengan Fe_3O_4 tetapi mengalami penurunan kristalinitas. Penurunan kristalinitas magnetit pada Fe_3O_4 -AH mengindikasikan bahwa permukaan Fe_3O_4 berinteraksi dengan asam humat, sehingga dapat disimpulkan bahwa imobilisasi asam humat oleh Fe_3O_4 telah berhasil dilakukan.



Gambar 1.7 Spektra FTIR Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 -AH

Tabel 1.2. Hasil analisis difraktogram Fe_3O_4 -AH hasil sintesis

Penelitian ini		Gautam dan Triwati, (2020)		Chen, dkk., (2014)		Abate, dkk., (2020)	
2θ (°)	Nilai d	2θ (°)	Nilai d	2θ (°)	Nilai d	2θ (°)	Nilai d
30,12	220	30,10	220	30,30	220	30,25	220
35,61	311	35,30	311	35,40	311	35,61	311
43,01	400	43,10	400	42,60	400	43,89	400
		53,40	511	53,90	422	53,71	422
57,39	511	57,00	440	57,20	511	57,22	511
62,64	440	62,60	440	62,80	440		440

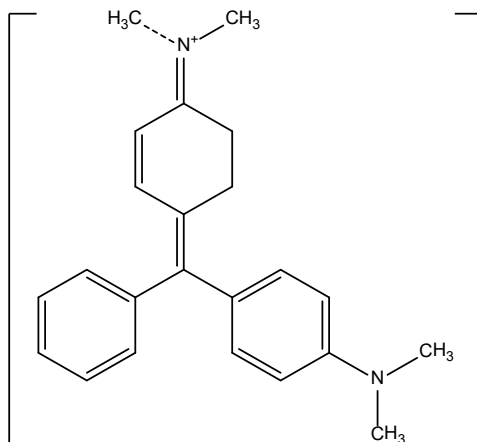
Beberapa peneliti melakukan pengukuran magnetik pada Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 -AH. Pengukuran magnetik nanopartikel Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 -AH diukur dalam medan magnet terapan antara -15000 sampai +15000 Oe. Temuan *vibrating sample magnetometer* (VSM) menunjukkan karakteristik superparamagnetik khas dari nanopartikel Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 -AH dengan magnetisasi saturasi dari *loop histeresis* magnetik

masing-masing 84,40 dan 70,05 emu/g (Gautam & Tiwari, 2020), 70 dan 66 emu/g (Singhal, dkk., 2017). Penurunan nilai saturasi magnetik dari nanopartikel Fe_3O_4 -AH dapat dikaitkan dengan pelapisan HA pada permukaan nanopartikel Fe_3O_4 (Zhang, dkk. 2013).

Beberapa peneliti memanfaatkan Fe_3O_4 -AH untuk mengurangi bahan-bahan pencemar di lingkungan, baik anorganik maupun organik, misalnya pengambilan uranium dalam air laut (Singhal, dkk., 2017), adsorpsi metilen biru (Zhang, dkk., 2013), adsorpsi fosfat (Rashid, dkk., 2017), remediasi limbah cair zat warna *malachite green* (Abate, dkk., 2020; Gautam & Tiwari, 2020).

C. Kajian Adsorpsi Zat Warna Malachite Green

Malachite green ($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2$) adalah pewarna kationik yang larut dalam air yang termasuk dalam kategori *triphenylmethane* (gambar 1.8). *Malachite green* merupakan padatan hijau gelap yang dibuat dengan mengondensasi satu bagian benzaldehid dengan dua bagian *diemethylaniline* menggunakan asam sulfat pekat atau seng klorida. *Malachite green* biasanya digunakan untuk pewarnaan kapas, sutra, kertas, kulit, pembuatan cat, tinta cetak, dan akuakultur (Raval, dkk., 2016)

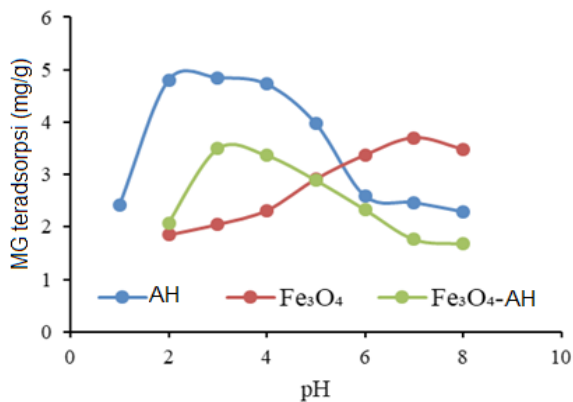


Gambar 1.8. Struktur kimia zat warna *malachite green*

Malachite green tersedia dalam beberapa bentuk, sebagai garam oksalat atau hidroklorida dalam larutan minimal 50% dan campuran garam asetat serta hidroklorida. *Malachite green* memiliki berat molekul 364,92 g/mol dengan panjang gelombang maksimum (λ_{max}) 618 nm (Ghasemi, dkk., 2016). Pewarna organik dapat dipengaruhi oleh pH dan karena warnanya berubah dalam pH yang berbeda, banyak pewarna organik seperti *malachite green* digunakan sebagai indikator pH.

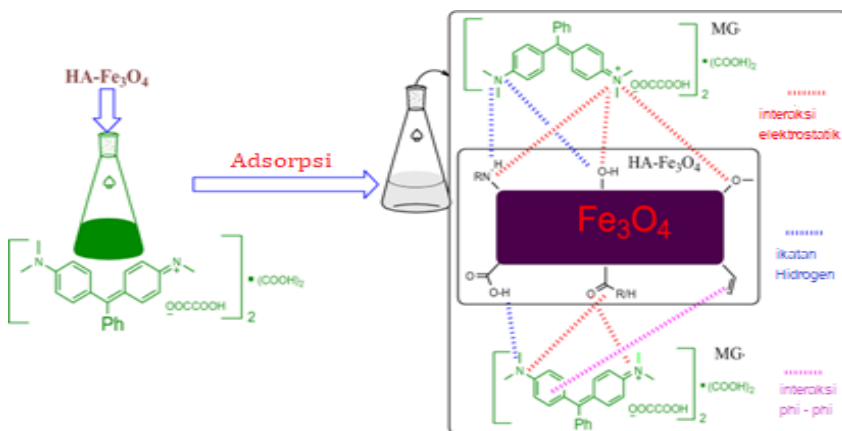
1. Pengaruh pH Media

Pengaruh pH media atau pH larutan pada proses adsorpsi termasuk salah satu faktor penting di mana keasaman (pH) larutan akan memengaruhi spesiasi adsorbat dan situs aktif adsorben yang ada dalam larutan melalui hidrolisis, kompleksasi, dan reaksi redoks selama perolehan kembali logam. Ion H^+ dan OH^- dalam lautan air akan memengaruhi karakter spesi adsorbat dan adsorben dalam proses adsorpsi. Dalam penelitian adsorpsi zat warna *malachite green* pada Fe_3O_4-AH , optimasi pH dilakukan untuk mempelajari pengaruh keasaman media terhadap kestabilan dan kemampuan adsorben untuk menyerap zat warna *malachite green*.



Gambar 1.9. Pengaruh pH terhadap *malachite green* yang teradsorpsi

Adsorpsi zat warna *malachite green* oleh adsorben Fe_3O_4 mengalami kenaikan dari pH 2 sampai pH 7, kemudian turun pada pH 8 (gambar 1.9). Hal ini dikarenakan permukaan magnetit memiliki muatan ketika terdispersi dalam media air. Muatan ini timbul akibat permukaan hidroksil yang bersifat amfoter, $\text{Fe}-\text{OH}$ dipermukaan dapat bereaksi dengan ion H^+ menjadi $(\text{Fe}-\text{OH}_2^+)$ dan dengan ion OH^- menjadi $\text{Fe}-\text{O}^-$ tergantung pada pH larutan. Permukaan $\text{Fe}-\text{OH}$ akan bersifat netral pada pH_{pzc} . Ketika pH lebih rendah dari pH_{pzc} Fe_3O_4 (pH_{pzc} $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 6,4$), permukaan Fe_3O_4 bermuatan positif karena mengalami protonasi sehingga dapat bereaksi dengan anion (Yang, dkk., 2012). Hal tersebut dibuktikan dengan jumlah zat warna *malachite green* yang teradsorpsi sedikit pada pH 2-6, sedangkan pada pH yang lebih tinggi dari pH_{pzc} Fe_3O_4 akan bermuatan negatif karena mengalami deprotonasi, sehingga pada pH 7 jumlah adsorpsi zat warna *malachite green* mengalami peningkatan, kemudian turun pada pH 8 karena kandungan OH^- yang berlebih. Oleh karena itu, pH optimum adsorben Fe_3O_4 untuk adsorpsi zat warna *malachite green* pada pH 7 dengan daya serap sebesar 3,704 mg/g.



Gambar 1.10. Mekanisme reaksi yang diusulkan untuk adsorpsi *malachite green* (MG) pada Fe_3O_4 -AH (Abate, dkk., 2020)

Pada adsorben $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AH}$, pH optimum untuk adsorpsi zat warna *malachite green* terjadi pada pH 3 dengan daya serap sebesar 3,491 mg/g. Pelapisan asam humat pada magnetit mengubah muatan permukaan magnetit. Asam humat memiliki gugus fungsi, yaitu karboksilat (-COOH) dan fenolik (-OH) yang akan terikat dengan gugus aktif pada permukaan magnetit yang mengakibatkan perubahan muatan pada permukaan partikel (Hu, dkk., 2010). Ketika pH lebih rendah dari pH_{pzc} ($\text{pH}_{\text{pzc}} \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AH} \sim 2,3$), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AH}$ bermuatan positif sehingga memiliki interaksi yang lemah dengan kation *malachite green* (Peng, dkk., 2012). Namun, ketika pH lebih tinggi dari pH_{pzc} , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AH}$ bermuatan negatif, karena asam karboksilat dalam asam humat membentuk ion karboksilat sehingga meningkatkan penyerapan zat warna *malachite green* (Yang, dkk., 2012). Hal ini dapat dilihat dari hasil percobaan dari pH 2 ke 3 penyerapan zat warna *malachite green* oleh $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AH}$ mengalami peningkatan, kemudian mengalami penurunan dari pH 4 sampai pada pH 8. Penghilangan *malachite green* menggunakan $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AH}$ dapat timbul dari interaksi antara orbital π dari bagian humat, bahan pelapis adsorben, dan kerapatan elektronik dalam cincin pewarna aromatik, interaksi elektrostatis karena gugus fungsi terpolarisasi pada permukaan interaksi ikatan adsorben dan hidrogen antara pewarna dan gugus hidroksil dari AH adalah gaya interaksi utama (gambar 1.10).

Pada optimasi pH, terlihat bahwa AH memiliki daya serap yang paling tinggi diantara yang lain. Hal ini dimungkinkan karena keseluruhan gugus aktif yang terdapat pada AH digunakan untuk berikatan dengan zat warna *malachite green*. Meskipun memiliki daya serap yang tinggi, namun pemisahan kembali adsorben dengan larutan adsorbat tidak semudah ketika terdapat magnetit di dalamnya. Perubahan pH pada saat proses adsorpsi juga diamati (Tabel 1.3). Perubahan pH pada peristiwa adsorpsi

dapat berlangsung karena terjadi perubahan, baik pada adsorben maupun adsorbat yang terlibat. Ketika terjadi peristiwa adsorpsi, adsorben dapat melepaskan H^+ sehingga berubah menjadi suatu anion yang berinteraksi dengan kation adsorbat melalui interaksi elektrostatis. Karena terjadi pelepasan H^+ dari adsorben, maka tingkat keasaman larutan adsorbat akan meningkat atau menjadi lebih rendah.

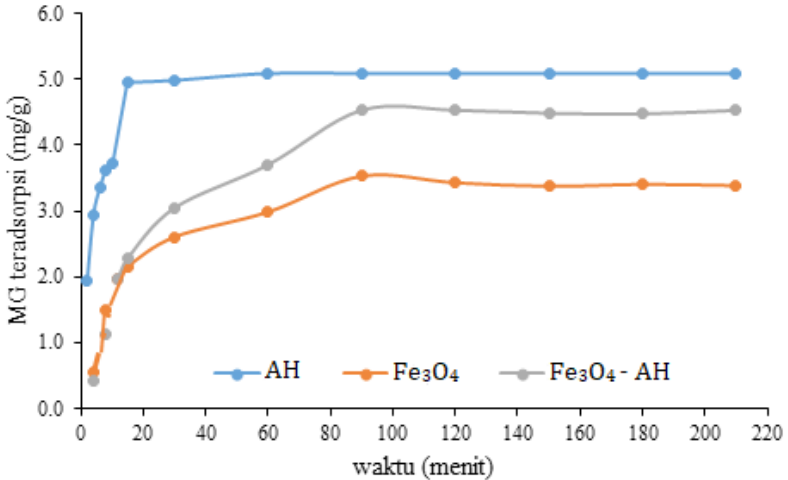
Tabel 1.3. pH larutan media sebelum dan sesudah adsorpsi

Asam Humat		Magnetit		Fe_3O_4 -AH	
pH Awal	pH Akhir	pH Awal	pH Akhir	pH Awal	pH Akhir
2	3	2	3	2	3
3	4	3	4	3	4
4	4	4	4	4	4
5	5	5	5	5	5
6	6	6	6	6	6
7	7	7	7	7	6
8	7	8	7	8	7

2. Pengaruh Waktu Kontak

Tujuan kajian ini adalah untuk mengetahui pengaruh pertambahan waktu kontak antara adsorben dengan adsorbat pada proses adsorpsi. Gambar 1.11 menampilkan pengaruh waktu terhadap penyerapan *malachite green*. Pada gambar 1.11 dapat dilihat bahwa jumlah zat warna *malachite green* yang terserap semakin meningkat pada kondisi awal interaksi dari menit ke-2 sampai menit ke-60 untuk adsorben asam humat, sedangkan pada magnetit dan Fe_3O_4 -AH kapasitas adsorpsi naik dari menit ke-4 hingga menit ke- 90. Hal ini dimungkinkan karena jumlah situs aktif yang tersedia pada adsorben masih banyak yang belum terisi.

Kondisi situs aktif yang belum jenuh ini menyebabkan zat warna *malachite green* mudah dan cepat berinteraksi dengan adsorben.

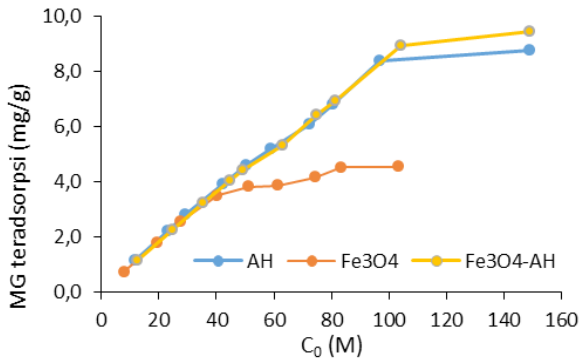


Gambar 1.11. Pengaruh waktu terhadap *malachite green* yang teradsorpsi

Semakin bertambahnya waktu kontak untuk adsorben asam humat dari menit ke- 60, dan dari menit ke- 90 (untuk Fe₃O₄-AH dan magnetit), jumlah zat warna yang teradsorpsi menjadi konstan. Hal ini dikarenakan situs aktif yang tersedia dari masing-masing adsorben sudah penuh terisi atau jenuh sehingga zat warna *malachite green* yang terserap tidak mengalami kenaikan yang signifikan atau berjalan melambat. Peristiwa melambatnya laju reaksi ini sering disebut dengan tercapainya kesetimbangan. Sehingga, dapat disimpulkan bahwa adsorpsi zat warna *malachite green* pada adsorben asam humat memiliki waktu kontak optimum 60 menit, sedangkan pada magnetit dan Fe₃O₄-AH terjadi pada waktu kontak 90 menit.

3. Pengaruh Konsentrasi Adsorbat

Percobaan pengaruh konsentrasi adsorbat dilakukan dengan memvariasi konsentrasi larutan adsorbat pada kondisi optimum pH dan waktu (gambar 1.12). Berdasarkan gambar 1.12, dapat diketahui bahwa pada awal adsorpsi, kenaikan jumlah *malachite green* yang teradsorpsi naik dengan cepat dan kemudian mengalami kenaikan yang kecil hingga tidak signifikan ataupun terjadi penurunan. Hal ini dapat dijelaskan berdasarkan kenyataan bahwa setiap adsorben memiliki situs aktif dalam jumlah yang terbatas.



Gambar 1.12. Pengaruh konsentrasi terhadap *malachite green* yang teradsorpsi

Pada konsentrasi awal *malachite green* yang rendah, diperoleh persentase penyerapan yang relatif tinggi sebagai hasil dari rasio tinggi antara situs pengikatan permukaan adsorben terhadap konsentrasi zat warna, yang berarti bahwa jumlah molekul pewarna lebih sedikit yang bersaing untuk mendapatkan situs pengikatan yang tersedia pada adsorben. Seiring meningkatnya konsentrasi kesetimbangan, jumlah *malachite green* yang teradsorpsi juga cenderung bertambah dengan semakin banyaknya situs aktif adsorben yang terisi adsorbat hingga akhirnya akan mengalami penurunan ataupun tetap seiring dengan telah jenuhnya atau telah

terisi semua situs aktif adsorben. Kondisi optimum adsorpsi zat warna *malachite green* oleh asam humat hasil penelitian terjadi pada konsentrasi larutan awal adsorbat 96,95 mg/L dengan jumlah *malachite green* yang teradsorpsi sebesar 8,378 mg/g. Pada magnetit, penyerapan maksimal terjadi pada konsentrasi 83,48 mg/L dengan besarnya *malachite green* yang teradsorpsi 4,510 mg/g dan pada konsentrasi 104,14 mg/L untuk Fe_3O_4 -AH dengan *malachite green* teradsorpsi sebesar 8,944 mg/g. Hal ini membuktikan bahwa pelapisan Fe_3O_4 menggunakan AH mampu meningkatkan kemampuan adsorpsi Fe_3O_4 maupun AH itu sendiri. Adanya senyawa magnetit pada AH menambah kemudahan dalam pemisahan kembali adsorben dengan larutan adsorbatnya.

D. Kesimpulan

Hasil karakterisasi gugus fungsi asam humat hasil isolasi, magnetit dan Fe_3O_4 -AH, menunjukkan gugus fungsi yang khas, yaitu -OH, -COOH, C=O, dan Fe-O. Hasil karakterisasi XRD pada Fe_3O_4 -AH juga memperlihatkan puncak yang khas. Hal ini menunjukkan keberhasilan pelapisan asam humat pada magnetit menggunakan metode kopresipitasi yang ramah lingkungan. Luas permukaan hasil pelapisan juga meningkat. Kajian adsorpsi menunjukkan peningkatan kemampuan adsorpsi Fe_3O_4 yang dilapisi AH pada optimasi konsentrasi awal adsorbat.

Daftar Pustaka

Abate, G. Y., Alene, A. N., Habte, A. T., & Addis, Y. A. (2020). Adsorptive Removal of Basic Green Dye from Aqueous Solution Using Humic Acid Modified Magnetite Nanoparticles: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Journal of Polymers and the Environment*, 0123456789.

- Alvarez-Puebla, R. A., & Garrido, J. J. (2005). Effect of pH on the aggregation of a gray humic acid in colloidal and solid states. *Chemosphere*.
- Chen, R. P., Zhang, Y. L., Wang, X. Y., Zhu, C. Y., Ma, A. J., & Min, W. jiang. (2014). Removal of methylene blue from aqueous solution using humic-acid coated magnetic nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 10, 37–41.
- Faisal, A. A. H., Abdul-Kareem, M. B., Mohammed, A. K., Naushad, M., Ghfar, A. A., & Ahamad, T. (2020). Humic acid coated sand as a novel sorbent in permeable reactive barrier for environmental remediation of groundwater polluted with copper and cadmium ions. *Journal of Water Process Engineering*, 36(April), 101373.
- Friák, M., Schindlmayr, A., & Scheffler, M. (2014). *Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite*. May.
- Gautam, R. K., & Tiwari, I. (2020). Humic acid functionalized magnetic nanomaterials for remediation of dye wastewater under ultrasonication: Application in real water samples, recycling and reuse of nanosorbents. *Chemosphere*, 245, 125553.
- Ghasemi, M., Mashhadi, S., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2016). Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalized activated carbon with high adsorption capacity for Malachite green dye. *Journal of Molecular Liquids*, 213, 317–325.
- Hou, L. (2020). *Mechanisms that control the adsorption – desorption behavior of phosphate on magnetite nanoparticles : the role of particle size and surface*. 2378–2388.
- Hu, J. D., Zevi, Y., Kou, X. M., Xiao, J., Wang, X. J., & Jin, Y. (2010). Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions. *Science of the Total Environment*, 408(16), 3477–3489.

- Jiang, W., Cai, Q., Xu, W., Yang, M., Cai, Y., Dionysiou, D. D., & O'Shea, K. E. (2014). Cr(VI) adsorption and reduction by humic acid coated on magnetite. *Environmental Science and Technology*.
- Keyhanian, F., & Shariati, S. (2016). Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S348–S354.
- Khan, M. Y., Mangrich, A. S., Schultz, J., Grasel, F. S., Mattoso, N., & Mosca, D. H. (2015). Green chemistry preparation of superparamagnetic nanoparticles containing Fe₃O₄ cores in biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 116, 42–48.
- Madrakian, T., Afkhami, A., Ahmadi, M., Mondal, P., Anweshan, A., Purkait, M. K., Atacan, K., Çakıroğlu, B., Özacar, M., Güy, N., Çakar, S., Özacar, M., Bagtash, M., Yamini, Y., Tahmasebi, E., Zolgharnein, J., Dalirnasab, Z., de Rezende, F. M., Furlan, C. M., ... He, Z. (2020). Adsorption optimization by response surfacMelamine-based dendrimer amine-modified magnetic nanoparticles as an efficient Pb(II) adsorbent for wastewater treatment:e methodology. *Chemosphere*, 152(1), 106–110.
- Peng, L., Qin, P., Lei, M., Zeng, Q., Song, H., Yang, J., Shao, J., Liao, B., & Gu, J. (2012). Modifying Fe₃O₄ nanoparticles with humic acid for removal of Rhodamine B in water. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210, 193–198.
- Rashid, M., Price, N. T., Gracia Pinilla, M. Á., & O'Shea, K. E. (2017). Effective removal of phosphate from aqueous solution using humic acid coated magnetite nanoparticles. *Water Research*, 123, 353–360.
- Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Nanoparticles Loaded Biopolymer as Effective Adsorbent for Adsorptive Removal of Malachite Green from Aqueous Solution. *Water Conservation Science and Engineering*, 1, 69–81.
- Shen, Y. F., Tang, J., Nie, Z. H., Wang, Y. D., Ren, Y., & Zuo, L. (2009). Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for

- wastewater purification. *Separation and Purification Technology*, 68(3), 312–319.
- Singhal, P., Jha, S. K., Pandey, S. P., & Neogy, S. (2017). Rapid extraction of uranium from sea water using Fe_3O_4 and humic acid coated Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 335, 152–161.
- Sulistyaningsih, T., Santosa, S. J., Siswanta, D., & Rusdiarso, B. (2016). Adsorption of $[\text{AuCl}_4]^-$ on ultrasonically and mechanical-stirring assisted $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3$ hydrotalcite-magnetite. *Indonesian Journal of Chemistry*, 16(3).
- Sulistyaningsih, T., Santosa, S. J., Siswanta, D., & Rusdiarso, B. (2017). Synthesis and Characterization of Magnetites Obtained from Mechanically and Sonochemically Assisted Co-precipitation and Reverse Co-precipitation Methods. *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*, 5(1), 16–19.
- Tajali Rad, F., Kefayati, H., & Shariati, S. (2018). Synthesis of propyl aminopyridine modified magnetite nanoparticles for cadmium(II) adsorption in aqueous solutions. *Applied Organometallic Chemistry*.
- Yang, S., Zong, P., Ren, X., Wang, Q., & Wang, X. (2012a). Rapid and highly efficient preconcentration of Eu(III) by core-shell structured Fe_3O_4 @Humic acid magnetic nanoparticles. *ACS Applied Materials and Interfaces*.
- Yang, S., Zong, P., Ren, X., Wang, Q., & Wang, X. (2012b). Rapid and Highly Efficient Preconcentration of Eu(III) by Core – Shell Rapid and Highly Efficient Preconcentration of Eu(III) by Core – Shell Structured Fe_3O_4 @ Humic Acid Magnetic Nanoparticles. *American Chemical Society*, 4, 6891–6900.
- Zhang, X., Zhang, P., Wu, Z., Zhang, L., Zeng, G., & Zhou, C. (2013). Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 435, 85–90.

**Deasetilasi Kitin dari Cangkang Bekicot
(*Achatina ullica*) menjadi Kitosan dan
Aplikasinya sebagai *Edible Film***

**Megawati*, Astrilia Damayanti, dan Rizki Widyastuti
Program Studi Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia, FT
Universitas Negeri Semarang**

***email: megawati@mail.unnes.ac.id_**

Abstrak

Plastik merupakan polimer sintesis yang tidak dapat terdegradasi oleh mikroorganisme, sehingga perlu dikembangkan plastik ramah lingkungan. Pengolahan cangkang bekicot menjadi kitin dan selanjutnya diproses menjadi kitosan dapat diaplikasikan menjadi *edible film* yang dapat menggantikan plastik sintesis. Pengambilan kitin dilakukan dengan deproteinasi dan demineralisasi. Deproteinasi dilakukan dengan mencampur cangkang bekicot dan 1:10 (w/v) NaOH 3,5% (w/v) dan merefluksnya selama 2 jam. Sedangkan demineralisasi dilakukan dengan merefluks campuran serbuk hasil deproteinasi dengan 1:15 (w/v) HCl 1M selama 30 menit. Kitin dapat ditransformasikan menjadi kitosan melalui deasetilasi menggunakan NaOH 40% (w/v) dengan perbandingan 1:20 (w/v) dan merefluksnya selama 1 jam. Kitosan yang diperoleh dihitung rendemennya dan dikarakterisasi menggunakan FTIR untuk mengetahui derajat deasetilasinya. Pembuatan *edible film* dilakukan dengan mereaksikan 1 g kitosan dengan 100 mL asam asetat 1% pada suhu 50°C selama 1 jam. Hasil deproteinasi cangkang bekicot menghasilkan rendemen 70,47%, sedangkan proses demineralisasi menghasilkan rendemen 25,27%. Pada deasetilasi kitin dari cangkang bekicot dengan variasi suhu 50, 60, 70, 80, dan 90°C masing-masing menghasilkan rendemen 79,2; 79; 82,4; 79 dan 85%. Suhu 90°C merupakan kondisi optimum proses deasetilasi kitin. Derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh 79,42% dan *edible film* yang dihasilkan berupa lembaran tipis tak berwarna dan kaku.

Kata Kunci: cangkang bekicot, deasetilasi, *edible film*, kitin, kitosan

A. Pendahuluan

Bahan makanan pada umumnya sangat sensitif dan mudah mengalami penurunan kualitas. Salah satu cara untuk mencegah atau memperlambat kerusakan adalah dengan pengemasan yang tepat. Plastik merupakan bahan pengemas yang banyak digunakan saat ini dan mempunyai beberapa kekurangan sehingga dianggap kurang efisien. Plastik memiliki sifat *barrier* terhadap oksigen, karbondioksida, serta uap air yang baik, dan harganya tidak terlalu mahal. Namun, bahan pengemas tersebut sulit diuraikan oleh mikroorganisme pembusuk, sehingga dapat mencemari lingkungan. Beberapa pendekatan yang dilakukan saat ini dalam memecahkan masalah lingkungan antara lain daur ulang dan teknologi pengolahan sampah (Apriyanto, 2007).

Seiring dengan meningkatnya kesadaran masyarakat terhadap pelestarian lingkungan, perlu dikembangkan suatu plastik yang bersifat ramah lingkungan/*biodegradable*. Plastik *biodegradable* terbuat dari material yang dapat diperbarui, yaitu senyawa-senyawa yang terdapat dalam tanaman, misalnya selulosa atau yang berasal dari hewan misalnya kolagen, kasein, kitin, protein atau lipida (Apriyanto, 2007).

Bekicot (*Achatina fullica*) merupakan hama persawahan yang sering dimanfaatkan masyarakat sebagai pakan ternak. Selain sebagai pakan ternak, cangkangnya dapat digunakan sebagai hiasan, tetapi tidak jarang cangkang bekicot dibuang begitu saja dan dibiarkan membusuk yang akhirnya menimbulkan dampak negatif bagi lingkungan. Salah satu alternatif upaya pemanfaatan limbah cangkang bekicot agar bernilai ekonomis adalah pengolahan menjadi kitin dan kitosan (Rahmadani, 2011).

Kitin adalah senyawa karbohidrat yang termasuk dalam polisakarida, tersusun atas monomer-monomer asetil glukosamin yang

saling berikatan dengan ikatan 1,4 beta membentuk suatu unit polimer linier, yaitu (1,4)-2-asetamida-2-deoksi-D-glukosa atau beta-(1,4)-N-asetil glukosamin (Rakhmawati, 2007). Kitin diperoleh dengan melakukan proses pemurnian. Proses isolasi kitin terdiri dua tahap utama, yaitu deproteinasi dan demineralisasi. Salah satu senyawa turunan kitin yaitu kitosan yang dibuat dengan cara mendeasetilasi senyawa kitin (Rahmadani, 2011).

Kitosan merupakan biopolimer alami turunan dari kitin melalui proses deasetilasi yang berasal dari cangkang *crustaseae*. Pemanfaatan kitosan dalam bidang industri di Indonesia belum banyak digunakan, misalnya kitosan dapat digunakan sebagai penstabil, pengental, pengemulsi makanan, dan pembentuk lapisan pelindung jernih/*film*. Sifat kitosan yang tidak berbahaya, *biodegradable* dan *biocompatible*, telah banyak digunakan sebagai kemasan *edible film*.

Edible film adalah lapisan tipis yang dibuat dari bahan yang dapat dimakan, dibentuk di atas komponen makanan (*film*), atau diletakkan di antara komponen makanan (*coating*) yang berfungsi sebagai penghambat terhadap transfer massa (misalnya kelembapan, oksigen, lipida, zat terlarut), sebagai *carrier* bahan makanan atau aditif, dan untuk meningkatkan penanganan makanan (Astuti, 2008). Kelebihan *edible film* sebagai pengemas produk pangan antara lain dapat melindungi produk dari pengaruh lingkungan dan kontaminan, sifatnya yang transparan sehingga penampakan produk yang dikemas masih terlihat dan dapat dimakan sehingga tidak menyebabkan pencemaran lingkungan (Astuti, 2008).

1. Bekicot

Bekicot atau *Achatina fulica* adalah siput darat yang tergolong dalam suku *Achatinidae* dengan kalsifikasinya (Rakhmawati, 2007), yang ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Klasifikasi ilmiah bekicot

Klasifikasi Ilmiah	Keterangan
Divisio	<i>Mollusca</i>
Kelas	<i>Gastropoda</i>
Ordo	<i>Pulmonata</i>
Familia	<i>Achatinidae</i>
Genus	<i>Achatina</i>
Spesies	<i>Achatina fullica</i>

Bekicot (gambar 2.1) termasuk dalam golongan *mollusca*, mempunyai tubuh lunak yang dilindungi oleh cangkang yang keras dan merupakan hama persawahan yang sering dimanfaatkan oleh masyarakat sebagai pakan ternak, seperti itik. Selain itu, daging bekicot dapat dimanfaatkan sebagai sumber protein dalam makanan manusia karena banyak mengandung asam amino esensial dan bisa dipakai untuk obat tradisional. Bekicot juga sudah menjadi komoditas ekspor sehingga menyisakan cangkang bekicot dalam jumlah banyak.



Gambar 2.1. Bekicot

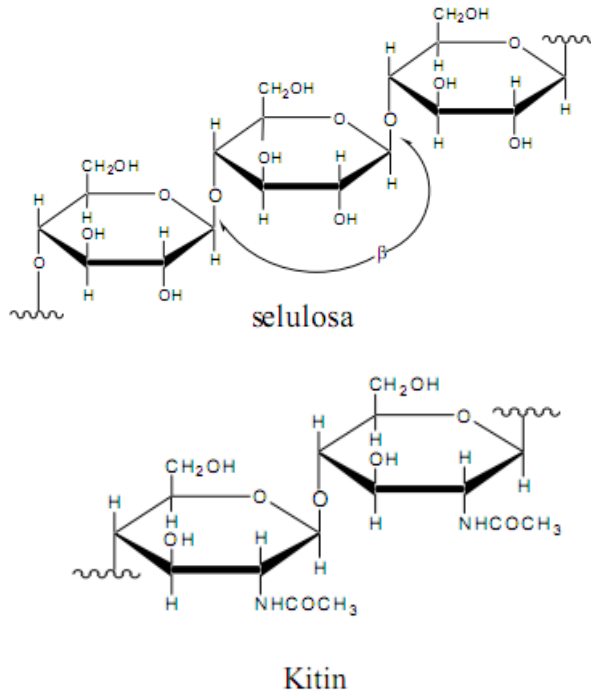
Pemanfaatan limbah cangkang bekicot di Indonesia belum optimal, biasanya hanya dipakai sebagai bahan campuran makanan ternak (Puspitasari, 2007). Cangkang bekicot juga dapat digunakan sebagai hiasan, tetapi tidak jarang cangkang bekicot dibuang begitu saja dan dibiarkan membusuk yang akhirnya menimbulkan dampak negatif bagi lingkungan. Cangkang bekicot banyak mengandung senyawa, antara lain protein, lemak, air, kitin, dan mineral-mineral seperti kalsium, kalium, magnesium, besi, seng, dan mangan (Rakhmawati, 2007).

2. Kitin

Kitin merupakan bahan organik utama yang terdapat pada kelompok hewan crustaceae, insekta, fungi, *Mollusca*, dan arthropoda. Kitin diketahui terdapat pada kulit siput, kepiting, kerang, dan bekicot (Kusumaningsih, 2004). Kitin adalah senyawa karbohidrat yang termasuk dalam polisakarida, tersusun atas monomer-monomer asetil glukosamin yang saling berikatan dengan ikatan 1,4 beta membentuk suatu unit polimer linier, yaitu (1,4)-2-asetamido-2-deoksi-D-glukosa atau beta-(1,4)-N-asetil glukosamin (Rakhmawati, 2007). Kitin merupakan polimer alam terbanyak di dunia setelah selulosa (Azhar, 2010). Struktur molekul kitin mirip selulosa. Struktur senyawa kitin dan selulosa dapat dilihat pada gambar 2.2. Prosentase kandungan kitin berbeda untuk tiap jenis hewan (Puspitasari, 2007). Cangkang kering arthropoda rata-rata mengandung 20–50% kitin (Kusumaningsih, 2004). Kitin diperoleh dengan melakukan proses pemurnian. (Rakhmawati, 2007).

Proses isolasi kitin terdiri dua tahap utama, yaitu deproteinasi dan demineralisasi. Deproteinasi bertujuan untuk proses menghilangkan protein yang terdapat pada cangkang bekicot. Tahap

ini dilakukan dengan penambahan NaOH pada konsentrasi yang rendah. Protein dari kitin akan terekstrak dalam bentuk Na-proteinat. Ion Na^+ dari NaOH akan mengikat ujung rantai protein yang bermuatan negatif dan mengendap menghasilkan gumpalan putih. Demineralisasi bertujuan untuk menghilangkan mineral-mineral yang terkandung dalam cangkang bekicot. Proses pemisahan mineral yang ada yang pada kitin terutama CaCO_3 ditunjukkan dengan terbentuknya gas CO_2 yang berupa gelembung udara. Tahap ini dilakukan dengan menambahkan HCl encer (Rakhmawati, 2007) dan kemudian terjadi reaksi (Kusumaningsih 2004).



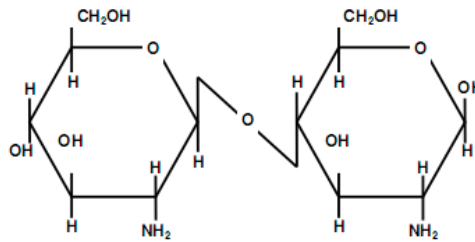
Gambar 2.2. Struktur Selulosa dan Kitin

Salah satu senyawa turunan kitin yaitu kitosan yang dibuat dengan cara mendeasetilasi senyawa kitin (Rahmadani, 2011). Kitin

yang telah dihilangkan gugus asetilnya melalui proses deasetilasi disebut kitosan.

3. Kitosan

Kitosan adalah polisakarida alami hasil dari proses deasetilasi (penghilangan gugus-COCH₃) kitin menggunakan larutan basa atau enzim, dan polisakarida terbesar setelah selulosa (Pranoto, 2007). Struktur kitosan dapat dilihat pada gambar 2.3.



Gambar 2.3. Struktur kitosan

Deasetilasi merupakan proses penghilangan gugus asetil. Proses deasetilasi bertujuan untuk memutuskan ikatan kovalen antara gugus asetil dengan nitrogen pada gugus asetamida kitin sehingga berubah menjadi gugus amina (NH₂) (Azhar, 2010). Proses deasetilasi kitosan (penghilangan gugus asetil) kitin menjadi kitosan dapat dilakukan secara kimiawi maupun enzimatik. Secara kimiawi, deasetilasi kitin dilakukan dengan penambahan NaOH (Kolodziejska, dkk., 2000) sedangkan secara enzimatik digunakan enzim kitin deasetilase (CDA) (Astuti, 2008). Proses deasetilasi kitin dapat dilakukan dengan cara memanaskan kitin dalam larutan basa kuat konsentrasi tinggi (Bastaman, 1989, Azhar, 2010).

Kitosan merupakan senyawa yang tidak larut dalam air, larutan basa kuat, sedikit larut dalam HCl dan HNO₃ dan tidak larut dalam

H_2SO_4 (Azhar, 2010). Kitosan merupakan poliglukosamin yang dapat larut dalam kebanyakan asam seperti asam asetat, asam laktat atau asam-asam organik (adipat, malat), asam mineral seperti HCl, HNO_3 pada konsentrasi 1% dan mempunyai daya larut terbatas dalam asam fosfat dan tidak larut dalam asam sulfat (Astuti, 2008).

Ukuran besarnya penghilangan gugus asetil pada gugus asetamida kitin dikenal dengan istilah derajat deasetilasi (DD). Derajat deasetilasi adalah salah satu karakteristik kimia yang paling penting karena derajat deasetilasi mempengaruhi performa dari kitosan pada banyak aplikasinya (Azhar, 2010). Derajat deasetilasi kitin terhadap kitosan biasanya berkisar antara 70–100% (Rakhmawati, 2007). Metode yang dapat dipakai untuk penentuan derajat deasetilasi di antaranya adalah ninhydrin tes, titrasi potensiometri linier, spektroskopi inframerah dekat, titrasi hydrogen bromide, spektroskopi NMR, spektroskopi FTIR, dan turunan spektroskopi UV (Puspitasari, 2007).

FTIR (*Fourier Transform Infrared*) adalah suatu metode karakteristik gugus fungsi berdasarkan pada serapan radiasi inframerah oleh atom yang mengalami vibrasi (Azhar, 2010). Analisis ini berdasarkan pada fakta bahwa molekul memiliki frekuensi vibrasi yang spesifik. Derajat deasetilasi kitosan yang terbentuk ditentukan dengan spektroskopi FTIR dengan bilangan gelombang berkisar $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (Puspitasari, 2007). Penentuan derajat deasetilasi dengan spektroskopi inframerah dapat dilakukan dengan metode *base line* yang dirumuskan oleh Baxter (Rakhmawati, 2007). Derajat deasetilasi dihitung dari perbandingan antara absorbansi pada 1655 cm^{-1} dengan absorbansi 3450 cm^{-1} dengan Persamaan (1).

$$DD = 100 - [(A_{1655}/A_{3450}) \times 115] \quad (1)$$

Derajat deasetilasi menentukan muatan gugus amina bebas dalam polisakarida serta digunakan dalam membedakan antara kitin dan kitosan. Semakin banyak gugus amina bebas, maka kitosan semakin murni (Puspitasari, 2007). Semakin tinggi derajat deasetilasi, maka kualitas kitosan semakin baik (Rakhmawati, 2007). Sifat dan mutu kitosan dapat dilihat pada Tabel 2.2 dan derajat deasetilasi kitosan disajikan pada Tabel 2.3.

Penelitian tentang deasetilasi kitin telah banyak diteiliti. Menurut Puspawati dan Simpen (2010) proses deasetilasi kitin menggunakan konsentrasi NaOH 50; 55 dan 60% diperoleh rendemen kitosan sebanyak 50,40; 50,62 dan 54,90% dengan suhu 120°C selama 4 jam. Adapun derajat deasetilasi yang diperoleh secara berturut-turut adalah 74,66; 77,25 dan 88,04%. Hasil penelitian Azhar (2010) menunjukkan bahwa proses deasetilasi kitin yang dilakukan menggunakan NaOH 40 dan 50% pada suhu 100°C selama 5 jam diperoleh derajat deasetilasi 57,3183 dan 65,6364%.

Tabel 2.2. Sifat dan mutu kitosan
Sumber: *Proton Laboratories Inc (1987) dalam Astuti (2008)*

Sifat	Nilai
Ukuran partikel	Serpihan sampai bubuk
Kadar air (% berat kering)	≤ 10,0
Kadar abu	≤ 2,0
Warna larutan	Jernih
Derajat Deasetilasi (%)	≥ 70
Viskositas (cps)	
Rendah	< 200
Medium	200-799
Tinggi	800-2000
Ekstra tinggi	> 2000

Tabel 2.3. Derajat deasetilasi pada kitosan

Sumber: Samar, dkk (2012)

Perlakuan kitin		DD (%)
Ukuran partikel kitosan	konsentrasi NaOH (%)	
20 mesh	30	67,58 ±0,92
	40	75,77±3,54
	50	78,83±1,05
40 mesh	30	76,89±0,89
	40	78,64±0,86
	50	83,05±0,29
60 mesh	30	88,39±0,49
	40	89,17±0,28
	50	95,19±0,74

Penelitian lainnya, Kusumaningsih (2004) menunjukkan proses deasetilasi yang dilakukan menggunakan NaOH 60% pada suhu 100–140 °C selama 1 jam menghasilkan kitosan dengan derajat deasetilasi 74,78–77,99%. Menurut Ramadhan, dkk. (2010), proses deasetilasi kitin menjadi kitosan dilakukan secara bertahap menggunakan NaOH 50% pada suhu 120°C selama 2 × 3 jam menghasilkan rendemen kitosan dan derajat deasetilasi secara berturut-turut adalah 86,34 dan 88%. Derajat deasetilasi kitosan ditentukan oleh beberapa faktor, yaitu konsentrasi NaOH, suhu, dan lama proses deasetilasinya (Azhar, 2010). Namun, proses deasetilasi menggunakan NaOH 40% pada suhu 50, 60, 70, 80 dan 90°C selama 1 jam belum pernah diteliti, sehingga perlu dilakukan penelitian untuk membandingkan rendemen kitosan dan mengetahui derajat deasetilasi yang diperoleh.

Kitin dan kitosan merupakan senyawa kimia yang mudah menyesuaikan diri, hidrofilik, memiliki reaktivitas kimia yang tinggi (karena mengandung gugus OH dan gugus NH₂) untuk ligan yang bervariasi (sebagai bahan pewarna dan penukar ion). Di samping

itu, ketahanan kimia keduanya cukup baik, yaitu kitosan larut dalam larutan asam, tetapi tidak larut dalam basa dan ikatan silang kitosan memiliki sifat yang sama baiknya dengan kitin, serta tidak larut dalam media campuran asam dan basa (Astuti, 2008).

Banyak sekali potensi kitosan yang sudah banyak diteliti, mulai dari pangan, mikrobiologi, kesehatan, pertanian, dan sebagainya. Aplikasi kitosan dalam bidang pangan salah satunya yaitu sebagai makanan berserat sehingga dapat meningkatkan massa feses, menurunkan respons glikemik dari makanan, dan menurunkan kadar kolesterol. Aplikasi kitosan sebagai antimikrobal untuk pengemas (Astuti, 2008) menggunakan kitosan sebagai bahan dasar pengemas berupa film. Aplikasi kitin, kitosan, dan turunannya dapat dilihat pada tabel 2.4.

Tabel 2.4. Aplikasi kitin, kitosan dan turunannya dalam industri makanan
Sumber: Shahidi, dkk., 1999 dalam Astuti, 2008

Aplikasi	Contoh
Antimikroba	Bakterisidal, fungisidal, dan menghambat kontaminasi jamur pada komoditi pertanian.
Industri <i>edible film</i>	Mengatur perpindahan uap air antara makanan dan lingkungan sekitar; <i>flavour</i> ; mereduksi tekanan parsial oksigen; pengatur suhu; menahan browning enzimatis pada buah; dan mengembalikan tekanan membran.
Bahan aditif	Mempertahankan <i>flavour</i> alami; bahan pengontrol tekstur; bahan pengemulsi; bahan pengental dan stabilizer; dan penstabil warna.
Sifat nutrisi	Sebagian serat diet; penurun kolestrol; persediaan dan tambahan makanan ikan; mereduksi penyerapan lemak; memproduksi protein sel tunggal; bahan antigestris (radang lambung); dan sebagai bahan makanan bayi.
Pengolah limbah makanan padat	Flokulan dan pemecah agar
Pemurnian air	Memisahkan ion-ion logam, pestisida dan penjernih.

4. *Edible Film*

Edible film adalah lapisan tipis dan kontinu yang dibuat dari bahan yang dapat dimakan, dibentuk di atas komponen makanan (film) atau diletakkan di antara komponen makanan (coating) yang berfungsi sebagai penghambat terhadap transfer massa (misalnya kelembapan, oksigen, lipida, zat terlarut), sebagai carrier bahan makanan atau aditif, dan untuk meningkatkan penanganan makanan). Penggunaan yang potensial dari *edible film* dan pelapisan biopolimer adalah untuk memperlambat pengangkutan gas O_2 dan CO_2 untuk buah dan sayur, migrasi uap air untuk pangan kering atau setengah basah, dan migrasi bahan terlarut dari pangan beku (Astuti, 2008).

Edible film merupakan bahan pengemas yang *biodegradable*, pengganti plastik sintetis. Plastik *biodegradable* atau bioplastik merupakan *film* kemasan yang dapat didaur ulang dan dapat dihancurkan secara alami (Apriyanto, 2007). Plastik sintesis berasal dari minyak bumi yang memiliki sifat tidak dapat didegradasi oleh mikroorganisme di alam (Megawati dan Ulinuha, 2014). Substitusi dari plastik sintesis yang *nonbiodegradable* ke bioplastik telah menjadi suatu jawaban terhadap masalah tersebut (Apriyanto, 2007).

Kitosan sebagai polimer *film* dari karbohidrat lainnya, memiliki sifat selektif permeabel terhadap gas-gas (CO_2 dan O_2), tetapi kurang mampu menghambat perpindahan air. Secara umum, pelapis yang tersusun dari polisakarida dan turunannya hanya sedikit menahan penguapan air, tetapi selektif untuk mengontrol difusi dari berbagai gas (Astuti, 2008).

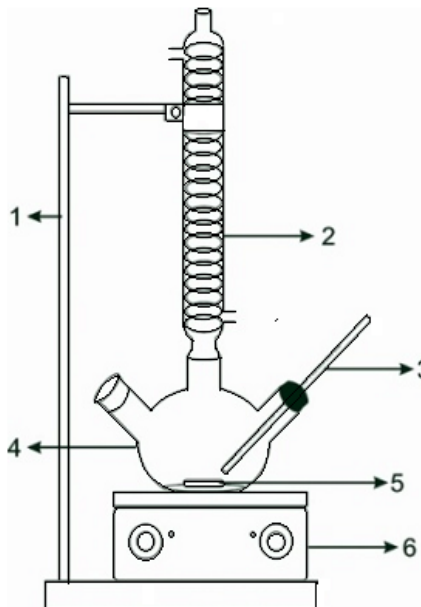
Kemampuan dari kitosan *film* dibatasi oleh permeabilitas kelembapan yang relatif tinggi. Salah satu kegunaannya yaitu

sebagai pengemas roti, di mana difusi kelembapan yang melalui kemasan dapat digunakan dalam menyeimbangkan kelembapan kulitnya yang rendah (Astuti, 2008).

5. Prosedur Deasetilasi Menggunakan Refluks

Pada proses deasetilasi ini digunakan bahan, antara lain cangkang bekicot yang diperoleh dari Desa Karangmalang, Kecamatan Gebog, Natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl), aquades, asam asetat (CH_3COOH), etil alkohol 96%, polietilen glikol, indikator pH, dan kertas saring.

Proses berlangsung menggunakan rangkaian alat ekstraksi refluks yang dapat dilihat pada gambar 2.4.



Gambar 2.4. Seperangkat alat ekstraksi refluks

Keterangan Alat: 1. Statif 2. Kondensor 3. Termometer 4. Labu Leher Tiga 5. Stirrer 6. Hot Plate

Prosedur deasetilasi kitin menggunakan ekstraksi refluks adalah sebagai berikut:

a. Persiapan Bahan

Pada proses ini, cangkang bekicot dibersihkan dari dagingnya. Kemudian, cangkang tersebut dicuci dengan air bersih. Setelah proses pencucian, cangkang dikeringkan di bawah sinar matahari. Cangkang yang telah kering kemudian dihaluskan dengan mortar hingga menjadi serbuk. Serbuk cangkang bekicot yang diperoleh selanjutnya diayak menggunakan ayakan 150 mesh.

b. Proses Deproteinasi

Pada proses ini, serbuk cangkang bekicot ditambahkan larutan NaOH 3,5% (w/v) dengan perbandingan 10:1 (v/w). Setelah itu, campuran direfluks dan diaduk menggunakan *stirrer* selama 2 jam pada suhu 65–70°C. Campuran kemudian didinginkan dan disaring. Residu (padatan) yang didapat kemudian dicuci dengan aquades hingga pH netral. Selanjutnya, padatan yang dihasilkan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 60°C hingga mendapat berat konstan.

c. Proses Demineralisasi

Pada proses demineralisasi, serbuk cangkang bekicot hasil deproteinasi dimasukkan dalam labu refluks 250 ml. Kemudian, ditambahkan larutan HCl 1M dengan perbandingan 15:1 (v/w). Selanjutnya, campuran direfluks pada suhu 40°C sambil diaduk dengan *stirrer* selama 30 menit. Campuran kemudian didinginkan dan disaring. Residu (padatan) yang dihasilkan selanjutnya dicuci dengan aquades hingga pH netral. Setelah itu, padatan yang dihasilkan dikeringkan menggunakan oven

pada suhu 60°C hingga berat konstan. Hasil yang didapatkan berupa kitin.

d. Proses Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan

Pada proses ini, kitin yang diperoleh dari hasil sebelumnya ditambahkan larutan NaOH 40% dengan perbandingan 20:1 (v/w). Setelah itu, campuran direfluks dan dipanaskan dengan variasi suhu 50; 60; 70; 80 dan 90°C selama 1 jam dan disertai pengadukan dengan *stirrer*. Campuran selanjutnya didinginkan dan disaring. Residu (padatan) yang didapatkan kemudian dicuci dengan aquades. Padatan kemudian dikeringkan menggunakan oven pada suhu 60°C hingga berat konstan. Hasil yang diperoleh berupa kitosan. Selanjutnya, yaitu menghitung rendemen kitosan cangkang bekicot dengan persamaan berikut.

$$\text{Rendemen} = \frac{\text{Berat kitosan cangkang bekicot yang didapat}}{\text{Berat serbuk kitin}} \times 100\% \quad (2)$$

e. Pengujian Derajat Deasetilasi Kitosan Cangkang Bekicot

Proses selanjutnya yaitu pengujian derajat deasetilasi kitosan cangkang bekicot dengan metode analisis FTIR (*Fourier Transform Infrared*) yang digunakan untuk mengetahui gugus fungsi pada kitosan cangkang bekicot sehingga dapat mengetahui derajat deasetilasi kitosan. Uji FTIR ini dilakukan di Laboratorium Instrumen dan Analisis Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada Yogyakarta.

f. Pembuatan *Edible Film*

Pada proses pembuatan *edible film*, kitosan seberat 1 gram dilarutkan dalam 100 mL asam asetat 1%. Kemudian,

larutan dihomogenkan dengan pengaduk/*stirrer* pada suhu 50°C selama 60 menit sampai larutan film tersuspensi dengan sempurna. Setelah itu, larutan film dituang pada *petri dish* yang dibersihkan dengan etanol 96%. Selanjutnya, larutan film diratakan dan dikeringkan pada suhu 45°C hingga mencapai berat konstan. Film yang sudah kering kemudian dilepas dari cetakan dan dimasukkan pada desikator. Film yang diperoleh berupa *edible film*.

B. Pembahasan

1. Preparasi Bahan Baku Cangkang Bekicot

Cangkang bekicot, seperti terlihat pada gambar 2.5, dibersihkan dari dagingnya dan dicuci bersih dengan air untuk menghilangkan kotoran, seperti tanah. Cangkang bekicot yang sudah bersih dikeringkan di bawah sinar matahari untuk menghilangkan kadar air dalam cangkang bekicot sehingga mudah dihaluskan dan membuat cangkang bekicot tidak bau lagi.

Cangkang bekicot yang telah dikeringkan, kemudian dihaluskan menggunakan mortar untuk memperbesar luas permukaan cangkang karena semakin luas permukaan cangkang, semakin besar kontak dengan larutan. Serbuk cangkang bekicot kemudian diayak dan dihasilkan serbuk cangkang bekicot berwarna cokelat muda (gambar 2.6).

2. Proses Deproteinasi

Kadar protein yang dapat dihilangkan sebesar 29,53%. Sedangkan, rendemen serbuk cangkang bekicot setelah deproteinasi yang dihasilkan sebanyak 70,47% berwarna cokelat muda (gambar 2.7). Menurut Rakhmawati (2007), deproteinasi cangkang bekicot menggunakan NaOH 3,5% (w/v) dengan

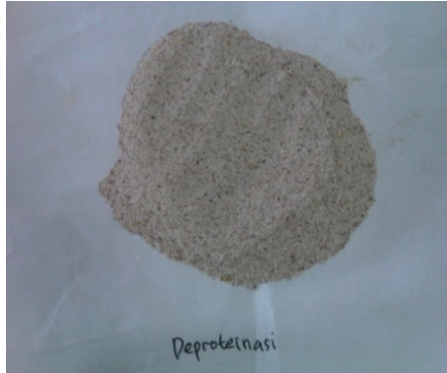
perbandingan 10:1 (v/w) dan direfluks 65°C selama 2 jam menghasilkan rendemen 95,05%. Pada penelitian ini, rendemen yang dihasilkan lebih rendah karena dimungkinkan pada umur bekicot, juga sistem pengadukan yang digunakan. Pada percobaan ini, proses deproteinasi hanya menggunakan *stirrer*, sementara percobaan yang dilakukan oleh Rakhmawati tidak ada penjelasan tentang hal itu. Sistem pengadukan akan mempercepat terjadinya kontak antara padatan dengan pelarut.



Gambar 2.5. Cangkang bekicot



Gambar 2.6. Serbuk cangkang bekicot



Gambar 2.7. Serbuk hasil deproteinasi

3. Proses Demineralisasi

Dalam rangka mendapatkan kitin yang lebih murni, serbuk cangkang bekicot hasil deproteinasi dihilangkan mineralnya yang disebut dengan demineralisasi. Kadar mineral yang dapat dihilangkan sebesar 74,73%. Sedangkan rendemen yang dihasilkan berupa kitin sebanyak 25,27% dan berwarna putih kecokelatan (gambar 2.8).



Gambar 2.8. Kitin cangkang bekicot

Menurut Suhardi (1993) dalam Kusumaningsih (2004) cangkang kering *arthropoda* rata-rata mengandung 20–50% kitin. Kadar mineral atau rendemen bebas mineral yang didapatkan

pada percobaan berkesesuaian dengan penelitian sejenis. Hal ini menandakan prosedur demineralisasi yang diterapkan cukup bagus untuk menghilangkan mineral.

4. Proses Deasetilasi

Dalam percobaan deasetilasi, kitin cangkang bekicot diproses menjadi kitosan (gambar 2.9) dengan menambahkan NaOH dengan variasi suhu. Variasi suhu yang digunakan adalah 50, 60, 70, 80, dan 90°C. Deasetilasi merupakan proses pengubahan gugus asetil ($-\text{NHCOCH}_3$) pada kitin menjadi gugus amina ($-\text{NH}_2$) pada kitosan dengan penambahan NaOH konsentrasi tinggi (Kusumaningsih, 2004). Perbandingan rendemen kitosan pada variasi suhu dapat dilihat pada tabel 2.5.



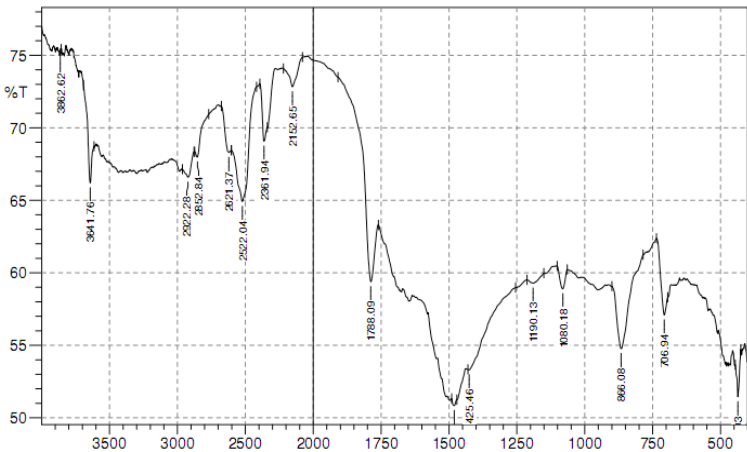
Gambar 2.9. Kitosan cangkang bekicot

Tabel 2.5. Tabel Rendemen Kitosan

Suhu (°C)	Rendemen kitosan (%)
50	79,2
60	79
70	82,4
80	79
90	85

Tabel 2.5 menunjukkan bahwa pada suhu 90°C menghasilkan rendemen yang lebih banyak dibandingkan suhu 70°C. Hal ini menunjukkan bahwa pada kisaran suhu 50, 60, 70, 80, dan 90°C, kondisi optimum proses deasetilasi kitin terjadi pada suhu 90°C sehingga dapat menghasilkan rendemen kitosan yang paling besar. Terlihat juga, semakin tinggi suhu, rendemen kitosan cenderung semakin meningkat. Menurut Ramadhan, dkk (2010) proses deasetilasi kitin menjadi kitosan menggunakan NaOH 50% pada suhu 120°C selama 2 × 3 jam menghasilkan rendemen kitosan sebesar 86,34%. Hal ini membuktikan bahwa semakin tinggi suhu, maka rendemen kitosan semakin meningkat.

Karakteristik kitosan yang paling penting adalah derajat deasetilasi (DD). Nilai derajat deasetilasi dapat ditentukan dengan uji FTIR (*Fourier Transform Infrared*). Analisis FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi pada kitosan cangkang bekicot sehingga dapat mengetahui derajat deasetilasi kitosan (gambar 2.6).

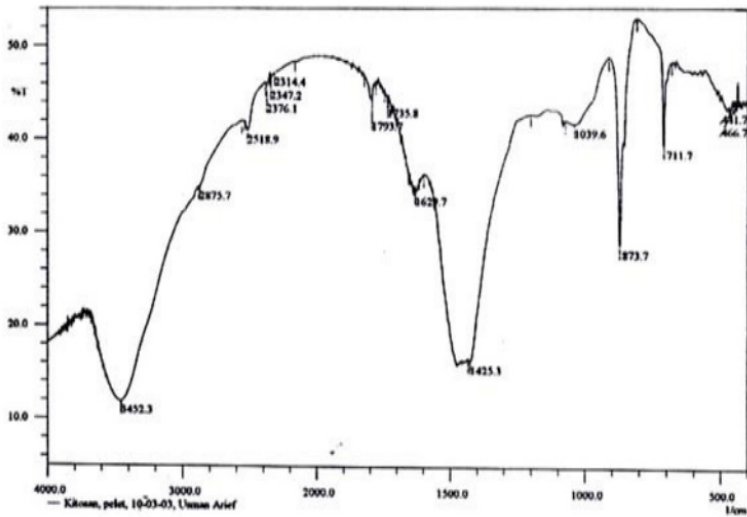


Gambar 2.6. Spektra FTIR Kitosan

Berdasarkan gambar tersebut, spektra kitosan menginformasikan adanya pita serapan pada bilangan gelombang 3641,76 cm⁻¹ sebagai hasil dari vibrasi uluran –OH dan vibrasi uluran NH₂ yang

tumpang tindih. Serapan -OH muncul pada daerah $3580\text{-}3670\text{ cm}^{-1}$ (Sastrohamidjojo, 1992), sedangkan serapan NH_2 muncul pada daerah $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ (Fessenden, 1989). Serapan pada bilangan gelombang 2852 cm^{-1} mengindikasikan gugus C-H dari alkana, yaitu menunjukkan vibrasi ulur gugus $\text{-CH}_2\text{-}$. Hilangnya gugus metil (-CH_3) yang terikat pada amida (-NHCOCH_3) dapat diketahui dari hilangnya serapan pada bilangan gelombang $2922,28\text{ cm}^{-1}$. Serapan -CH alkana muncul pada daerah $2800\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ (Fessenden, 1989). Hilangnya gugus C=O suatu amida (-NHCO-) diketahui dari hilangnya pita serapan yang terdapat pada bilangan gelombang $1788,09\text{ cm}^{-1}$. Serapan khas kitosan terlihat pada bilangan gelombang 1648 cm^{-1} menunjukkan getaran tekuk N-H dari amina (-NH_2). Getaran tekuk N-H amina primer muncul pada daerah $1650\text{-}1580$ (Silverstein, dkk., 1981).

Menurut Kusumaningsih (2004), spektra FTIR (gambar 2.7) menginformasikan spektra kitosan adanya pita serapan pada bilangan gelombang $3452,3\text{ cm}^{-1}$ sebagai hasil dari vibrasi rentangan gugus -OH . Lebarnya serapan dan pergeseran bilangan gelombang gugus -OH ini disebabkan adanya tumpang tindih dengan gugus NH dari amina. Serapan pada bilangan gelombang $2875,7\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan gugus C-H dari alkana, yaitu menunjukkan vibrasi ulur gugus $\text{-CH}_2\text{-}$. Hilangnya gugus metil (-CH_3) yang terikat pada amida (-NHCOCH_3) dapat diketahui dari hilangnya serapan pada bilangan gelombang $2918,1\text{ cm}^{-1}$ serta hilangnya gugus C=O suatu amida (-NHCO-) diketahui dari hilangnya pita serapan yang terdapat pada bilangan gelombang $1647,1\text{ cm}^{-1}$ dan $1637,5\text{ cm}^{-1}$. Serapan khas kitosan terlihat pada bilangan gelombang $1629,7\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan getaran tekuk N-H dari amina (-NH_2) (Silverstein, dkk., 1981). Pita serapan pada bilangan $1039,6\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur gugus -C-O- .



Gambar 2.7. Spektra FTIR kitosan (Kusumaningsih, 2004)

Karakteristik pita pada spektra FTIR kitosan hasil percobaan dimuat pada tabel 2.6, sedangkan spektra FTIR dari penelitian lain pada tabel 2.7.

Tabel 2.6. Karakteristik pita spektra FTIR kitosan hasil percobaan

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Vibrasi
3641,76	Vibrasi ulur N-H amida primer
2852	Vibrasi ulur C-H alkana
1788,09	Vibrasi ulur C=O amida
1648	Vibrasi tekuk N-H amina primer

Tabel 2.7. Karakteristik pita spektra FTIR kitosan hasil penelitian lain

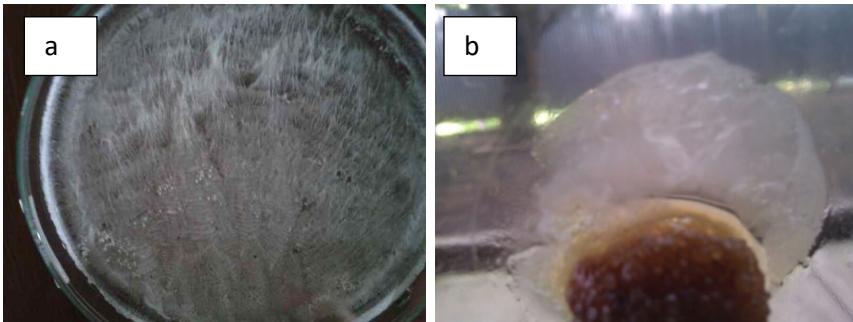
Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Vibrasi
3452,3	Vibrasi ulur N-H amida primer
2875,7	Vibrasi ulur C-H alkana
1647,1 dan 1637,5	Vibrasi ulur C=O amida
1629,7	Vibrasi tekuk N-H amina primer

Derajat deasetilasi dilakukan untuk mengetahui terbentuknya kitosan dari kitin. Derajat deasetilasi dapat dihitung dengan

metode *baseline* yang dirumuskan oleh Baxter. Adapun rumus derajat deasetilasi seperti persamaan (1). Berdasarkan rumus tersebut, didapatkan sebesar 79,42%. Nilai ini sesuai dengan derajat deasetilasi menurut Pujiastuti (2001) dalam Kusumaningsih (2004) yang menyatakan bahwa derajat deasetilasi kitin terhadap kitosan biasanya berkisar antara 70–100%.

5. Pembuatan *Edible Film*

Kitosan yang dihasilkan diaplikasikan dalam pembuatan *edible film*. *Edible film* kitosan, seperti gambar 2.8a, yang dihasilkan berupa lembaran tipis tak berwarna (transparan) dan kaku pada keadaan kering. *Edible film* tersebut diaplikasikan untuk bungkus permen, seperti pada gambar 2.8b.



Gambar 2.8. (a) *Edible film* dari kitosan cangkang bekicot dan (b) aplikasi *edible film* pada permen

C. Simpulan

Proses pengambilan kitin dari cangkang bekicot dapat dilakukan melalui dua tahap, yaitu deproteinasi dan demineralisasi. Rendemen yang dihasilkan pada deproteinasi 70,47% dan demineralisasi 25,27%. Pada deasetilasi kitin, cangkang bekicot menjadi kitosan, suhu memengaruhi rendemen kitosan yang dihasilkan. Pada kisaran suhu 50, 60, 70 80 dan 90°C dengan menggunakan NaOH 40% dan

direfluks selama 1 jam, kondisi optimum deasetilasi kitin terjadi pada suhu 90°C dengan rendemen sebesar 85%. Derajat deasetilasi kitosan yang optimum dihasilkan sebesar 79,42%. *Edible film* dari kitosan yang dihasilkan berupa lembaran tipis tak berwarna (transparan) dan kaku pada keadaan kering.

Daftar Pustaka

- Apriyanto, J., 2007, *Karakteristik Biofilm Dari Bahan Dasar Polivinil Alkohol (PVOH) Dan Kitosa*, Skripsi, Bogor: Fakultas Perikanan Dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor.
- Astuti, B., 2008, *Pengembangan Edible Film Kitosan Dengan Penambahan Asam Lemak Dan Esensial Oil: Upaya Perbaikan SifatBarrier Dan Antimikrobia*, Skripsi, Bogor: Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor.
- Fessenden, R.J. and Fessenden JS., 1989, *Kimia Organik*, Jilid 2, Edisi Ketiga, Jakarta: Erlangga.
- Azhar, M., Efendi, J., Syufyeni, E., Lesi, R. M., dan Novalina, S., 2001, Pengaruh Konsentrasi NaOH Dan KOH Terhadap Derajat Deasetilasi Kitin Dari Limbah Kulit Udang, *Eksakta*, Vol 1 Tahun XI, 1-8.
- Kusumaningsih, T., Masykur, A., dan Areif, U., 2004, Pembuatan Kitosan dari Kitin Cangkang Bekicot (*Achatina fullica*), *Biofarmasi*, Vol. 2, No. 2, 64-68.
- Megawati dan Ulinuha, A.Y., 2014, Ekstraksi Pektin Kulit Buah Naga (*Dragon Fruit*) dan Aplikasinya sebagai *Edible Film*, *JBAT*, Vol. 3, No. 1, 16-23.
- Pranoto, Y., 2007, Kajian Sifat Fisik-Mekanik dan Mikrostruktur Edible Film Alginat dan Kitosan dengan Penambahan Gliserol, *Prosiding Seminar Nasional PATPI*, Bandung 17-18 Juli 2007, TP-77.
- Prasetyo, K.W., 2004, *Khitosan, Pengendali Rayap Ramah Lingkungan*, Bogor: LIPI

- Puspawati, N. M. dan Simpen, I. N., 2010, Optimasi Deasetilasi Khitin dari kulit Udang Dan Cangkang Kepiting Limbah Restiran Seefood Menjadi Khitosa Melalui Variasi Konsentrasi NaOH, *Jurnal Kimia*, Vol. 4, No. 1, 79-90.
- Puspitasari, A., 2007, *Pembuatan Pemanfaatan Kitosa Sulfat Dari Cangkang Bekicot (Achatina fullica) Sebagai Adsorben Zat Warna Remazol Yellow FG 6*, Skripsi, Surakarta: Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret.
- Rahmadani, Susanti, D., Soripada, T. A., Silaban, R., 2011, *Pemanfaatan Kitosa Dari Limbah Cangkang Bekicot Sebagai Adsorben Logam Tembaga*, Laporan Penelitian, Medan: Universitas Negeri Medan.
- Rakhmawati, E., 2007, *Pemanfaatan Kitosa Hasil Deasetilasi Kitin Cangkang Bekicot Sebagai Adsorben Zat warna Remazol Yellow*, Skripsi, Surakarta: Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret.
- Ramadhan, L. O. A. N., Radiman, C. L., dan Wahyuningrum, D., 2010, Deasetilasi Kitin Secara Bertahap dan Pengaruhnya Terhadap Derajat Deasetilasi serta Massa Molekul Kitosa, *Jurnal Kimia Indonesia*, Vol. 5, No. 1, 17-21.
- Samar, M. M., El-Kalyoubi, M. H., Khalaf, M. M., and El-Razik, Abd., 2013, Physicochemical, Funtional, Antioxidant And Antibacterial Properties Of Chitosa Extracted From Shrimp Wates By Microwave Technique, *Annals of Agricultural Science*, Vol. 58, No. 1, 33-41.
- Sastrohamidjojo, H., 2019, *Dasar-dasar Spektroskopi*, UGM Press, Yogyakarta.
- Silverstein, M., Bassler, G. C., and Morrill, T. C., 1986, *Spectrometric Identification of Organic coumpounds*, 5th ed., Willey Intercine Publication, John Willey & Sons, Singapura.

Kualitas Pelayanan Kesehatan Tuberkulosis melalui Quote Tb Light sebagai Upaya “To End Tb”

**Sri Ratna Rahayu^{1*}, Lukman Fauzi¹, Chatila Maharani¹,
Aufiena Nur Ayu Merzistya¹, Bioladwiko²,
Reinaldi Julfirman Shaleh², Tika Dwi Cahyani¹,
Fina Jazilatun¹**

**¹Program Studi Ilmu Kesehatan Masyarakat,
Universitas Negeri Semarang, Semarang, Indonesia**

**²Program Magister Kesehatan Masyarakat, Pascasarjana,
Universitas Negeri Semarang, Semarang, Indonesia**

***email : sratnarahayu@mail.unnes.ac.id**

Abstrak

Keterlibatan pasien dalam menilai kualitas pelayanan termasuk salah satu upaya memperbaiki *continuum of care*. Sebab, pasien adalah fokus dalam pelayanan kesehatan, di mana kualitas pelayanan TB menjadi komponen utama dalam pencapaian target "End TB" tahun 2030 di Indonesia. Tujuan penelitian ini untuk menilai kualitas pelayanan TB dalam perspektif pasien di Puskesmas Kota Semarang. Penelitian dengan *cross sectional* deskriptif ini dilakukan di 37 Puskesmas se-Kota Semarang, dengan total responden sebanyak 138 pasien. Kriteria responden yaitu pasien TB yang teregistrasi dan melakukan pengobatan TB di puskesmas (termasuk pasien resisten obat dan *dropout*). Pengumpulan data dengan wawancara menggunakan instrumen QUOTE TB Light yang berisi 9 dimensi kualitas pelayanan. Data dianalisis secara deskriptif. Hasil penelitian ditemukan pada aspek pelayanan yang sama, durasi waktu diskusi, cara penyelesaian masalah, hubungan TB-HIV, ketersediaan air minum, toilet, dan prioritas pasien, kompetensi profesional, serta bantuan untuk pasien yang dinilai pasien perlu adanya perbaikan ($QI > 1$). Maka, disimpulkan bahwa masih perlu adanya perbaikan kualitas pelayanan TB di Puskesmas Kota Semarang. Diharapkan para *provider* dapat menjadikan hasil penelitian ini sebagai pertimbangan peningkatan kualitas pelayanan TB dan sebagai upaya penanggulangan TB untuk mencapai target "End TB".

Kata Kunci: kualitas pelayanan, perspektif pasien, *QUOTE TB Light*, tuberkulosis

A. Pendahuluan

World Health Organization (WHO) melaporkan sebanyak 10 juta orang terkena TB pada tahun 2018 (WHO, 2019). Beban penyakit TB di dunia masih menjadi beban penyakit tertinggi yang mencapai 130 kasus baru per 100.000 penduduk (WHO, 2019). Kematian akibat TB sebesar 1,2 juta di tahun yang sama (WHO, 2018). WHO dengan strategi “*End TB*” yang tercetus tahun 2014 menetapkan tiga indikator beserta targetnya yang harus dicapai. Target tersebut yaitu menurunkan jumlah kematian TB sebanyak 95% pada tahun 2035, menurunkan insiden TB sebanyak 90% pada tahun 2035, dan tidak ada keluarga pasien TB yang terbebani dengan pembiayaan pengobatan pada tahun 2035 (WHO, 2015).

Indonesia termasuk salah satu negara yang harus mencapai target tersebut. Hal ini dikarenakan Indonesia merupakan negara ketiga dengan beban kasus TB tertinggi di dunia. Secara global, Indonesia telah menyumbang lebih dari 60% kasus total TB. *Incidence Rate* (IR) TB Indonesia tahun 2018 sebesar 316/100.000 penduduk, dengan cakupan pengobatan pasien TB sebesar 67% (WHO, 2020).

Upaya yang harus dilakukan Indonesia untuk mencapai target tersebut salah satunya dengan peningkatan kualitas pelayanan kesehatan. Penyedia pelayanan kesehatan harus memberikan pelayanan terbaiknya untuk meningkatkan derajat kesehatan (Siswanto, dkk., 2015). Kualitas pelayanan kesehatan dapat dilihat dari kualitas karyawan, proses administrasi, proses pelayanan klinis, kenyamanan, keamanan, kepercayaan pasien, akomodasi, kemudahan akses, komunikasi, sarana prasarana, transparansi informasi, kualitas antarbagian, serta infrastruktur (Aagja dan Garg, 2010; Donnell, 2007; Eticha, dkk., 2014; Hadiyati, dkk., 2017; Padma, dkk., 2010; Pai dan Chary, 2011).

Penelitian sebelumnya mengatakan bahwa perspektif pasien merupakan aspek penting dalam penentuan kualitas suatu pelayanan

kesehatan (Eticha, dkk., 2014). Pasien akan menilai kualitas pelayanan kesehatan baik apabila memenuhi harapan atau ekspektasi pasien (Lateef, 2011). Keterlibatan pasien dalam menilai menjadi salah satu cara memperbaiki *continuum of care* sebagai upaya penanganan kasus. Dampak yang ditimbulkan apabila *continuum of care* pada pengobatan TB tidak optimal akan terjadi peningkatan kasus TB Resisten Obat (Farsida, dkk., 2012).

Saat ini sudah dikembangkan suatu alat untuk mengukur kualitas pelayanan kesehatan TB melalui sudut pandang pasien. Instrumen tersebut dikenal dengan *Quality of Care as seen through the Eyes of the Patient* (QUOTE TB Light). Pengembangan QUOTE TB Light baru terjadi di tiga negara, yaitu Kenya, Malawi, dan Uganda. Adanya instrumen ini diharapkan mampu meningkatkan pelayanan kesehatan TB sesuai dengan kebutuhan pasien, meningkatkan kesetaraan, dan akses ke layanan TB (USAID, 2015).

Berdasarkan penjelasan tersebut, maka diperlukan penelitian untuk mengetahui kualitas pelayanan kesehatan TB dengan menggunakan instrumen QUOTE TB Light yang belum banyak dikembangkan di Indonesia, khususnya kota Semarang. Maka, dengan adanya penelitian ini, diharapkan dapat meningkatkan pelayanan kesehatan TB dalam mencapai target "End TB".

B. Tuberkulosis

Tuberkulosis adalah penyakit menular yang disebabkan oleh bakteri *Mycobacterium tuberculosis* (M.tb) yang umumnya menyerang paru-paru. Penularan TB dari pasien ke orang lain melalui percik renik (dahak pasien) yang terisap oleh orang lain ketika pasien bersin, meludah, ataupun batuk-batuk. Sekali batuk dapat menghasilkan sekitar 3.000 percikan dahak (Kemenkes RI, 2014; Zubaidah, dkk., 2013). Setelah beberapa saat terinfeksi, akan timbul gejala-gejala

umum, seperti batuk 2–3 minggu berturut-turut hingga disertai darah, nafsu makan menurun, malaise, dan demam (Kemenkes RI, 2014). Respons imun akan bekerja pada 2–12 minggu setelah terinfeksi (Amir dan Putro, 2012; Ban, dkk., 2015). Pasien TB BTA negatif dapat pula menularkan penyakit TB. Tingkat penularan pasien TB BTA positif sebesar 65%, pasien BTA negatif dengan hasil kultur positif sebesar 26%, sedangkan pasien TB hasil kultur negatif dan foto toraks positif sebesar 17% (Kemenkes RI, 2014).

Sekitar seperempat populasi dunia memiliki TB laten, yang merupakan orang dengan infeksi bakteri TB, namun belum sakit dengan penyakit ini dan tidak dapat menularkannya. Orang yang terinfeksi TB memiliki risiko 5–15% sakit, sedangkan orang dengan kekebalan tubuh terganggu (HIV, malnutrisi, konsumsi tembakau) memiliki risiko sakit lebih tinggi (WHO, 2018).

C. Klasifikasi Tuberkulosis

Diagnosis TB dengan konfirmasi bakteriologis atau klinis dapat diklasifikasikan berdasarkan hal-hal berikut.

1. Klasifikasi berdasarkan lokasi anatomis:
 - a. TB paru adalah kasus TB yang melibatkan parenkim paru atau trakeobronkial. TB milier diklasifikasikan sebagai TB paru karena terdapat lesi di paru. Pasien yang mengalami TB paru dan ekstra paru harus diklasifikasikan sebagai kasus TB paru.
 - b. TB ekstra paru adalah kasus TB yang melibatkan organ di luar parenkim paru, seperti pleura, kelenjar getah bening, abdomen, saluran genitorurinaria, kulit, sendi dan tulang, selaput otak. Kasus TB ekstra paru dapat ditegakkan secara klinis atau histologis setelah diupayakan semaksimal mungkin dengan konfirmasi bakteriologis.

2. Klasifikasi berdasarkan riwayat pengobatan:
 - a. Kasus baru adalah pasien yang belum pernah mendapat OAT sebelumnya atau riwayat mendapatkan OAT kurang dari 1 bulan (kurang dari 28 dosis bila memakai obat program).
 - b. Kasus dengan riwayat pengobatan adalah pasien yang pernah mendapatkan OAT 1 bulan atau lebih (lebih dari 28 dosis bila memakai obat program). Kasus ini diklasifikasikan lebih lanjut berdasarkan hasil pengobatan terakhir sebagai berikut:
 - 1) Kasus kambuh adalah pasien yang sebelumnya pernah mendapatkan OAT dan dinyatakan sembuh atau pengobatan lengkap pada akhir pengobatan dan saat ini ditegakkan diagnosis TB episode kembali (karena reaktivasi atau episode baru yang disebabkan reinfeksi).
 - 2) Kasus pengobatan setelah gagal adalah pasien yang sebelumnya pernah mendapatkan OAT dan dinyatakan gagal pada akhir pengobatan.
 - 3) Kasus setelah *loss to follow up* adalah pasien yang pernah menelan OAT 1 bulan atau lebih dan tidak meneruskannya selama lebih dari 2 bulan berturut-turut dan dinyatakan *loss to follow up* sebagai hasil pengobatan.
 - 4) Kasus lain-lain adalah pasien sebelumnya pernah mendapatkan OAT dan hasil akhir pengobatannya tidak diketahui atau tidak didokumentasikan.
 - 5) Kasus dengan riwayat pengobatan tidak diketahui adalah pasien yang tidak diketahui riwayat pengobatan sebelumnya sehingga tidak dapat dimasukkan dalam salah satu kategori di atas.

Penting diidentifikasi adanya riwayat pengobatan sebelumnya karena terdapat risiko resistensi obat. Sebelum dimulai pengobatan, sebaiknya dilakukan pemeriksaan biakan dan uji kepekaan obat

menggunakan obat yang telah disetujui WHO (TCM TB MTB/ Rifatau LPA *Hain test* dan *genoscholar*) untuk semua pasien dengan riwayat pemakaian OAT.

3. Klasifikasi berdasarkan hasil pemeriksaan uji kepekaan obat, yakni beberapa klasifikasi TB sebagai berikut:
 - a. *Monoresisten*: resistensi terhadap salah satu jenis OAT lini pertama.
 - b. *Poliresisten*: resistensi terhadap lebih dari satu jenis OAT lini pertama selain isoniazid (H) dan rifampisin (R) secara bersamaan.
 - c. *Multidrug resistant* (TB MDR): minimal resistan terhadap isoniazid (H) dan rifampisin (R) secara bersamaan.
 - d. *Extensive drug resistant* (TB XDR): TB-MDR yang juga resistan terhadap salah satu OAT golongan fluorokuinolon dan salah satu dari OAT lini kedua jenis suntikan (kanamisin, kapreomisin, dan amikasin).
 - e. *Rifampicin resistant* (TB RR): terbukti resistan terhadap rifampisin, baik menggunakan metode genotip (tes cepat) atau metode fenotip (konvensional), dengan atau tanpa resistensi terhadap OAT lain yang terdeteksi. Termasuk dalam kelompok TB RR adalah semua bentuk TB MR, TB PR, TB MDR, dan TB XDR yang terbukti resistan terhadap rifampisin.

4. Klasifikasi berdasarkan status HIV
 - a. Kasus TB dengan HIV positif adalah kasus TB terkonfirmasi bakteriologis atau terdiagnosis klinis pada pasien yang memiliki hasil tes HIV-positif, baik yang dilakukan pada saat penegakan diagnosis TB atau ada bukti bahwa pasien telah terdaftar di register HIV (register pra ART atau register ART).
 - b. Kasus TB dengan HIV negatif adalah kasus TB terkonfirmasi bakteriologis atau terdiagnosis klinis pada pasien yang

memiliki hasil negatif untuk tes HIV yang dilakukan pada saat ditegakkan diagnosis TB. Bila pasien ini diketahui HIV positif di kemudian hari harus kembali disesuaikan klasifikasinya.

Kasus TB dengan status HIV tidak diketahui adalah kasus TB terkonfirmasi bakteriologis atau terdiagnosis klinis yang tidak memiliki hasil tes HIV dan tidak memiliki bukti dokumentasi telah terdaftar dalam register HIV. Bila pasien ini diketahui HIV positif di kemudian hari, maka harus kembali disesuaikan klasifikasinya. Menentukan dan menuliskan status HIV sangat penting dilakukan untuk mengambil keputusan pengobatan, pemantauan, dan menilai kinerja program. Dalam kartu berobat dan register TB, WHO mencantumkan tanggal pemeriksaan HIV, kapan dimulainya terapi profilaksis kotrimoksazol, dan kapan dimulainya terapi antiretroviral (Kemenkes RI, 2019).

D. Cara Penularan Tuberkulosis

Tuberkulosis biasanya menular dari manusia ke manusia lain lewat udara melalui percik renik atau *droplet nucleus* (<5 microns) yang keluar ketika seorang yang terinfeksi TB paru atau TB laring sedang batuk, bersin, atau bicara. Prosedur pemeriksaan menghasilkan produk aerosol seperti saat dilakukannya induksi sputum, bronkoskopi, dan juga saat dilakukannya manipulasi terhadap lesi atau pengolahan jaringan di laboratorium.

Percik renik merupakan partikel kecil berdiameter 1–5 μm yang dapat menampung 1–5 basilli, bersifat sangat infeksius dan dapat bertahan di dalam udara sampai 4 jam. Karena ukurannya yang sangat kecil, percik renik ini memiliki kemampuan mencapai ruang alveolar dalam paru, tempat bakteri kemudian melakukan replikasi.

Ada 3 faktor yang menentukan transmisi *Mycobacterium tuberculosis* (M.tb):

1. Jumlah organisme yang keluar ke udara.
2. Konsentrasi organisme dalam udara, ditentukan oleh volume ruang dan ventilasi.
3. Lama seseorang menghirup udara terkontaminasi.

Sekali batuk dapat memproduksi hingga 3.000 percik renik dan satu kali bersin dapat memproduksi hingga 1 juta percik renik. Sedangkan, dosis yang diperlukan terjadinya suatu infeksi TB adalah 1–10 basil. Kasus yang paling infeksius adalah penularan dari pasien dengan hasil pemeriksaan sputum positif, dengan hasil 3+ merupakan kasus paling infeksius. Pasien dengan hasil pemeriksaan sputum negatif bersifat tidak terlalu infeksius. Kasus TB ekstra paru hampir selalu tidak infeksius, kecuali bila penderita juga memiliki TB paru. Individu dengan TB laten tidak bersifat infeksius, karena bakteri yang menginfeksi mereka tidak bereplikasi dan tidak dapat melakukan transmisi ke organisme lain.

Penularan TB biasanya terjadi di dalam ruangan yang gelap, dengan minim ventilasi di mana percik renik dapat bertahan di udara dalam waktu yang lebih lama. Cahaya matahari langsung dapat membunuh tuberkel basili dengan cepat, tetapi bakteri ini akan bertahan lebih lama dalam kondisi yang gelap. Kontak dekat dalam waktu yang lama dengan orang terinfeksi meningkatkan risiko penularan. Apabila terinfeksi, proses sehingga paparan tersebut berkembang menjadi penyakit TB aktif bergantung pada kondisi imun individu. Pada individu dengan sistem imun yang normal, 90% tidak akan berkembang menjadi penyakit TB dan hanya 10% dari kasus akan menjadi penyakit TB aktif (setengah kasus terjadi segera setelah terinfeksi dan setengahnya terjadi di kemudian hari). Risiko paling tinggi terdapat pada dua tahun pertama pasca-terinfeksi, di mana setengah dari kasus terjadi.

Kelompok dengan risiko tertinggi terinfeksi adalah anak-anak di bawah usia 5 tahun dan lanjut usia.

Orang dengan kondisi imun buruk lebih rentan mengalami penyakit TB aktif dibanding orang dengan kondisi sistem imun yang normal. Sebanyak 50–60% orang dengan HIV-positif yang terinfeksi TB akan mengalami penyakit TB yang aktif. Hal ini juga dapat terjadi pada kondisi medis lain di mana sistem imun mengalami penekanan seperti pada kasus silikosis, diabetes melitus, dan penggunaan kortikosteroid atau obat-obat immunosupresan lain dalam jangka panjang (Kemenkes RI, 2019).

Percik renik juga dapat dikeluarkan saat pasien TB paru melalui penularan parasit *Mycrobacterium tuberculosis* dapat terjadi dari penderita ke orang lain melalui percik renik (dahak penderita) yang terisap. Percik renik sebagai sumber infeksi dikeluarkan oleh penderita saat penderita berbicara ataupun saat batuk dan bersin yang kemudian apabila terjadi kontak, maka akan menularkan ke orang lain. Percik renik dapat bertahan hingga beberapa hari di udara. Orang lain akan terinfeksi saat menghirup percik renik yang dikeluarkan oleh penderita karena mengandung *Mycrobacterium tuberculosis*. Partikel ini cukup kecil sehingga mampu mencapai saluran pernapasan bawah dan menginfeksi. Setelah beberapa saat terinfeksi, akan timbul gejala-gejala dan respons imun akan bekerja pada 2–12 minggu setelah terinfeksi (Amir dan Putro, 2012; Ban, dkk., 2015).

Pasien TB BTA negatif dapat pula menularkan penyakit TB. Tingkat penularan pasien TB BTA positif 65%, pasien BTA negatif dengan hasil kultur positif 26%, sedangkan pasien TB hasil kultur negatif dan foto toraks positif 17%. Orang akan terinfeksi apabila menghirup udara yang mengandung percik dahak infeksius TB. Percik dahak/*droplet* dikeluarkan pada saat batuk atau bersin. Sekali batuk dapat menghasilkan sekitar 3000 percikan dahak (Kemenkes, 2014).

E. Perjalanan Alamiyah Tuberkulosis

Ada empat tahapan dalam perjalanan alamiyah TB yang meliputi tahapan paparan, infeksi, menderita sakit, dan meninggal dunia. Tahapan tersebut adalah sebagai berikut:

1. Paparan

Paparan kepada pasien TB merupakan syarat terjadinya suatu infeksi atau terinfeksi. Setelah terinfeksi, ada beberapa faktor yang menentukan seseorang hanya terinfeksi, menjadi sakit, dan kemungkinan meninggal dunia. Peluang terjadinya paparan akan semakin meningkat dipengaruhi oleh hal-hal berikut:

- a. jumlah kasus menular di masyarakat;
- b. peluang kontak dengan kasus menular;
- c. tingkat daya tular dahak sumber penularan;
- d. intensitas batuk sumber penularan;
- e. kedekatan kontak dengan sumber penularan;
- f. lamanya waktu kontak dengan sumber penularan; dan
- g. faktor lingkungan: konsentrasi kuman di udara.

2. Infeksi

Setelah 6 sampai 14 minggu terinfeksi, selanjutnya daya tahan tubuh akan mengalami suatu reaksi. Reaksi tersebut di antaranya sebagai berikut:

- a. Reaksi imunologi (lokal), kuman TB masuk ke alveoli dan ditangkap oleh makrofag dan kemudian terjadi reaksi antigen-antibodi.
- b. Reaksi imunologi (umum), di mana hasil tuberkulin tes menjadi positif (delayed hypersensitivity).

3. Menderita Sakit Tuberkulosis

Seseorang yang terinfeksi TB memiliki peluang hanya sekitar 10% untuk menjadi sakit atau menderita TB, kecuali seseorang dengan HIV positif akan lebih berisiko sakit. Pada umumnya, TB menyerang paru-paru. Penyebarannya melalui aliran darah atau getah bening, menyebabkan TB di luar organ paru (TB ekstra paru). Bila menyebar secara masif melalui aliran darah dapat menyebabkan TB milier.

Terdapat beberapa faktor risiko seseorang menjadi sakit TB, di antaranya sebagai berikut:

- a. konsentrasi/jumlah kuman yang terhirup;
- b. lamanya waktu sejak terinfeksi;
- c. usia yang terinfeksi; dan
- d. tingkat daya tahan tubuh seseorang.

4. Meninggal Dunia

Pasien TB yang memiliki risiko tinggi (50%) meninggal dunia adalah pasien yang tidak melakukan pengobatan TB. Risiko ini akan semakin meningkat pada pasien dengan HIV positif. Faktor risiko lainnya di antaranya akibat keterlambatan dalam diagnosis, pengobatan yang tidak adekuat atau tidak teratur, adanya kondisi kesehatan awal yang buruk, atau penyakit penyerta lainnya (Kemenkes, 2014).

F. Pengobatan Tuberkulosis

Pengobatan TB termasuk salah satu upaya paling efisien untuk mencegah penyebaran lebih lanjut dari M.tb. Saat ini, Indonesia menerapkan pengobatan TB dengan metode *Directly Observed Treatment Short-course* (DOTS). Pengobatan TB yang adekuat harus memenuhi prinsip-prinsip berikut:

1. Pengobatan diberikan dalam bentuk panduan OAT yang tepat, mengandung minimal 3 macam obat untuk mencegah terjadinya resistensi.
2. Obat diberikan dalam dosis yang tepat.
3. Obat ditelan secara teratur dan diawasi secara langsung oleh Pengawas Menelan Obat (PMO) sampai selesai pengobatan.
4. Pengobatan diberikan dalam jangka waktu cukup yang terbagi dalam tahap awal (intensif—selama 2 bulan pertama) dan tahap lanjutan (4–6 bulan selanjutnya) untuk mencegah kekambuhan (Fauziah, 2010; Kemenkes RI, 2014).

Obat Anti Tuberkulosis (OAT) adalah komponen terpenting dalam pengobatan TB. Pengobatan TB merupakan salah satu upaya paling efisien untuk mencegah penyebaran lebih lanjut dari kuman TB. Pengobatan TB menggunakan OAT dengan metode *Directly Observed Treatment Short-case* (DOTS). Berikut beberapa kategorinya:

1. Kategori I (2 HRZE/4 H3R3) untuk pasien baru.
2. Kategori II (2 HRZES/5 H3R3E3) untuk pasien ulangan (pasien yang pada pengobatan kategori I gagal atau pasien kambuh).
3. Kategori III (2HRZ/4 H3R3) untuk pasien baru dengan BTA negatif, rontgen positif.
4. Sisipan (HRZE) untuk tambahan bila pada pemeriksaan akhir tahap intensif dari pengobatan kategori I atau II ditemukan BTA positif.

Pengobatan TB meliputi dua tahap berikut:

1. Tahap Awal (Intensif)

Pengobatan diberikan setiap hari dan dengan pengawasan secara langsung. Panduan pengobatan pada tahap ini bertujuan untuk secara efektif menurunkan jumlah kuman dan membunuh kuman secepat-cepatnya. Jika pengobatan pada tahap ini diberikan

dengan tepat, penderita BTA positif akan menjadi BTA negatif dalam waktu 2 bulan. Sebab, pengobatan ini menggunakan 4–5 obat sekaligus yang diminum setiap hari secara intensif selama 56 hari. Obat-obat tersebut yakni sebagai berikut:

- Isoniasid (H) : 1 tablet (@300 mg)
- Rifampisin (R) : 1 kaplet (@450 mg)
- Pirazinamid (Z) : 3 tablet (@500mg)
- Etambutol (E) : 3 tablet (@250 mg)

2. Tahap Lanjutan

Pasien pada tahap ini mendapat jenis obat lebih sedikit namun dalam waktu lama. Tujuan tahap ini yaitu untuk membunuh persisten dan menghilangkan sisa-sisa kuman sehingga mencegah terjadinya kekambuhan.

Pada tahap ini, obat diberikan 3x dalam seminggu selama 4 sebulan, yakni obat berikut:

- Isoniasid (H) : 2 tablet (@300mg)
- Rifampisin : 2 kaplet (@450 mg)

Obat diminum 3 kali dalam seminggu selama 16 minggu atau 48 hari (Fauziah, 2010; Kemenkes, 2014).

G. Pelayanan Kesehatan Tuberkulosis

Pelayanan kesehatan adalah upaya yang menyelenggarakan perorangan atau bersama-sama dalam organisasi untuk mencegah dan meningkatkan kesehatan, memelihara serta menyembuhkan penyakit, dan memulihkan kesehatan perorangan, kelompok, keluarga dan ataupun masyarakat publik. Pelayanan TB sesuai standar adalah pelayanan kesehatan yang diberikan kepada seluruh orang dengan TB yang dilakukan oleh tenaga kesehatan sesuai kewenangannya di FKTP

(puskesmas dan jaringannya) dan di FKTL, baik pemerintah maupun swasta.

Dalam pelayanan kesehatan, pasien merupakan fokus utama. Salah satu dari hal yang harus diperhatikan dalam memberikan pelayanan kepada pasien, yaitu melihat kepuasan pasien. Kepuasan merupakan suatu respons dari seorang pelanggan terhadap pemenuhan kebutuhan dan harapannya. Setiap pelanggan memiliki standar pembandingan untuk menilai kinerja pelayanan yang diterima. Hasil tersebut biasanya diberikan melalui ungkapan rasa kepuasan atau ketidakpuasan berupa tindakan mengulangi kunjungan lagi, memberikan pujian, mengajukan kritik saran, atau menceritakan yang dialami kepada orang lain.

Kualitas pelayanan kesehatan dapat dilihat dari kualitas karyawan, proses administrasi, proses pelayanan klinis, kenyamanan, keamanan, kepercayaan pasien, akomodasi, kemudahan akses, komunikasi, sarana prasarana, transparansi informasi, kualitas antarbagian, serta infrastruktur (Aagja dan Garg, 2010; Donnell, 2007; Eticha, dkk., 2014; Hadiyati, dkk., 2017; Padma, dkk., 2010; Pai dan Chary, 2011).

H. QUOTE TB Light

Quality of Care as seen through the Eyes of the Patient (QUOTE TB Light) merupakan aplikasi yang disederhanakan dari *QUOTE TB Tool*. *QUOTE TB Light* sendiri adalah alat ukur berupa instrumen untuk mengukur kualitas pelayanan kesehatan TB dari sudut pandang pasien TB. Sudut pandang pasien TB merupakan elemen penting dalam meningkatkan kualitas pelayanan yang sesuai dengan kebutuhan pasien, meningkatkan kesetaraan, dan akses ke layanan untuk diagnosis dan pengobatan TB. Oleh karena itu, pasien TB dapat dianggap sebagai salah satu kelompok ahli dalam menilai kualitas pelayanan TB (Massaut, dkk., 2009).

Pengembangan QUOTE TB Light merupakan kolaborasi yang dilakukan oleh Tuberculosis Control Assistance Program (TB CAP), KNCV Tuberculosis Foundation dan The Royal Tropical Institute (KIT). Belum banyak negara yang menggunakan instrumen ini sebagai alat ukur penilaian kualitas pelayanan TB. Pengembangan QUOTE TB baru dilakukan di negara di kawasan Afrika Utara, yaitu Kenya, Malawi, dan Uganda. Pengukuran penilaian dalam QUOTE TB Light berdasarkan sembilan dimensi yang telah ditentukan melalui penelitian kualitatif tentang pasien TB dan penyedia pelayanan kesehatan sebelumnya. Sembilan dimensi tersebut yaitu: (1) komunikasi dan informasi, (2) kompetensi profesional, (3) ketersediaan pelayanan TB, (4) keterjangkauan, (5) interaksi petugas dan pasien serta konseling, (6) dukungan, (7) hubungan TB-HIV, (8) infrastruktur, dan (9) stigma.

Terdapat 3 langkah yang dibutuhkan untuk melakukan QUOTE TB Light menurut paduannya (Massaut, dkk., 2009):

1. Menetapkan rangking skor *Importance* (I) dari dimensi kualitas

Penetapan rangking skor *Importance* (I) dari sembilan dimensi kualitas pelayanan TB dilakukan dengan metode Focus Group Discussion (FGD). Peserta dari FGD merupakan pasien TB yang sudah pernah berkunjung dan melakukan pengobatan TB di fasilitas kesehatan yang ditentukan. Selama melakukan FGD, peserta akan diberikan *pictogram card* untuk membantu peserta merangking sembilan dimensi kualitas pelayanan.

2. Menetapkan skor *Performance* (P) pada pelayanan TB yang disediakan oleh fasilitas kesehatan

Pada langkah kedua, dilakukan wawancara langsung ke pasien TB yang sudah pernah berkunjung dan melakukan pengobatan TB di fasilitas kesehatan yang ditentukan. Pasien TB akan menilai pelaksanaan (*performance*) pelayanan di fasilitas kesehatan

tersebut dengan menggunakan tes kuesioner standar. Penilaian pelaksanaan (*performance*) berdasarkan pada sembilan dimensi kualitas pelayanan TB.

3. Menghitung skor *Quality Impact* (QI) pelayanan kesehatan TB

Langkah pertama dan kedua digunakan untuk menghitung QI yang merupakan inti dari QUOTE TB Light. Cara perhitungannya dengan mengalikan hasil dari *Importance* (I) dan *Performance* (P). Hasil dari QI inilah yang dapat digunakan untuk menyimpulkan dimensi kualitas pelayanan mana yang harus dilakukan perbaikan dan peningkatan oleh suatu fasilitas kesehatan.

I. Gambaran Demografi Responden

Rata-rata usia dari 138 pasien TB yang menyetujui untuk dilakukan wawancara dan semua memberikan respons baik dengan menjawab seluruh pertanyaan yang diberikan adalah 43,02 tahun dengan nilai Standar Deviasi (SD) yaitu 17,42.

Tabel 3.1. Distribusi Frekuensi Demografi Responden (N=138)

Karakteristik	Frekuensi (n)	Persentase (%)
Umur (mean, SD)	43,02; 17,42	
Jenis kelamin		
Pria	77	55,8
Wanita	61	44,2
Tingkat Pendidikan		
Tidak sekolah	20	14,5
Pendidikan Dasar	108	78,2
Pendidikan Tinggi	10	7,3
Pekerjaan		
Tidak bekerja	76	51,1
Buruh harian	24	17,4
Pegawai atau Wiraswasta	38	27,5

Pasien TB yang berpartisipasi lebih banyak didominasi oleh laki-laki (55,8%) dibandingkan perempuan (44,2%). Sebagian besar pasien memiliki pendidikan formal dasar meliputi sekolah dasar hingga menengah, yaitu sebanyak 78,2%. Meskipun demikian, tidak sedikit pasien TB yang tidak mengenyam pendidikan formal dengan persentase sebesar 14,5%. Sebagian besar dari mereka tidak bekerja di ranah publik, termasuk menjadi ibu rumah tangga (51,1%).

J. Penilaian Kualitas Pelayanan Tb di Puskesmas Kota Semarang Berdasarkan 9 Dimensi Quote Tb Light

Berdasarkan tabel 2, disajikan bahwa pada aspek pelayanan yang sama dalam dimensi ketersediaan pelayanan TB (QI=1,15), beberapa pasien menilai bahwa pelayanan dilakukan oleh petugas yang berbeda setiap mereka datang melakukan pengobatan TB atau tidak dilayani dengan petugas yang sama. Ini berarti, dalam pengalaman pasien, aspek pelayanan dengan petugas yang sama dinilai merupakan aspek terpenting yang perlu adanya peningkatan. Pelayanan oleh petugas yang sering berganti-ganti akan memengaruhi pasien untuk melakukan kunjungan. Pasien terkadang sudah merasa nyaman dan terbuka pada satu petugas, sehingga ketika dilayani oleh petugas yang berbeda dalam melakukan pengobatan, baik itu konseling, pengambilan obat, dan lain-lain, akan memengaruhi perilaku pasien dalam pengobatan.

Tabel 3.2. Skor 9 Dimensi Kualitas Pelayanan TB di Puskesmas dari Perspektif Pasien

*QI>1 = diperlukannya peningkatan atau perbaikan pelayanan TB di Puskesmas

Sembilan Dimensi (Aspek)	Quality Impact (QI)
Ketersediaan Pelayanan TB	
Waktu tunggu	0,16
Pelayanan yang sama	1,15*
Kenyamanan jam buka	0,19

Ketersediaan obat	0,26
Kesulitan komunikasi	0,03
Pergi ke fasilitas lain	0,32
Mudah dijangkau	0,44
Petugas siap melayani	0,06
Komunikasi dan Informasi	
Penularan TB	0,38
TB dapat disembuhkan	0,07
Pendampingan pengobatan/PMO	0,10
Efek samping	0,21
Pemeriksaan dahak	0,19
Durasi pengobatan	0,05
Cara penyimpanan OAT	0,24
Kunjungan kembali ke pelayanan TB	0,05
Interaksi Pasien-Petugas dan Konseling	
Petugas menghormati pasien	0,08
Petugas mendengarkan pasien dengan saksama	0,40
Penjelasan dari petugas	0,49
Waktu cukup untuk diskusi	2,03*
Diskusi tentang masalah pasien	1,99*
Diskriminasi pelayanan	0,08
Menghormati privasi	0,08
Petugas menjelaskan pengaruh TB pada kehidupan	0,81
Hubungan TB-HIV	
Hubungan TB-HIV	5,42*
Pencegahan HIV	5,29*
Tes HIV	1,99*
Pengobatan HIV	7,61*
Infrastruktur	
Air minum yang aman	6,61*
Toilet dapat digunakan	1,61*

Bangku yang nyaman	0,09
Prioritas pada pasien yang datang dengan batuk parah	4,24*
Kompetensi Profesional	
Ketersediaan pemeriksaan dahak di laboratorium	1,02*
Pengobatan TB di rumah	2,18*
Pemeriksaan fisik	0,36
Pemeriksaan dahak	0,29
Durasi mendapatkan hasil pemeriksaan dahak	3,35*
Petugas menanyakan kontak dekat	4,08*
Pengamatan minum OAT	1,68*
Keterjangkauan	
Biaya pelayanan TB	0,05
Biaya tambahan	0,01
Biaya transportasi	0,02
Bantuan	
Bantuan transportasi	7,54*
Bantuan makanan	8,41*
Bantuan uang	6,96*
Stigma	
Perlakuan yang sama antarpelayanan	0,05
Keramahan petugas	0,14
Respons komunikasi petugas ke pasien	0,03
Perlakuan bermartabat pada pasien	0,02

Sejalan dengan beberapa studi yang melaporkan bahwa ketersediaan pelayanan TB berupa akses jarak dan ketersediaan atau pasokan obat yang tidak konsisten dapat berkontribusi pada rendahnya keberhasilan pengobatan TB dan bahkan berdampak pada tingginya pasien yang mangkir (Castelnuovo, 2010; Tadesse, dkk., 2013). Pasien akan patuh dalam melakukan pengobatan apabila fasilitas kesehatan

konsisten dalam memberikan pelayanan yang baik (Dangisso, dkk., 2015). Ini penting dalam upaya mencapai target untuk menanggulangi TB, khususnya di Indonesia, di mana ketersediaan pelayanan TB menjadi indikator standar pelayanan minimal sebuah fasilitas kesehatan (Dwi Laksono, dkk., 2012).

Penyampaian informasi oleh petugas dinilai oleh pasien sudah cukup baik. Ini terlihat dari seluruh aspek dari dimensi komunikasi dan informasi memiliki nilai *Quality Impact* (QI) kurang dari 1, tersajikan dalam tabel 2. Ini artinya, banyak pasien yang sudah mendapatkan paparan informasi secara jelas dari petugas kesehatan tentang penyakit TB, pengobatan, penularan, efek samping, cara penyimpanan OAT, hingga perlunya kunjungan kembali. Penyampaian informasi yang jelas dan lengkap mengenai penyakit dan saran medis yang diberikan oleh petugas kesehatan kepada pasien akan memengaruhi pasien berperilaku sesuai dengan yang diharapkan (Bhatnagar, 2019; Finlay, dkk., 2012; Ruru, dkk., 2018).

Sebaliknya, kegagalan penyampaian informasi oleh petugas kesehatan berdampak pada ketidakpahaman pasien mengenai penyakit dan tindakan medis yang akan atau sedang dijalani, kegagalan untuk kembali menenteramkan diri pasien (*failed reassurance*), hingga ketidakpatuhan pada saran medis dan pengobatannya (Rahmadiana, 2012).

Berbeda dengan hasil penilaian dari dimensi komunikasi dan informasi tersebut, pada dimensi interaksi serta konseling antara pasien petugas kesehatan, diketahui adanya beberapa aspek yang dinilai kurang oleh pasien dan perlu adanya perbaikan. Aspek-aspek tersebut meliputi waktu untuk berdiskusi dengan petugas (QI=3,04), diskusi tentang penyelesaian masalah (QI=2,98), dan penjelasan pengaruh TB pada kehidupan mereka (QI=1,22), tersajikan dalam tabel 3.2. Ketiga aspek tersebut dianggap oleh sebagian besar pasien perlu adanya peningkatan dalam pelayanan TB di puskesmas tempat

mereka melakukan pengobatan. Pasien merasakan waktu yang kurang untuk berdiskusi dan melakukan konseling dengan petugas kesehatan tentang penyakit TB yang mereka alami.

Interaksi antara pasien dengan petugas kesehatan adalah indikator yang kuat dari suatu kualitas pelayanan kesehatan yang dapat menentukan perilaku manajemen diri dan hasil dari pengobatan pasien (Matusitz dan Spear, 2014). Dalam perspektif pasien, mereka menginginkan komunikasi yang lebih baik dengan petugas kesehatan (Geist-Martin, dkk., 2003). Mereka juga merasa membutuhkan kesempatan untuk dapat berbicara, membahas masalah yang dialami selama kunjungan, bahkan dapat lebih banyak berpartisipasi dalam pengambilan keputusan selama pengobatan (Wright, dkk., 2008). Kefeektifan interaksi ini akan berdampak pada hasil pengobatan yang diharapkan dan peningkatan kepatuhan pengobatan (Menawati dan Kurniawan, 2015). Hal ini diperlukan dalam pengobatan TB, karena jangka waktu pengobatan yang cukup lama serta kepatuhan pengobatan sangat penting untuk kesembuhan pasien dan mengurangi penularan ke orang lain.

Dimensi keempat kualitas pelayanan TB yang dinilai oleh 138 pasien TB yaitu dimensi hubungan TB-HIV. Dari hasil survei, diketahui bahwa dimensi ini adalah dimensi yang paling banyak dinilai pasien perlu adanya perbaikan. Ini terlihat dari seluruh aspek sebanyak 4 aspek dalam dimensi hubungan TB-HIV bernilai $QI > 1$, meliputi hubungan TB-HIV ($QI=5,42$), pencegahan HIV ($QI=5,29$), tes HIV ($QI=1,99$), dan pengobatan HIV ($QI=7,61$). Pasien menilai petugas kurang memberikan informasi terkait hubungan TB-HIV, pencegahan HIV pada pasien TB, menawarkan untuk tes HIV, maupun penjelasan pengobatan HIV bila suatu saat mereka membutuhkan. Bahkan, ketika kami memberikan pertanyaan terkait HIV, tidak banyak dari mereka yang tidak mengerti tentang penyakit tersebut serta kurangnya pengetahuan mereka terkait TB-HIV.

Temuan ini sejalan dengan studi di Ethiopia, di mana pasien TB tidak mendapatkan informasi jelas dan optimal terkait dengan TB-HIV, sehingga pasien tidak memiliki cukup informasi dan pengetahuan mengenai HIV dan pencegahannya (Girma, dkk., 2010). Tuberkulosis dan HIV sendiri merupakan penyakit yang saling memiliki keterkaitan. WHO melaporkan, terdapat 10 juta orang dengan TB di tahun 2018, di mana 251.000 kematian merupakan orang TB dengan HIV positif (WHO, 2019). Orang dengan HIV memiliki risiko 19 kali lebih besar terinfeksi TB dan berkembang menjadi TB aktif (WHO, 2020b). Hal ini disebabkan oleh jumlah dan fungsi sel CD4 pada orang dengan HIV menurun secara progresif dan adanya gangguan fungsi pada makrofag serta monosit. Makrofag dan CD4 memiliki peran penting untuk sistem pertahanan tubuh manusia. Bila terjadi gangguan pada keduanya, seseorang akan mudah tertular penyakit lain, salah satunya TB (Mulyadi dan Fitrika, 2010).

Dimensi kualitas pelayanan TB di Puskesmas Kota Semarang lainnya yang dinilai pasien perlu adanya perbaikan yakni dimensi infrastruktur. Tiga dari empat aspek yang diajukan untuk dinilai oleh pasien mendapati hasil $QI > 1$. Aspek-aspek tersebut di antaranya ketersediaan air minum yang aman ($QI=6,61$), ketersediaan toilet yang dapat digunakan ($QI=1,61$), dan prioritas pada pasien yang datang dengan kondisi batuk parah ($QI=4,24$), tersajikan dalam tabel 2. Beberapa pasien menjelaskan sesuai pengalaman mereka melakukan pengobatan di puskesmas, jarang adanya air minum yang disediakan di ruang tunggu pasien. Bahkan, bila merasa haus, mereka harus membeli minum di kantin atau pedagang kecil di puskesmas dengan uang mereka sendiri. Selain itu, banyak di antara mereka mengeluhkan toilet di puskesmas karena kondisinya yang kurang nyaman dan tidak dapat digunakan. Pasien yang datang dalam kondisi batuk juga tidak diprioritaskan oleh petugas untuk dilakukan pemeriksaan. Mereka

harus tetap mengantre sesuai pendaftaran yang sebelumnya mereka lakukan.

Berdasarkan hasil penilaian ini, dapat disimpulkan bahwa infrastruktur pelayanan TB merupakan aspek penting dalam kualitas pelayanan kesehatan, khususnya puskesmas sebagai pelayanan kesehatan primer di kota Semarang. Sumber daya fasilitas, termasuk kondisi fisik, komponen organisasi, teknis, sangat penting bagi *provider* dalam menawarkan pelayanan kesehatan yang berkualitas (Scholz, dkk., 2015). Pada penelitian di Brazil tahun 2018, menyimpulkan bahwa untuk mencapai pengendalian TB yang memuaskan, perbaikan besar perlu dilakukan pada aspek infrastruktur di fasilitas kesehatan (Baumgarten, dkk., 2018). Sama halnya dengan studi di Ethiopia Selatan yang menemukan bahwa kenyamanan dan kebersihan fasilitas kesehatan yang mereka rasakan menjadi faktor prediktor kepuasan pasien selama melakukan pengobatan. Adanya kepuasan yang tinggi ini memengaruhi kepatuhan mereka dalam pengobatan TB (Nezenega, dkk., 2013).

Dimensi kompetensi tenaga ahli pun merupakan dimensi yang dianggap oleh pasien sebagai dimensi yang perlu adanya perbaikan dalam penyediaan pelayanan kesehatan di puskesmas. Hasil penilaian pasien terhadap kompetensi profesional diketahui bahwa hampir seluruh aspek dalam dimensi ini memiliki nilai $Q > 1$, meliputi ketersediaan pemeriksaan dahak di laboratorium ($Q=1,02$), penawaran pengobatan TB di rumah (2.18), durasi mendapatkan hasil pemeriksaan dahak ($Q=3,35$), pemeriksaan kontak dekat ($Q=4,08$), dan pengamatan minum OAT dari petugas ($Q=1,68$), tersajikan dalam tabel 2.

Komptensi tenaga ahli adalah kemampuan dan keterampilan petugas kesehatan dalam melakukan standar pelayanan yang telah ditetapkan dalam hal pemeriksaan pasien, pendampingan pengobatan, maupun hal-hal yang berhubungan dengan pemberian pelayanan kepada pasien (Bustami, 2011). Kompetensi yang dimiliki petugas

kesehatan haruslah memadai dalam melakukan perawatan kesehatan untuk tercapainya kualitas pelayanan yang baik. Seperti halnya penelitian di Ethiopia yang mengungkapkan bahwa penerimaan pelayanan secara profesional menjadi faktor prediktor kepuasan pasien dalam melakukan pengobatan. Kepuasan ini akan memengaruhi mereka untuk patuh dalam pengobatan (Nezenega, dkk., 2013).

Pasien tidak banyak yang mengeluhkan terkait keterjangkauan biaya pelayanan TB, terlihat pada tabel 2, seluruh aspek keterjangkauan biaya memiliki nilai $QI < 1$. Sebagaimana besar dari pasien merasa bahwa pengobatan TB dari segi biaya sangatlah terjangkau. Hal ini karena pengobatan TB di puskesmas telah mendapatkan bantuan dari pemerintah atau gratis. Pengobatan TB saat ini sudah masuk dalam perhatian dunia. WHO menyatakan salah satu upaya untuk mencapai target "End TB" di dunia dengan cara memastikan setiap wilayah di suatu negara dapat menjangkau pelayanan kesehatan, baik secara jarak maupun biaya (WHO, 2015). Dengan begitu, masyarakat dapat melakukan pengobatan TB tanpa terhambat oleh akses.

Meskipun berdasarkan penilaian pasien tidak banyak mengeluhkan biaya dan menilai baik keterjangkauan biaya pengobatan, namun hal ini tetap harus menjadi perhatian penyedia pelayanan kesehatan. Keterjangkauan biaya menjadi faktor penting kepatuhan pasien dalam pengobatan, yang dapat berdampak pada kegagalan pengobatan (Long, dkk., 2011) dan peningkatan penularan rumah tangga hingga kematian (Xu, dkk., 2010). Penelitian di Ghana tahun 2018 mendapati bahwa pengeluaran untuk perawatan TB menyebabkan peningkatan yang signifikan proporsi keluarga yang hidup di bawah kemiskinan (Pedrazzoli, dkk., 2018). Dalam penelitian yang kami lakukan, beberapa di antara pasien mengutarakan meskipun pengobatan TB gratis, namun mereka tetap mengeluarkan biaya lainnya, seperti biaya transportasi, akomodasi, dan biaya pengganti selama melakukan pengobatan karena tidak dapat bekerja.

Penilaian kualitas pelayanan TB lainnya yaitu bantuan. Bantuan dalam penilaian QUOTE TB Light meliputi bantuan berupa uang, makanan, dan transportasi. Pada dimensi ini, pasien menilai bahwa bantuan adalah aspek penting bagi penyedia pelayanan TB untuk meningkatkan kualitasnya. Mereka menilai bahwa puskesmas tidak banyak memberikan bantuan atau dukungan berupa bantuan transportasi, makanan, hingga uang. Ini yang menyebabkan pada aspek bantuan transportasi (QI=6,30), bantuan makanan (QI=7,71), serta bantuan uang (QI=5,76) perlu adanya perbaikan dan peningkatan. Data tersebut disajikan dalam tabel 2.

Pengobatan TB merupakan pengobatan dengan durasi yang cukup lama, yakni minimal 6 bulan (Kemenkes, 2014) dengan efek samping OAT yang tidak sedikit menyebabkan pasien merasa semakin parah (Sariem, dkk., 2015). Ini menyebabkan sebagian besar pasien tidak dapat melakukan aktivitas berat hingga harus berhenti bekerja, yang berdampak pada tidak adanya pendapatan untuk memenuhi kebutuhan (McIntyre, dkk., 2006). Pasien mengungkapkan tetap mengeluarkan biaya di luar pengobatan selama menjalani perawatan. Hal inilah yang memungkinkan mendasari kebutuhan akan bantuan dan dukungan dari puskesmas akibat kondisi yang mereka alami. Aspek ini juga memungkinkan dapat mempengaruhi kepatuhan pengobatan pasien.

Dimensi kualitas pelayanan TB di Puskesmas Kota Semarang yang terakhir dinilai oleh pasien adalah dimensi stigma. Stigma merupakan perlakuan atau pandangan negatif terhadap seseorang. Berdasarkan hasil survei, didapati skor QI diseluruh aspek stigma mendapatkan skor $QI < 1$, yang berarti pasien merasa bahwa perlakuan, keramahan, respons komunikasi yang diterima oleh pasien dari petugas kesehatan di puskesmas yang mereka kunjungi sudah baik dan tidak perlu adanya perbaikan. Sikap petugas kepada mereka yang ramah, tidak membedakan dengan pasien lain, dan berlaku adil sudah membuat mereka

nyaman dalam melakukan pengobatan ke puskesmas. Stigma di dalam fasilitas kesehatan merupakan hal penting untuk memberikan pelayanan dan perawatan kesehatan yang berkualitas dan untuk tercapai derajat kesehatan yang optimal.

Hasil tersebut berbeda dengan beberapa studi yang menemukan terjadinya stigma di fasilitas kesehatan, meliputi penolakan pelayanan terhadap pasien, pemberian pelayanan di bawah standar, terjadi pelecehan pada pasien, membiarkan pasien menunggu lama dan tidak mendapatkan perawatan secara profesional (Dodor, dkk., 2009; Hamann, dkk., 2014; Nyblade, dkk., 2009; Ross dan Goldner, 2009). Adanya stigma yang terjadi di fasilitas kesehatan akan mempengaruhi diagnosis, pengobatan, hingga keberhasilan pengobatan pasien. Sebaliknya, mengurangi stigma pada pasien di fasilitas kesehatan akan meningkatkan kualitas perawatan oleh petugas kesehatan, hasil pengobatan pasien yang terstigma, dan mengurangi risiko sosial pada pasien selama melakukan pengobatan (Nyblade, dkk., 2019).

K. Simpulan

Pelayanan TB di puskesmas di kota Semarang dalam beberapa dimensi memerlukan adanya perbaikan dan peningkatan kualitas pelayanan TB. Hal yang paling disoroti oleh pasien dalam peningkatan kualitas yakni pada dimensi hubungan TB-HIV, infrastruktur pelayanan TB, kompetensi tenaga ahli kesehatan, dan bantuan untuk pasien. Beberapa aspek dalam dimensi ketersediaan pelayanan TB, seperti mendapatkan pelayanan yang tidak sama, waktu diskusi yang kurang dengan petugas kesehatan dalam aspek interaksi serta konseling antara pasien dan petugas kesehatan juga dianggap oleh pasien perlu dilakukan perbaikan kualitas. Penilaian ini diharapkan dapat menjadi bahan pertimbangan penyedia pelayanan dalam meningkatkan kualitas pelayanan TB sesuai dengan harapan pasien. Pasien sebagai

fokus utama dalam pelayanan kesehatan, sudah selayaknya dapat berkontribusi dalam pengembangan kualitas pelayanan untuk menuju target "End TB" di tahun 2030.

Daftar Pustaka

- Aagja, J.P. Aagja, J. P., & Garg, R. (2010). Measuring perceived service quality for public hospitals (PubHosQual) in the Indian context. *International Journal of Pharmaceutical and Healthcare Marketing*, 4(1), 60–83.
- Amir, L. and Putro, S.G. (2012), Tuberkulosis Nosokomial, *Jurnal Tuberkulosis Indonesia*, 8, 30–35.
- Ban, A., Sanou, A., Anh, N.T. Van and Godreuil, S. (2015), Mycobacterium tuberculosis: Ecology and Evolution of a Human Bacterium, *Journal of Medical Microbiology*, 64, 1261–1269.
- Baumgarten, A., Hilgert, J.B., Pinto, I.C., Zacharias, F.C.M. and Bulgarelli, A.F. (2018), Facility infrastructure of primary health services regarding tuberculosis control: A countrywide cross-sectional study, *Primary Health Care Research and Development*, 20(e67), 1–9.
- Bhatnagar, H. (2019). User-experience and patient satisfaction with quality of tuberculosis care in India: a mixed-methods literature review. *Journal of clinical tuberculosis and other mycobacterial diseases*, 17, 100127.
- Bustami. (2011), Penjaminan Mutu Pelayanan Kesehatan Dan Akseptabilitasnya, Erlangga, Jakarta.
- Castelnuovo, B. (2010). Review of compliance to anti tuberculosis treatment and risk factors for defaulting treatment in Sub Saharan Africa. *African health sciences*, 10(4), 320-324.

- Dangisso, M. H., Datiko, D. G., & Lindtjørn, B. (2015). Accessibility to tuberculosis control services and tuberculosis programme performance in southern Ethiopia. *Global health action*, 8(1), 29443.
- Dodor, E. A., Kelly, S., & Neal, K. (2009). Health professionals as stigmatisers of tuberculosis: insights from community members and patients with TB in an urban district in Ghana. *Psychology, health & medicine*, 14(3), 301-310.
- O'Donnell, O. (2007). Access to health care in developing countries: breaking down demand side barriers. *Cadernos de saude publica*, 23, 2820-2834.
- Laksono, A. D., Astuti, W. D., & Waty, E. (2012). Kajian Standar Pelayanan Minimal Penyakit Tuberkulosis Terkait Indikator Millenium Development Goals. *Buletin Penelitian Sistem Kesehatan*, 15(3), 21350.
- Eticha, B. M., Atomsa, A., Tsehaineh, B., & Berheto, T. M. (2014). Patients' perspectives of the quality of tuberculosis treatment services in South Ethiopia. *American Journal of Nursing*, 3(4), 48-55.
- Farsida, Mahendradhata, Y., and Probandari (2012). Kualitas Layanan Tuberkulosis Menurut Sudut Pandang Pasien di Rumah Sakit Pemerintah dan Swasta di Jakarta Utara. *Jurnal Manajemen Pelayanan Kesehatan*, 15(04), 161-165
- Fauziyah, N. (2010), Faktor-Faktor Yang Berhubungan Dengan Drop Out Pengobatan Pada Penderita TB Paru Di Balai Pengobatan Penyakit Paru-Paru (BP4) Salatiga, *Doctoral dissertation*, Universitas Negeri Semarang.
- Finlay, A., Lancaster, J., Holtz, T. H., Weyer, K., Miranda, A., & van der Walt, M. (2012). Patient-and provider-level risk factors

- associated with default from tuberculosis treatment, South Africa, 2002: a case-control study. *BMC public health*, 12(1), 1-12.
- Geist-Martin, P., Sharf, B. F., & Ray, E. B. (2003). *Communicating health: Personal, cultural, and political complexities*. Wadsworth/Thomson Learning.
- Girma, A., & Deribe, K. (2010). Quality of tuberculosis care in six health facilities of Afar Region, Ethiopia. *Ethiopian Medical Journal*, 48(3), 195-202.
- Hadiyati, I., Sekarwana, N., Sunjaya, D. K., & Setiawati, E. P. (2017). Konsep Kualitas Pelayanan Kesehatan berdasar atas Ekspektasi Peserta Jaminan Kesehatan Nasional. *Majalah Kedokteran Bandung*, 49(2), 102-109.
- Hamann, H. A., Ostroff, J. S., Marks, E. G., Gerber, D. E., Schiller, J. H., & Lee, S. J. C. (2014). Stigma among patients with lung cancer: a patient-reported measurement model. *Psycho-Oncology*, 23(1), 81-92.
- Kemenkes. (2014), Pedoman Nasional Pengendalian Tuberkulosis, Pedoman Nasional Pengendalian Tuberkulosis, Kementerian Kesehatan RI, Jakarta.
- Kemenkes RI. (2014), Pedoman Nasional Pengendalian Tuberkulosis, Direktorat Jendral Pengendalian Penyakit dan Penyehatan Lingkungan, Jakarta.
- Kemenkes RI. (2019), Keputusan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor HK.01.07/MENKES/755/2019 tentang Pedoman Nasional Pelayanan Kedokteran Tatalaksana Tuberkulosis.
- Lateef, F. (2011). Patient expectations and the paradigm shift of care in emergency medicine. *Journal of emergencies, trauma and shock*, 4(2), 163-167

- Long, Q., Smith, H., Zhang, T., Tang, S., & Garner, P. (2011). Patient medical costs for tuberculosis treatment and impact on adherence in China: a systematic review. *BMC public health*, 11(1), 1-9.
- Massaut, S., Broek, J. van den and Kwaak, A. van der. (2009), QUOTE TB Light, *TB Care Publications*, Project Management Unit TB CAP, The Hague.
- Matusitz, J., & Spear, J. (2014). Effective doctor–patient communication: an updated examination. *Social work in public health*, 29(3), 252-266.
- McIntyre, D., Thiede, M., Dahlgren, G., & Whitehead, M. (2006). What are the economic consequences for households of illness and of paying for health care in low-and middle-income country contexts? *Social science & medicine*, 62(4), 858-865.
- Menawati, T., & Kurniawan, H. (2015). Pentingnya Komunikasi Dalam Pelayanan Kesehatan Primer. *Jurnal Kedokteran Syiah Kuala*, 15(2), 120-124.
- Mulyadi, M., & Fitrika, Y. (2011). Hubungan tuberkulosis dengan HIV/AIDS. *Idea Nursing Journal*, 2(2), 162-166.
- Nezenega, Z. S., & Tafere, T. E. (2013). Patient satisfaction on tuberculosis treatment service and adherence to treatment in public health facilities of Sidama zone, South Ethiopia. *BMC health services research*, 13(1), 1-8.
- Nyblade, L., Stangl, A., Weiss, E., & Ashburn, K. (2009). Combating HIV stigma in health care settings: what works?. *Journal of the international AIDS Society*, 12(1), 1-7.
- Nyblade, L., Stockton, M. A., Giger, K., Bond, V., Ekstrand, M. L., Mc Lean, R Mitchell, E.M.H & Wouters, E. (2019). Stigma in health facilities:

why it matters and how we can change it. *BMC medicine*, 17(1), 1-15.

Padma, P., Rajendran, C., & Lokachari, P. S. (2010). Service quality and its impact on customer satisfaction in Indian hospitals: Perspectives of patients and their attendants. *Benchmarking: An International Journal*. 17(6), 807–841.

Pai, Y. P., & Chary, S. T. (2013). Dimensions of hospital service quality: A critical review: Perspective of patients from global studies. *International journal of health care quality assurance*. 26(4), 308–339.

Pedrazzoli, D., Siroka, A., Boccia, D., Bonsu, F., Nartey, K., Houben, R., & Borghi, J. (2018). How affordable is TB care? Findings from a nationwide TB patient cost survey in Ghana. *Tropical medicine & international health*, 23(8), 870-878.

Rahmadiana, M. (2012). Komunikasi kesehatan: Sebuah tinjauan. *Jurnal Psikogenesis*, 1(1), 88-94.

Ross, C. A., & Goldner, E. M. (2009). Stigma, negative attitudes and discrimination towards mental illness within the nursing profession: a review of the literature. *Journal of psychiatric and mental health nursing*, 16(6), 558-567.

Ruru, Y., Matasik, M., Oktavian, A., Senyorita, R., Mirino, Y., Tarigan, L. H., van der Werf, M.J. & Alisjahbana, B. (2018). Factors associated with non-adherence during tuberculosis treatment among patients treated with DOTS strategy in Jayapura, Papua Province, Indonesia. *Global health action*, 11(1), 1510592.

Sariem, C. N., Nanlir, Z. S., Banwat, S. B., & Dapar, M. P. (2015). Factors influencing tuberculosis medication adherence: a cognitive intervention in a resource limited setting. *World Journal of Pharmaceutical Sciences*, 3(9), 1912–1920

- Scholz, S., Ngoli, B. and Flessa, S. (2015), Rapid assessment of infrastructure of primary health care facilities – a relevant instrument for health care systems management, *BMC Health Services Research*, 15(1), 183.
- Siswanto, H. (2015). Analisis Kualitas Pelayanan Kesehatan Dalam Operasioanalisis Program Mobil Sehat (Studi Pada Unit Pelaksana Teknis Pusat Kesehatan Masyarakat Lamongan Kabupaten Lamongan). *Jurnal Administrasi Publik*, 3(11), 1821-1826.
- Tadesse, T., Demissie, M., Berhane, Y., Kebede, Y., & Abebe, M. (2013). Long distance travelling and financial burdens discourage tuberculosis DOTs treatment initiation and compliance in Ethiopia: a qualitative study. *BMC public health*, 13(1), 1-7.
- USAID. (2015), "QUOTE TB Light", TB Care Publicatons, p. 3.
- WHO. (2015), The End TB Strategy, World Health Organization, World Health Organization, Geneva, available at:<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- WHO. (2018), Tuberculosis, Media Centre: Fact Sheets, available at: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs104/en/> (accessed 11 February 2018).
- WHO. (2019), Global Tuberculosis Report 2019, World Health Organization, Geneva, available at: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/329368/9789241565714-eng.pdf>.
- WHO. (2020a), Tuberculosis Country Profile, Geneva, available at: https://extranet.who.int/sree/Reports?op=Replet&name=%2FWHO_HQ_Reports%2FG2%2FPROD%2FEXT%2FTBCountryProfile&ISO2=ID&LAN=EN&outtype=pdf.
- WHO. (2020b), "Tuberculosis", Key Facts.

Wright, K. B., Sparks, L., & O'hair, H. D. (2008). *Health communication in the 21st century*. John Wiley & Sons.

Xu, L., Gai, R., Wang, X., Liu, Z., Cheng, J., Zhou, C., Liu, J. & Tang, W. (2010). Socio-economic factors affecting the success of tuberculosis treatment in six counties of Shandong Province, China. *The International journal of tuberculosis and lung disease*, 14(4), 440-446.

Zubaidah, T., Setyaningrum, R., Banjarbaru, P. U., Ani, F. N., & Banjarbaru, P. U. (2019). Faktor yang mempengaruhi penurunan angka kesembuhan TB di Kabupaten Banjar tahun 2013. *Jurnal Epidemiologi dan Penyakit Bersumber Binatang*, 4(4), 192–199.

Aplikasi Spektroskopi Inframerah untuk Analisis Tanaman dan Obat Herbal

**Mohammad Alauhdin¹, Willy Tirza Eden²,
Dante Alighiri¹**

**¹Program Studi Pendidikan Kimia, FMIPA,
Universitas Negeri Semarang**

**²Program Studi Kimia, FMIPA,
Universitas Negeri Semarang**

email: m.alauhdin@mail.unnes.ac.id

Abstrak

Indonesia sebagai negara tropis kaya akan keanekaragaman hayati, termasuk di antaranya adalah tumbuhan obat yang merupakan bahan dasar pembuatan obat-obatan herbal. Untuk mendapatkan obat-obatan herbal yang berkualitas, pengetahuan tentang komponen-komponen aktif di dalamnya, baik secara kualitatif maupun kuantitatif, mutlak diperlukan. Spektroskopi inframerah merupakan salah satu metode alternatif untuk analisis produk herbal. Metode ini memiliki beberapa keunggulan, di antaranya cepat, preparasi sampel yang mudah, dan bersifat non-destruktif. Sering kali metode ini dikombinasikan dengan kemometri untuk mendapatkan hasil analisis yang akurat. Aspek kecepatan dan kepraktisan metode spektroskopi inframerah ini menjadikannya cocok untuk diterapkan pada analisis rutin, seperti untuk keperluan pengendalian mutu (*quality control*) pada industri obat-obatan herbal.

Kata Kunci: obat herbal, spektroskopi inframerah, tanaman obat

A. Pendahuluan

Indonesia adalah negara kepulauan dengan lebih dari 17.000 pulau dan ditutupi oleh hutan hujan tropis, vegetasi pegunungan, rawa, dan vegetasi pantai. Dengan kondisi ini, Indonesia memiliki keanekaragaman hayati terbesar kedua di dunia, dengan sekitar 40.000 spesies tumbuhan endemik, termasuk 6.000 tumbuhan obat (Nugraha dan Keller, 2011). Meskipun demikian, studi mendalam mengenai tumbuhan obat asli Indonesia masih perlu ditingkatkan. Di antara ribuan spesies tanaman obat Indonesia, hanya sekitar 300 spesies yang telah digunakan sebagai bahan baku industri obat tradisional (Slamet dan Andarias, 2018). Tidak diragukan lagi, pemanfaatan tanaman obat dalam pengobatan tradisional merupakan salah satu bentuk perawatan kesehatan tertua. Organisasi Kesehatan Dunia (WHO) memperkirakan bahwa 80% populasi dunia masih mengandalkan obat-obatan dari tumbuhan (Bunaciu, dkk., 2011).

Kualitas bahan herbal sangat berpengaruh terhadap kemampuan efikasi produk obat herbal yang dihasilkan. Selain itu, efisiensi obat-obatan herbal juga bergantung pada komponen-komponen aktif di dalamnya, yang kandungannya dapat sangat bervariasi. Oleh karena itu, pengendalian mutu bahan-bahan herbal merupakan hal yang esensial. Untuk menjamin kualitas bahan maupun obat-obatan herbal, metode analisis yang valid terhadap komponen-komponen aktifnya sangat diperlukan. Metode ini akan lebih disukai apabila prosesnya sederhana, cepat, dan ekonomis tanpa mengurangi validitas hasilnya.

Metode yang banyak diterapkan dalam analisis herbal adalah kromatografi cair, khususnya kromatografi cair kinerja tinggi (*High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) (Alam, dkk., 2017; Syukri, dkk., 2015, 2016). Metode ini memiliki sensitivitas yang sangat baik, namun memerlukan beberapa langkah preparasi sampel dan

menggunakan banyak pelarut organik yang toksik dan mudah terbakar. Metode lain adalah dengan spektrofotometri UV (Shivali, dkk., 2012), metode ini relatif lebih sederhana daripada HPLC. Namun, sebagaimana metode HPLC, spektrofotometri UV juga membutuhkan pelarut organik untuk melarutkan sampel.

Salah satu metode alternatif yang telah banyak dikembangkan adalah menggunakan prinsip spektroskopi inframerah. Metode ini diklaim sebagai metode analisis yang cepat dengan preparasi sampel yang praktis. Selain itu, metode ini juga tidak membutuhkan pelarut organik karena sampel dapat dianalisis dalam keadaan padat tanpa perlu dilarutkan. Metode ini telah banyak dikembangkan dalam analisis obat dan mulai diterapkan pada analisis bahan-bahan herbal dan obat-obatan tradisional (Bunaciu, dkk., 2011; Lestari, dkk., 2017; Shivali, dkk., 2012; Siregar, dkk., 2018).

Bab ini menyajikan pemanfaatan metode analisis berbasis spektroskopi inframerah untuk analisis bahan-bahan herbal. Pembahasan diawali dengan pengetahuan dasar spektroskopi inframerah, kemudian dilanjutkan dengan penerapannya dalam analisis kualitatif dan kuantitatif bahan-bahan herbal. Contoh-contoh analisis lebih banyak diambil dari herbal obat-obatan tradisional Tiongkok karena studi dan publikasinya relatif lebih banyak. Meskipun demikian, beberapa herbal Tiongkok yang dimaksud juga banyak dimanfaatkan di Indonesia. Pemanfaatan spektroskopi inframerah dalam analisis herbal sering kali dikombinasikan dengan kemometri, sehingga contoh-contoh analisis yang disajikan juga melibatkan kemometri.

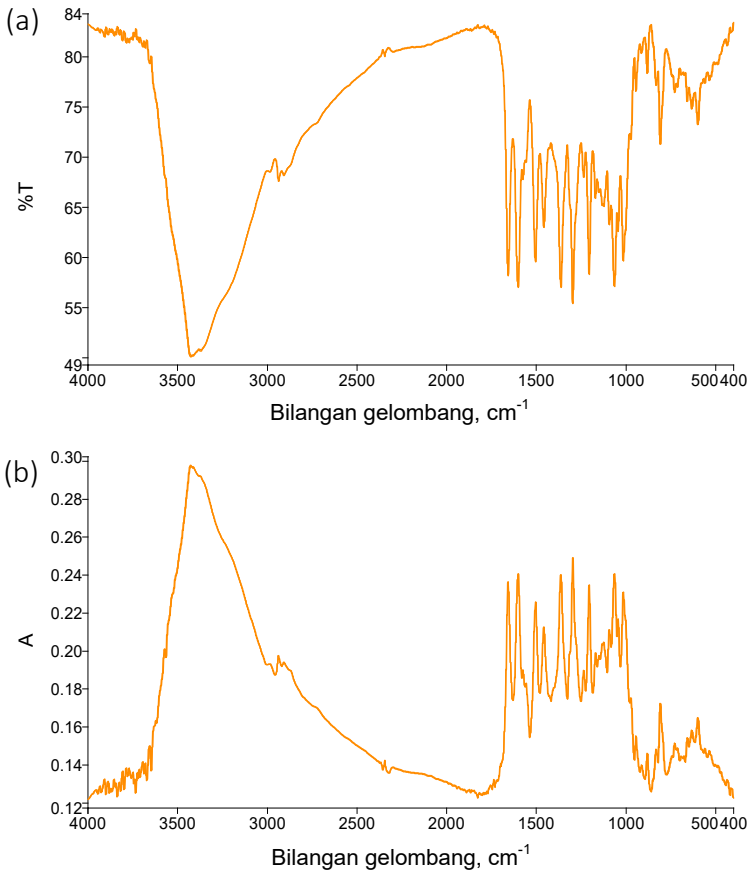
B. Spektroskopi Inframerah

Spektroskopi inframerah pada dasarnya merupakan teknik spektroskopi yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dalam suatu senyawa. Namun, dalam perkembangannya, metode ini diterapkan pula dalam identifikasi dan kendali mutu obat-obat herbal. Dalam spektroskopi inframerah, radiasi yang dilewatkan melalui sampel akan diserap oleh molekul-molekul dalam sampel ketika energi radiasinya sesuai dengan energi vibrasi molekul tersebut. Besarnya radiasi yang diserap inilah yang digunakan untuk keperluan analisis.

Panjang gelombang radiasi inframerah dibagi menjadi tiga bagian, yaitu daerah inframerah jauh (*far-infrared*, $400\text{-}40\text{ cm}^{-1}$), daerah inframerah tengah (*mid-infrared*, $4.000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), dan daerah inframerah dekat (*near-infrared*, $14.000\text{-}4.000\text{ cm}^{-1}$). Analisis obat herbal biasanya menggunakan radiasi pada daerah inframerah tengah (NIR), sehingga tekniknya dinamakan *near-infrared spectroscopy* (NIRS). Energi radiasi inframerah tidak cukup kuat untuk menyebabkan transisi elektron, tetapi cukup untuk menyebabkan vibrasi dalam molekul, sehingga spektroskopi inframerah juga dikenal sebagai spektroskopi vibrasi.

Pada spektrum inframerah, bilangan gelombang diplot pada sumbu X dan persen transmitansi (%T) diplot pada sumbu Y (gambar 4.1). Bilangan gelombang, kadang disebut dengan frekuensi, sebanding dengan energi radiasi. Persen transmitansi dapat dinyatakan juga sebagai absorbansi, yaitu intensitas serapan oleh molekul sampel. Hubungan absorbansi dan transmitansi dinyatakan dengan persamaan berikut:

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right)$$



Gambar 4.1. Contoh spektrum inframerah, (a) Bilangan gelombang vs persen transmitansi (%T), (b) Bilangan gelombang vs persen absorbansi (A)

Nilai persen transmitansi 100 artinya tidak ada frekuensi IR yang diserap oleh molekul sampel. Pada kenyataannya, hal ini tidak pernah terjadi. Selalu ada sedikit frekuensi yang diserap dan memberikan transmitansi sekitar 95%. Jadi, transmitansi 5% artinya hampir seluruh frekuensi yang dilewatkan diserap oleh molekul-molekul sampel. Serapan yang sangat tinggi ini akan memberikan informasi penting tentang ikatan antaratom dalam suatu molekul.

Spektrum inframerah yang memuat hubungan absorbansi atau persen transmitansi dengan bilangan gelombang memberikan

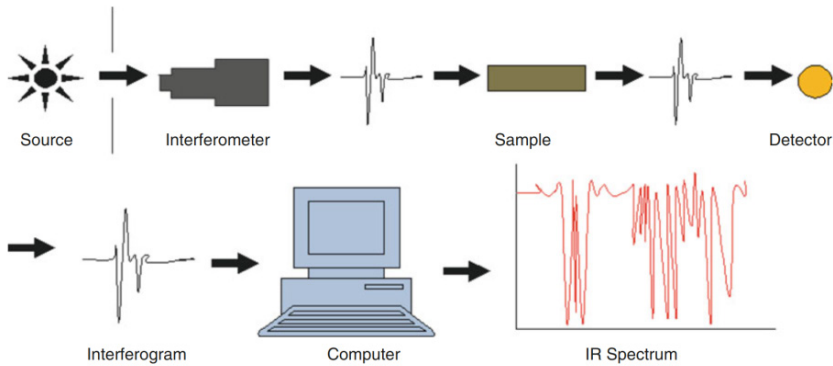
informasi tentang struktur suatu molekul. Daerah pada bilangan gelombang 4.000–1.500 cm^{-1} memberikan informasi tentang gugus fungsi utama, sedangkan daerah 1.500–1.000 cm^{-1} disebut dengan daerah sidik jari. Spektra pada daerah sidik jari dapat memberikan karakteristik unik, karena setiap molekul akan menghasilkan spektra sidik jari yang berbeda dengan molekul lainnya. Hal ini menjadikan spektroskopi inframerah sangat berguna dalam analisis kualitatif (identifikasi molekuler). Sementara itu, intensitas atau ukuran puncak dalam spektrum merupakan indikasi dari jumlah materi yang ada (kuantitatif) dalam sampel.

Awal mula instrumen spektroskopi inframerah adalah tipe dispersif, yaitu radiasi yang dipancarkan sumber energi dipisahkan menjadi frekuensi-frekuensi individu melalui prisma atau grating. Instrumen juga dilengkapi dengan detektor yang digunakan untuk mengukur frekuensi radiasi yang telah melewati sampel. Detektor ini menghasilkan spektrum inframerah yang merupakan plot intensitas serapan (absorbansi) dengan frekuensi/bilangan gelombang.

Awalnya, proses *scanning* yang lambat merupakan masalah utama dalam teknik spektroskopi inframerah. Namun, saat ini telah dikembangkan spektrometri *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Dengan cara ini, semua frekuensi inframerah dapat diukur secara bersamaan. Pada instrument, ditambahkan suatu perangkat optik yang disebut interferometer. Dengan interferometer, proses *scanning* sampel menjadi lebih cepat, hanya dalam beberapa detik. Interferometer menghasilkan suatu sinyal yang disebut interferogram yang selanjutnya dikodekan menjadi frekuensi individu, melalui transformasi *fourier* dengan algoritma tertentu dan akhirnya dihasilkan suatu spektrum inframerah.

Skema instrumen spektroskopi inframerah ditunjukkan pada gambar 4.2. Radiasi dari sumber sinar melewati celah dan diteruskan ke dalam interferometer. Selanjutnya, radiasi akan melewati sampel dan

diteruskan ke detektor. Sinyal yang terbaca oleh detektor didigitalisasi dan dikirim ke komputer tempat proses transformasi *fourier* dilakukan sehingga dihasilkan spektrum inframerah.



Gambar 4.2. Skema Spektroskopi Inframerah (Joshi, 2012)

Sebagian besar molekul menunjukkan serapan inframerah di daerah inframerah tengah ($4.000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). Posisi dan intensitas puncak-puncak serapan menunjukkan karakteristik gerakan molekuler yang timbul dari atom-atom yang berikatan. Hal ini dapat menjelaskan ikatan kimia, konformasi, dan lingkungan kimia di sekitar atom atau kelompok atom (gugus fungsi) dalam suatu molekul. Jadi, kelompok atom tertentu menghasilkan puncak di daerah spektra yang khas. Puncak-puncak khas ini memberikan dasar empiris untuk interpretasi spektrum vibrasi.

Keuntungan utama spektroskopi IR dibandingkan teknik spektroskopi lainnya adalah bahwa hampir semua senyawa menunjukkan absorpsi terhadap radiasi inframerah. Selain itu, spektroskopi FTIR bersifat *non-destructive* (tidak merusak sampel), sehingga memungkinkan pengukuran secara *in situ*, dan tidak melibatkan preparasi sampel yang rumit (Joshi, 2012). Spektrum inframerah biasanya diuraikan dari frekuensi tinggi (4.000 cm^{-1}) menuju

ke frekuensi yang lebih rendah dan dilihat ada tidaknya absorpsi karakteristik (tabel 4.1).

Tabel 4.1. Daerah serapan yang penting dalam spektrum inframerah

Sumber: *sigmaaldrich.com*

Bilangan gelombang (cm^{-1})	Puncak	Gugus Fungsi	Senyawa
3700-3584	Medium, sharp	O-H stretching	Alkohol
3550-3200	Strong, broad	O-H stretching	Alkohol
3500	Medium	N-H stretching	Amina primer
3350-3310	Medium	N-H stretching	Amina sekunder
3300-2500	Strong, broad	O-H stretching	Asam karboksilat
3200-2700	Weak, broad	O-H stretching	Alkohol
3000-2800	Strong, broad	N-H stretching	Garam amina
3333-3267	Strong, sharp	C-H stretching	Alkuna
3100-3000	Medium	C-H stretching	Alkena
3000-2840	Medium	C-H stretching	Alkana
2830-2695	Medium	C-H stretching	Aldehid
2260-2190	Weak	$\text{C}\equiv\text{C}$ stretching	Alkuna (disubstitusi)
2140-2100	Weak	$\text{C}\equiv\text{C}$ stretching	Alkuna (monosubstitusi)
2000-1650	Weak	C-H bending	aromatik (overtone)
1815-1785	Strong	$\text{C}=\text{O}$ stretching	Asam halide
1770-1780	Strong	$\text{C}=\text{O}$ stretching	vinil/ fenil ester
1760	Strong	$\text{C}=\text{O}$ stretching	Asam karboksilat (monomer)
1750-1735	Strong	$\text{C}=\text{O}$ stretching	Ester
1750-1735	Strong	$\text{C}=\text{O}$ stretching	δ -lakton
1740-1720	Strong	$\text{C}=\text{O}$ stretching	Aldehid
1730-1715	Strong	$\text{C}=\text{O}$ stretching	α,β -ester jenuh

1725-1705	Strong	C=O stretching	Keton alifatik (sikloheksanon/ siklopentenon)
1720-1706	Strong	C=O stretching	Asam karboksilat (dimer)
1690	Strong	C=O stretching	Amida primer
1685-1666	Strong	C=O stretching	Keton terkojugasi
1680	Strong	C=O stretching	Amida sekunder
1680	Strong	C=O stretching	amida tersier
1678-1668	Weak	C=C stretching	Alkena (disubstitusi - trans)
1675-1665	Weak	C=C stretching	Alkena (trisubstitusi)
1675-1665	Weak	C=C stretching	Alkena (tetrasubstitusi)
1662-1626	Medium	C=C stretching	Alkena (disubstitusi – cis)
1648-1638	Strong	C=C stretching	Alkena (monosubstitusi)
1465	Medium	C-H bending	Alkana (gugus metilen)
1450	Medium	C-H bending	Alkana (gugus metil)
1390-1380	Medium	C-H bending	Aldehyde
1500-400	Daerah sidik jari		

C. Analisis Kualitatif dan Kuantitatif dengan NIRS

Sejak 1990an, penggunaan *near infrared spectroscopy* (NIRS) dalam analisis obat, makanan, pertanian, industri petroleum, dan lingkungan telah berkembang dengan pesat. NIRS memberikan beberapa keunggulan dalam kaitannya dengan kendali mutu (*quality control*) (Cen dan He, 2007) dan klasifikasi produk/sampel, serta analisis

kualitatif dan kuantitatif obat-obat herbal. Pengembangan NIRS lebih lanjut akan memperkuat pengawasan mutu dan pengendalian produk obat-obat herbal.

Di antara keunggulan-keunggulan NIRS, kecepatan analisis menjadi salah satu yang terpenting (Li, dkk., 2010). NIRS adalah teknik non-destruktif dan melibatkan persiapan sampel yang sederhana. Bahkan, sampel padat dan cair dalam berbagai jenis kemasan dapat diuji tanpa perlakuan yang rumit karena daya tembus serat optik yang lebih baik dalam NIRS (Xing dan Zhang, 2010). NIRS juga memberikan akurasi yang dapat diterima, baik dalam analisis kualitatif maupun kuantitatif, untuk memenuhi persyaratan kendali mutu (Hou, dkk., 2008).

Biasanya, NIRS dikombinasikan dengan model matematika dan statistika untuk pengenalan pola spektrum, sehingga memungkinkan analisis berbagai jenis sampel dengan cepat. Hal ini dapat dilakukan dengan bantuan *software* atau aplikasi tertentu. Proses pengolahan dan pemrosesan data berbasis komputer yang melibatkan matematika dan statistik ini dikenal sebagai kemometri. Kemometri dapat digunakan untuk merancang atau memilih prosedur eksperimen dan pengukuran yang optimal serta memberikan informasi kimia secara lengkap berdasarkan data-data kimia yang ada (Bansal, dkk., 2014). Contoh penggunaan metode kemometri adalah dengan analisis komponen utama (*principal component analysis*, PCA) dan *soft independent modeling of class analogy* (SIMCA) untuk mengekstraksi informasi kimia yang relevan dari spektrum inframerah. Pada bagian ini, diulas penerapan NIRS untuk analisis kualitatif dan kuantitatif, beberapa di antaranya dilakukan dengan melibatkan metode kemometri.

1. Identifikasi Tanaman dan Obat Herbal

Salah satu permasalahan yang terkait dengan tanaman obat dan obat herbal adalah pemalsuan. Sering kali suatu tumbuhan

herbal diganti dengan tumbuhan lain yang terlihat mirip namun tidak memiliki efek terapeutik (Chen dan Lei, 2002; Li, dkk., 2009; Liu dan Chen, 2012). Untuk menghindari pemalsuan, NIRS memberikan metode analisis yang lebih reliabel dan tidak subjektif. Sebelumnya, tumbuhan herbal dikenali secara konvensional, yaitu dengan melihat morfologinya. Metode ini sangat subjektif dan tergantung dari keahlian dan pengalaman pengamat. Subjektivitas ini dapat dihindari dengan NIRS. Sebagai contoh, sebanyak 269 sampel Bai-Zhi (*Radix Angelicae Dahuricae*) dan 350 sampel Dan-Shen (*Radix et Rhizoma Salviae Miltiorrhizae*) dapat diidentifikasi dan diklasifikasikan menggunakan NIRS dengan akurasi yang sangat baik, yaitu 99% untuk Bai-Zhi dan 95% untuk Dan-Shen (Liu et al., 2006).

Penggunaan bahan obat yang asli sangat penting untuk menjaga kualitas dan efek terapeutiknya. Namun demikian, beberapa tanaman obat yang langka dan mahal sering kali dipalsukan (Zhao, dkk., 2009). Pemalsuan Dong-Chong-Xia-Cao (*Cordyceps*), salah satu tanaman obat tradisional Tiongkok yang penting dan mahal adalah salah satu contohnya. Untungnya, NIRS mampu mengidentifikasi Dong-Chong-Xia-Cao dengan cepat dan mudah serta akurasi yang tinggi, yaitu 95%. Contoh lain adalah Hong-Qu (*Rubrum Fermentum*) yang sering digunakan sebagai bahan tambahan makanan di Tiongkok dan beberapa negara Asia. Banyak tanaman lain yang mirip dengan Hong-Qu sehingga identifikasi morfologi secara langsung maupun dengan bantuan mikroskop akan sulit dilakukan. Untuk kasus ini, NIRS yang dikombinasikan dengan analisis kluster mampu mengidentifikasi Hon-Qu secara efektif (Liu, dkk., 2002; Xing, dkk., 2001).

Contoh lain adalah pada uji autentisitas (keaslian) ginseng. Ginseng termasuk salah satu bahan herbal dengan aktivitas terapeutik tinggi. Sayangnya, sering kali ginseng di pasaran

dicampur dengan produk lain yang dapat mengurangi khasiatnya. Oleh karena itu, penjaminan kualitas sangat diperlukan untuk produk-produk ginseng, baik yang berupa kapsul, serbuk, teh, ataupun yang lain. Yap, dkk. telah mengembangkan cara cepat untuk membedakan antara ginseng Asia (*Panax ginseng*) dan ginseng Amerika (*Panax quinquefolius*) dengan ginseng palsu, *Platycodon grandiflorum*. Pola spektrum inframerah yang diperoleh dianalisis dengan bantuan analisis komponen utama (PCA) (Yap, dkk., 2007). Hasil penelitian menunjukkan bahwa ginseng dapat dibedakan dari *Platycodon grandiflorum*.

Tanaman obat dari jenis yang sama apabila tumbuh di daerah yang berbeda iklim dan kondisi tanahnya akan menghasilkan herbal dengan kualitas yang berbeda. NIRS dapat digunakan untuk mengidentifikasi hal tersebut, yaitu menunjukkan asal daerah suatu sampel tanaman obat. Jin-Yin-Hua (*Flos Lonicerae Japonicae*), sebagai contoh, ditanam secara luas di Provinsi Henan, Hebei, Hunan, Shandong, dan Guangxi, Tiongkok. Analisis kualitatif dengan NIRS mampu mengidentifikasi 22 sampel dari Provinsi Henan dengan akurasi 100%. Selain itu, 68 sampel yang berasal dari provinsi lain juga dapat diidentifikasi dengan tepat dan hanya 9 sampel yang tidak tepat (Li, dkk., 2013).

FTIR juga telah digunakan untuk menganalisis secara bersamaan (simultan) komponen-komponen utama dalam sampel ekstrak bunga krisan (*Chrysantemum*) dari berbagai daerah dalam pelarut yang berbeda (Bunaciu, dkk., 2011). Hasil penelitian menunjukkan bahwa sampel bunga krisan yang berbeda memiliki karakter sidik jari yang berbeda dalam spektrum FTIR. Sidik jari ini memberikan informasi struktural untuk sampel yang diuji. Liu, dkk. telah dapat mengidentifikasi komponen utama dari ekstrak yang berbeda dan membedakan asal-usul sampel krisan dengan mengamati spektrum sidik jari (Liu, dkk., 2010).

Grinding sering kali dilakukan dalam preparasi obat tradisional sebagai bagian dari proses ekstraksi dan pemurnian komponen yang diinginkan dari komponen-komponen pengotornya. Proses *grinding* ini menghasilkan herbal berupa serbuk sehingga menghilangkan karakteristik yang biasa digunakan sebagai dasar identifikasi secara morfologi. Akibatnya, proses identifikasi secara konvensional sulit dilakukan. Selain itu, beberapa tanaman obat tradisional memiliki bentuk, warna, dan sifat mikroskopik yang hampir sama (Duan, dkk., 2010). Sebagai contoh, Bai-Zhi (*Radix Angelicae Dahuricae*), Ye-Ge (*Puerariae Lobatae*), Cang-Zhu (*Rhizoma Atractylodis*), Bai-Shao (*Radix Paeoniae Alba*) dan Dang Gui (*Radix Angelicae Sinensis*) menunjukkan hanya sedikit perbedaan dari kenampakan morfologinya, dan setelah *grinding* menjadi semakin sulit membedakannya (Ding, dkk., 2008). Meskipun demikian, penggunaan PCA dan analisis kluster untuk mengklasifikasi data spektrum NIRS memungkinkan bentuk serbuk tadi dapat diidentifikasi dan diklasifikasikan secara akurat. NIRS sekarang juga telah dipertimbangkan sebagai salah satu teknik untuk kendali mutu obat-obatan tradisional Tiongkok (Xu dan Ling, 2010; Zeng dan Han, 2011).

2. Kuantifikasi Tanaman dan Obat Herbal

Sebagaimana analisis kualitatif, analisis kuantitatif dengan NIRS juga membutuhkan bantuan model matematika untuk memberikan hasil analisis yang akurat. Untuk obat-obatan dengan komposisi yang relatif sederhana dan berisi komponen-komponen dengan kemurnian tinggi, penentuan model matematika relatif mudah dan dapat memberikan hasil yang bagus dalam analisis kuantitatif (Liu, dkk., 2008; Zou, dkk., 2012). Namun, penetapan model menjadi lebih sulit apabila sampel obat herbal mengandung banyak komponen, terlebih lagi jika konsentrasinya rendah.

Jadi, analisis kuantitatif obat herbal dengan NIRS relatif masih membutuhkan pengembangan dan validasi (Shi, dkk., 2006).

Analisis kuantitatif dengan NIRS yang melibatkan pemodelan membutuhkan spektra yang mencukupi untuk membuat set pengukuran sampel dan set validasi. Set pengukuran sampel digunakan untuk menetapkan model matematika, sedangkan set validasi digunakan untuk menguji dan memverifikasi akurasi model yang dibuat. Model juga perlu dioptimasi dengan sampel yang telah diketahui komposisinya (Qu, dkk., 2007).

Pemilihan *range* bilangan gelombang dan *pre-treatment* spektra perlu dilakukan sebelum memproses spektra. Pemilihan *range* bilangan gelombang ini penting untuk membatasi informasi yang dikumpulkan. Selain itu, ketiadaan sinyal dalam *range* bilangan gelombang tertentu dari suatu spektra dapat memengaruhi akurasi hasil. Jadi, pemilihan bilangan gelombang yang memberikan korelasi positif dan penghilangan bilangan gelombang yang memberikan korelasi negatif perlu dilakukan. *Pre-treatment* spektra adalah prosedur untuk mengoptimasi data dan menghindari gangguan karena perubahan *baseline*. *Pre-treatment* umum di antaranya merata-rata (*averaging*), menghaluskan (*smoothing*), dan normalisasi menggunakan spektra turunan pertama dan kedua (Lei, dkk., 2010). Turunan pertama dapat mengeliminasi kesalahan akibat pergeseran dan turunan kedua dapat mengeliminasi kesalahan rotasi (*tilt*) (Svante, dkk., 1998). Metode lain untuk mengekstrak informasi dari spektra juga ada, termasuk *Multiplicative Scatter Correction* (MSC), Savitzky–Golay method (SG) dan *Standard Normal Variate* (SNV) (Ni dan Lin, 2011).

Metode koreksi juga perlu dilakukan untuk mendapatkan hasil analisis kuantitatif yang akurat. Koreksi dapat dilakukan berdasarkan *multiple linear regression* yang berguna untuk mendapatkan informasi secara lengkap (Gimet dan Luong,

1987). Metode *multiple linear regression* yang biasa digunakan adalah *Principal Component Regression* (PCR), *Partial Least-Squares Discriminant Analysis* (PLS-DA) dan *Partial Least-Squares Regression* (PLS) (Jarkko, dkk., 1998; Yip, dkk., 2012).

a. Analisis Ekstrak Tanaman Herbal

Ekstrak tanaman herbal merupakan bentuk antara tanaman asli dan komponen aktif yang sudah diisolasi. Untuk menghindari berkurangnya aktivitas terapeutik, formulasi obat herbal sebaiknya semirip mungkin dengan tanaman aslinya (C. Zhang dan Su, 2014). Meskipun demikian, perlakuan fisika dan kimia yang dilakukan untuk menghilangkan zat-zat pengotor dapat memengaruhi efek farmakodinamik dari komponen-komponen aktif.

Pada ekstrak *Ginkgo biloba*, flavonoid adalah komponen farmakodinamik yang penting (Wang dan Yang, 2001). Menurut *The Chinese Pharmacopoeia*, perhitungan total flavonoid diperoleh dari jumlah total flavonoid glikosida dan total terpen lakton yang dapat ditentukan dengan HPLC. Total flavonoid glikosida merupakan jumlah dari banyaknya kuersetin, kaempferide, dan isohamnetin. Sementara itu, total terpen lakton diperoleh dari banyaknya bilobalide, ginkgolide A, ginkgolide B, and ginkgolide C.

Asesmen kualitas ekstrak adalah sesuatu yang kompleks, namun dapat diatasi dengan lebih sederhana menggunakan NIRS daripada HPLC. Menggunakan *range* panjang gelombang 1.100–2.500 nm, *pre-treatment* spektra dengan SNV, dan evaluasi metode-metode regresi (PCR, PLS, dan PLS termodifikasi) menghasilkan suatu pengujian dengan kesalahan absolut dan relatif yang dapat diterima. Selain itu, tingkat akurasinya juga baik (Hu, dkk., 2004). Contoh lain yang menggunakan

NIRS dan PLS dalam model regresi adalah analisis kuantitatif total asam fenolik dalam ekstrak Huang-Qi (*Radix Salvia*) and Dan-Shen (*Radix et Rhizoma Salviae Miltiorrhizae*) (Li dan Qu, 2010). NIRS dengan model PLS juga telah diterapkan pada analisis komponen utama farmakodinamik (polisakarida dan triterpenoid) dalam ekstrak Ling-Zhi (*Ganoderma lucidum*) dan Hei-Ling-Zhi (*Ganoderma atrum*). Analisis ini juga memberikan hasil yang akurat (Chen, dkk., 2012). Analisis kuantitatif total alkaloid dalam ekstrak Huang-Bai (*Cortex Phellodendri*) juga menunjukkan keunggulan dan kepraktisan metode NIRS (Chan, dkk., 2007).

b. Analisis Obat herbal

Produk obat-obatan herbal dibuat dari satu atau lebih komponen herbal. Obat herbal dengan komponen tunggal dapat dianalisis dengan HPLC, *spectrofotometer* UV, ataupun NIRS. Dalam analisis kendali mutu komponen tunggal, NIRS memiliki keunggulan, yaitu prosedurnya lebih sederhana dan dapat mengurangi hambatan-hambatan teknis dalam pengukuran (Xu, dkk., 2009).

NIRS dapat pula diterapkan pada analisis obat herbal yang kompleks/campuran. Contoh untuk kasus ini adalah obat tradisional Tiongkok Tan-Re-Qing yang dibuat dari campuran Huang-Qin (*Radix Scutellariae*), Xiong-Dan-Fen (empedu beruang), Shan-Yang-Jiao (*Cornu Caprae Hircus*), Jin-Yin-Hua (*Flos Lonicerae Japonicae*) and Lian-Qiao (*Fructus Forsythiae*). NIRS digunakan untuk menentukan kandungan obat herbal tersebut. Spektra NIRS juga digunakan untuk menentukan kandungan asam klorogenik, asam kafeat, luteoloside, baicalin, asam ursodesoksikolik, dan asam senodeoksikolik dari 120 sampel obat herbal (Li, dkk., 2010). Pengukuran

dengan NIRS ini menunjukkan hasil yang akurat sebagaimana hasil analisis dengan HPLC.

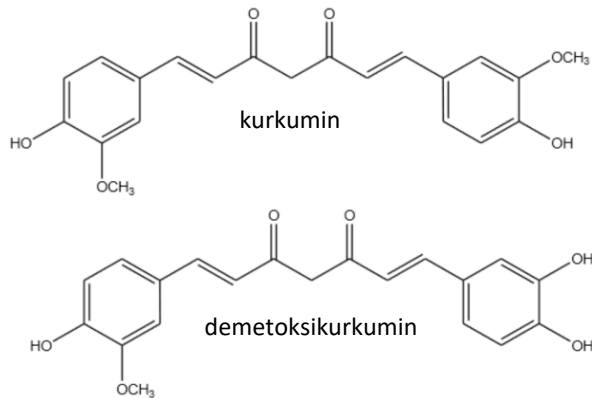
Model matematika yang baik akan menentukan keakuratan analisis kuantitatif dengan NIRS. Hal ini dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti akurasi terhadap bahan pembanding (*reference*), banyaknya spektra yang mewakili model, faktor alat/instrument, dan juga faktor manusia (analisis). Jumlah sampel yang cukup dan representatif, kontrol yang ketat terhadap kondisi eksperimen, dan penggunaan metode pemrosesan data yang cocok akan memberikan pengaruh pada akurasi hasil pengukuran. Jika spektra yang ada cukup dan tidak ada gangguan (*interference*), analisis kuantitatif untuk sistem multikomponen dapat dilakukan. Contohnya adalah pada analisis komponen-komponen aktif terapeutik dalam Shan-Zhu-Yu (*Fructus Corni*), yaitu astilbin dan asam ursolat. Astilbin berkhasiat mengatur sistem imun dan asam ursolat dapat memberikan efek sedasi dan antibakteri pada analisis ini, spektra NIRS pada bilangan gelombang 4638–7659 cm^{-1} dan 8197–9441 cm^{-1} memberikan banyak informasi sehingga menghasilkan data analisis yang akurat sebagaimana hasil pengukuran dengan HPLC (Zhang, 2011).

D. Contoh Analisis dengan Spektroskopi Inframerah

1. Analisis Kurkuminoid

Kurkuminoid, khususnya kurkumin dan demetoksikurkumin (gambar 4.3) disebut memiliki beberapa aktivitas biologi, seperti antioksidan, antikanker, dan anti-inflamatori (Rohman, 2012). Kurkuminoid juga biasa digunakan sebagai *marker* kimia dalam studi aktivitas biologi genus kurkuma. Beberapa produk farmasetik yang mengandung ekstrak kurkuma telah tersedia secara komersial

di pasaran dalam beberapa bentuk formulasi seperti sirup kurkuma (Wahyono dan Hakim, 2007), kapsul, dan tablet (Rajashree, dkk., 2013). Penentuan kurkuminoid, baik secara kualitatif maupun kuantitatif pada formulasi-formulasi tersebut diperlukan untuk menjamin kualitasnya.



Gambar 4.3. Struktur Kimia Kurkumin dan Demetoksikurkumin

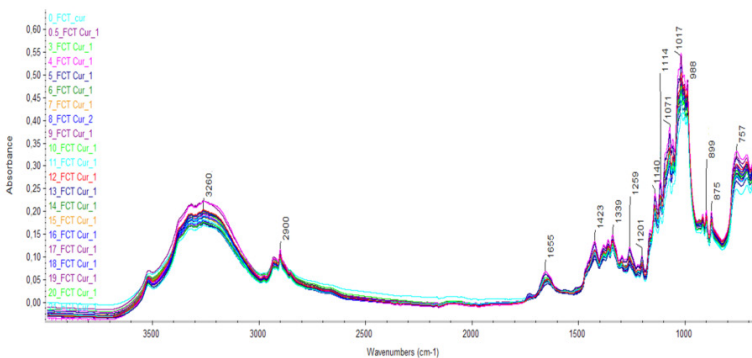
Metode-metode kromatografi telah banyak diterapkan pada analisis kurkuminoid karena terbukti mampu menghasilkan pemisahan dengan baik (Long, dkk., 2014; Syed, dkk., 2015; Q. Zhang dan Acworth, 2013). Meskipun demikian, metode kromatografi membutuhkan preparasi sampel dan proses pengukuran yang relatif lama. Oleh karena itu, metode-metode spektroskopi dikembangkan untuk mengatasi hal-hal tersebut.

Spektrofotometri UV adalah metode lain yang dipilih untuk menentukan kurkuminoid dalam formulasi yang mengandung kurkuminoid murni, tetapi metode ini tidak cocok untuk produk-produk yang mengandung kurkuminoid dalam ekstrak tanaman yang komposisinya kompleks (Sharma, dkk., 2012). Untuk sampel dengan komposisi yang kompleks seperti pada ekstrak tanaman,

FTIR dapat dijadikan pilihan karena banyak puncak yang dapat diperoleh sebagai variabel analisis.

Spektroskopi inframerah dikombinasikan dengan beberapa teknik kemometri telah dikembangkan sebagai metode analisis yang cukup andal dalam aplikasi farmasi (Chakraborty, 2016). Hal ini terutama karena adanya karakteristik dalam spektra sidik jari inframerah (Sim, dkk., 2004). Dalam aplikasi analisis obat herbal, kombinasi spektroskopi FTIR dan kemometri telah digunakan untuk analisis kuantitatif bahan aktif farmasi (Rohman, 2013), untuk membedakan *Ganoderma lucidum* yang tumbuh liar dan yang dibudidayakan (Wu, dkk., 2017), dan untuk penjaminan mutu obat herbal (Rohman, dkk., 2014). Spektroskopi FTIR dikombinasikan dengan *Partial Least Square* dan *Principal Component Regression* telah digunakan untuk kuantifikasi kurkuminoid dalam ekstrak *Curcuma longa* dan *Curcuma xanthorrhiza* (Rohman, dkk., 2015).

Berikut ini adalah hasil analisis kurkuminoid dalam sampel tablet menggunakan FTIR dan kalibrasi multivariat (Siregar, dkk., 2018). Spektra FTIR dari sampel tablet yang mengandung ekstrak *C. xanthorrhiza* dengan komponen aktif kurkuminoid dapat dilihat pada gambar 4.4.



Gambar 4.4. Spektra FTIR tablet yang mengandung kurkumin dan demetoksikurkumin *C. xanthorrhiza* pada bilangan gelombang 4000–650 cm^{-1} (Siregar, dkk., 2018)

Puncak-puncak yang ada menunjukkan gugus-gugus fungsi pada dua kandungan kurkuminoid utama yang ada dalam *C. xanthorrhiza*, yaitu kurkumin dan demetoksikurkumin (Lestari, dkk., 2017). Puncak lebar pada bilangan gelombang 3200 cm^{-1} merupakan puncak vibrasi regangan dari hidroksil (-OH) pada kurkuminoid, sementara puncak pada 2950 dan 2900 cm^{-1} adalah vibrasi regangan dari gugus metil (-CH₃) dan metilen (-CH₂). Vibrasi tekuk dari -CH₃ dan -CH₂ juga muncul pada bilangan gelombang 1339 dan 1423 cm^{-1} . Gugus karbonil terkonjugasi muncul pada bilangan gelombang 1655 cm^{-1} , lebih rendah dari bilangan gelombang gugus karbonil tak terkonjugasi (Prabaningdyah, dkk., 2018). Keberadaan gugus-gugus fungsi tersebut dan beberapa gugus fungsi lain, membuktikan bahwa tablet yang diuji mengandung ekstrak kurkuma.

Spektroskopi FTIR dioptimasi pada bilangan gelombang spesifik pada daerah inframerah tengah ($4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$) untuk memprediksi kurkumin dan demetoksikurkumin. Hasil optimasi akan memberikan korelasi yang paling tinggi antara nilai kurkumin dan demetoksikurkumin yang telah ditentukan dengan HPLC dan hasil prediksi dengan FTIR. *Range* bilangan gelombang yang dipilih untuk memprediksi kurkumin dan demetoksikurkumin didasarkan pada kemampuannya untuk memberikan koefisien determinasi (R^2) yang paling tinggi. Untuk mendapatkan nilai korelasi ini, dua kalibrasi multivariat, yaitu *partial least square regression* (PLSR) and *principal component regression* (PCR) digunakan untuk mengoptimasi.

Akurasi dan presisi kombinasi spektroskopi FTIR dan kalibrasi multivariat dapat dinyatakan dengan R^2 , *Root Mean Square Error of Calibration* (RMSEC), dan *Root Mean Squer Error in Prediction* (RMSEP). Model yang menghasilkan prediksi terbaik memiliki R^2

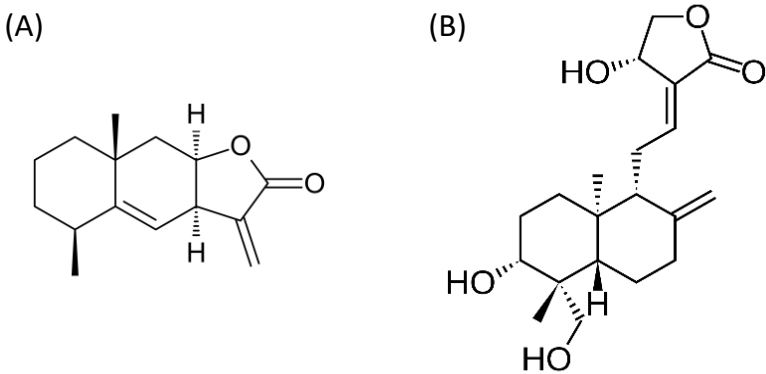
lebih tinggi serta RMSEC dan RMSEP yang lebih rendah (Sim, dkk., 2004).

Berdasarkan hasil optimisasi dengan beberapa parameter (kalibrasi multivariat, daerah bilangan gelombang, *treatment* spektra berdasarkan spektra normal dan spektra turunan pertama), kurkumin lebih cocok untuk dikuantifikasi menggunakan spektra turunan pertama pada bilangan gelombang 2975–660 cm^{-1} dengan 7 faktor. R^2 yang diperoleh dari analisis kuantitatif kurkumin menggunakan PLSR adalah 0,9968 untuk kalibrasi dan 0,9964 untuk validasi. Sementara itu, nilai RMSEC dan RMSEP masing-masing 0,126% dan 0,254%. Hasil PLSR menggunakan bilangan gelombang 1784–1587 cm^{-1} dengan 5 faktor cocok untuk kuantifikasi demetoksikurkumin dalam tablet dengan nilai R^2 untuk kalibrasi dan validasi masing-masing 0,9954 dan 0,9916. Nilai RMSEC and RMSEP yang diperoleh berturut-turut 0,000427% and 0,000754%. Metode pengukuran ini cepat dan cocok untuk analisis rutin. Namun, jika komposisi tablet yang dianalisis berbeda, harus dikembangkan model baru dan tentunya model tersebut harus divalidasi terlebih dahulu.

2. Analisis Total Lakton

Para peneliti telah mengembangkan berbagai teknik analisis untuk kuantifikasi polifenol, saponin, alkaloid, dan terpenoid, termasuk lakton sesquiterpen (Harborne, 1998). Lakton sesquiterpen adalah metabolit sekunder penting yang terdapat dalam marga *Asteraceae*, *Apiaceae* dan *Magnoliaceae* dengan kemotaksonomi dan aktivitas biologi yang beragam. Terdapat lebih dari 5.000 senyawa dalam golongan ini (Schmidt, 2006) yang diketahui memiliki aktivitas antiinflamatori (Siedle, dkk., 2003), antitumor (G. Xu, dkk., 2006), dan antimikroba (Obafemi, dkk., 2006).

Shivali, dkk. melakukan validasi metode analisis kuantitatif dengan spektroskopi inframerah untuk penentuan total lakton dalam *Inula racemose* dan *Andrographis paniculata* (Shivali, dkk., 2012). Dua senyawa lakton utama dalam kedua tanaman tersebut adalah isoallantolakton dan andrografolid (Gambar 4.5).



Gambar 4.5. Struktur Kimia A) Isoallantolakton dan B) Andrografolid

Isoallantolakton merupakan lakton sesquiterpena utama dari *Inula racemose*. Senyawa ini telah diuji aktivitas antimikroba terhadap beberapa bakteri dan jamur patogen (Changhong, dkk., 2001). Selain itu, senyawa ini juga menunjukkan aktivitas sebagai pengusir serangga, insektisida, dan fitotoksik (C. Liu, dkk., 2006). Sementara itu, andrografolid menunjukkan aktivitas koleretik, hepatoprotektif, dan hipoglikemik (Dev, 2006).

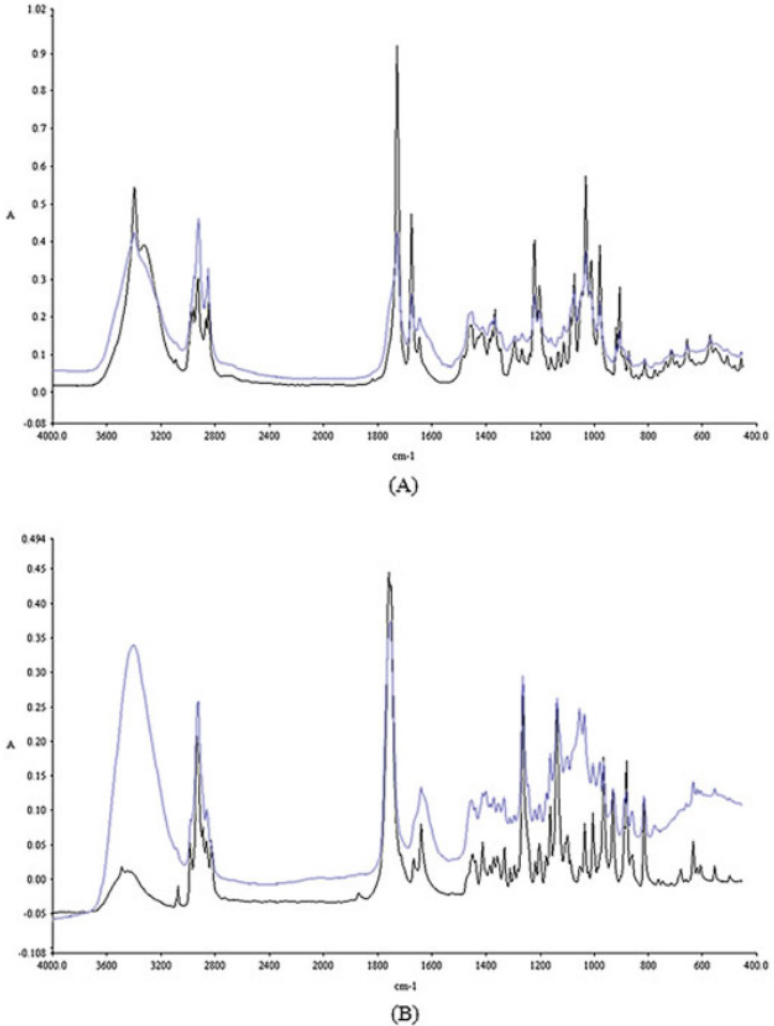
Penggunaan HPLC untuk analisis golongan lakton sudah banyak dilakukan, namun memiliki keterbatasan karena ketidakmampuan detektor UV pada HPLC untuk mendeteksi lakton yang memiliki absorbansi pada spektrum UV rendah, yaitu antara 200–210 nm. Sementara itu, spektrofotometri UV yang dikombinasikan dengan

teknik lain seperti HPLC-NMR dan LC-MS memberikan sensitivitas yang lebih tinggi, tetapi cara ini tergolong mahal sehingga tidak cocok jika diterapkan untuk analisis rutin seperti untuk kendali mutu produksi. Teknik TLC dapat juga dilakukan dengan cepat dan murah, namun identifikasi kromatogramnya dengan reagen semprot tidak spesifik untuk lakton (Koobkokkruad, dkk., 2007). Metode spektroskopi inframerah dapat dijadikan alternatif analisis golongan lakton yang cepat dan sederhana.

Pada penelitian Shivali, dkk., spektra inframerah diperoleh dengan menggunakan spektrometer inframerah yang dilengkapi dengan detektor mercury cadmium telluride A (MCTA) dan optik KBr (Shivali, dkk., 2012). Spektra standar dan sampel diukur dengan metode pellet KBr. Validasi dilakukan dengan menentukan linearitas, akurasi, presisi, *limit of detection* (LoD) and *limit of quantification* (LoQ). Hasil pengukuran dengan spektroskopi inframerah ini juga dibandingkan dengan metode spektrofotometri UV yang sudah tervalidasi dalam penentuan total lakton pada *A. paniculata*.

Spektra absorbansi standar dan ekstrak hasil pengukuran (gambar 4.6) diperoleh pada bilangan gelombang 4.000–1.000 cm^{-1} . Spektra FTIR isoallantolakton dan ekstrak *I. racemose* menunjukkan puncak yang kuat pada 1.751 cm^{-1} . Puncak ini menunjukkan frekuensi regangan karbon karbonil dalam lakton sesquiterpen. Sementara itu, untuk andrografolid dan ekstrak *A. paniculata* memiliki puncak pada 1.727 cm^{-1} yang menunjukkan keberadaan lakton diterpen (Chan, dkk., 1962). Untuk analisis kuantitatif, luas area puncak dihitung pada *range* 1.740–1.762

cm^{-1} untuk isoallantolakton dan antara $1.715\text{--}1.730\text{ cm}^{-1}$ untuk andrografolid. Konsentrasi lakton dalam ekstrak dihitung menggunakan persamaan regresi linear.



Gambar 4.6. Spektra FTIR A) Andrografolid Standar (Hitam) dan Ekstrak Kaya Lakton A. *Paniculata* (Biru), B) Standar Isoallantolakton (Hitam) dan Ekstrak Kaya Lakton I. *racemose* (Shivali, dkk., 2012).

Hasil validasi metode ditunjukkan pada tabel 4.2. *Range* linearitas untuk isoallantolakton dan andrografolid masing-masing $120\text{--}1.142\text{ }\mu\text{g}$ dan $140\text{--}825\text{ }\mu\text{g}$. Nilai koefisien korelasi (R^2) yang diperoleh adalah

0,9965 untuk isoallantolakton dan 0,9968 untuk andrografolid. Rata-rata persen *recovery* untuk isoallantolakton adalah 99–102% dan 99–101% untuk andrografolid. Data presisi yang berupa keterulangan (*repeatability*) dan ketertiruan (*reproducibility*) dinyatakan sebagai RSD (*relative standard deviasi*). Baik untuk standar maupun ekstrak, nilai RSD yang diperoleh adalah ≤ 2 . Limit deteksi untuk isoallantolakton adalah 1 μg dan untuk andrografolid 1,5 μg . Sementara, untuk limit kuantifikasi adalah 10 μg untuk isoallantolakton dan 15 μg untuk andrografolid.

Tabel 4.2. Parameter validasi metode kuantifikasi isoallantolakton pada *I. racemose* dan andrografolid pada *A. paniculata* dengan spektroskopi FTIR

Parameter	Hasil	
	Isoallantolakton	Andrografolid
Akurasi (persen recovery)	99 – 102%	99 – 101%
Limit deteksi	1 μg	1,5 μg
Limit kuantifikasi	10 μg	15 μg
Spesifisitas	1740-1762 cm^{-1}	1715-1730 cm^{-1}
Linearitas	0,9965	0,9968
Range linear	120-1142 μg	140-825 μg

Spesifisitas metode dinilai dari puncak lakton yang tidak *overlap* dengan senyawa-senyawa lain. Senyawa-senyawa lain ini di antaranya asam-asam fenolat, flavonoid, dan alkaloid yang ada dalam ekstrak herbal di mana puncak karbonilnya mungkin *overlap* dengan puncak lakton dari ekstrak sampel. Selain itu, senyawa-senyawa lain juga diuji, yaitu asam gallat, quersetin, piperin, dan umbelliferon yang juga memiliki gugus karbonil. Puncak karbonil untuk keempat senyawa tersebut berturut-turut 1.703, 1.662, 1.664 dan 1.682 cm^{-1} . Keempat puncak tersebut tidak *overlap* dengan puncak karbonil dari isoallantolakton dan andrografolid.

Hasil pengukuran total lakton dari ekstrak *A. paniculata* dengan spektroskopi FTIR dan spektrofotometri UV berturut-turut $8,65 \pm 0,51\%$ ($n = 3$) dan $8,42 \pm 0,36\%$ ($n = 3$). Hasil yang didasarkan pada standar andrografolid ini tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Dapat disimpulkan, metode spektroskopi FTIR ini akurat, presisi, dan spesifik. Selain itu, metode ini juga memiliki limit deteksi dan limit kuantifikasi yang rendah, baik untuk isoallantolakton maupun andrografolid. Metode ini tergolong cepat, sederhana, dan praktis dibandingkan dengan HPLC ataupun spektrofotometer UV.

E. Simpulan

Metode spektroskopi inframerah telah banyak dikembangkan untuk analisis tanaman dan obat herbal, baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Metode ini mampu memberikan hasil yang akurat sebagaimana diperoleh dari metode lain, seperti kromatografi cair (HPLC) dan spektrofotometri UV. Dibanding kedua metode tersebut, metode ini memiliki beberapa keunggulan, yaitu lebih cepat, sederhana, non-destruktif, dan praktis. Oleh karena itu, metode ini cocok untuk diterapkan pada analisis rutin, misalnya untuk keperluan pengendalian mutu (*quality control*) pada industri obat-obatan herbal.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Negeri Semarang yang telah memberikan pendanaan melalui Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Universitas Negeri Semarang Nomor: SP DIPA-023.17.2.677507/2020.

Daftar Pustaka

- Alam, P., Parvez, M. K., Arbab, A. H., & Al-dosari, M. S. (2017). Quantitative analysis of rutin , quercetin , naringenin , and gallic acid by validated RP- and NP-HPTLC methods for quality control of anti-HBV active extract of *Guiera senegalensis*. *Pharmaceutical Biology*, *55*(1), 1317–1323.
- Bansal, A., Chhabra, V., Rawal, R. K., & Sharma, S. (2014). Chemometrics: A new scenario in herbal drug standardization. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, *4*(4), 223–233.
- Bunaciu, A. A., Aboul-Enein, H. Y., & Fleschin, S. (2011). Recent Applications of Fourier Transform Infrared Spectrophotometry in Herbal Medicine Analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, *46*(4), 251–260.
- Cen, H., & He, Y. (2007). Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. *Trends in Food Science & Technology*, *18*(2), 72–83.
- Chakraborty, D. (2016). Instrumentation of FTIR and its herbal. *World J Pharm Pharmaceutical Sci*, *5*(3), 498–505.
- Chan, C. O., Chu, C. C., Mok, D. K., Daniel, K. W., & Chau, F. T. (2007). Analysis of berberine and total alkaloid content in Cortex Phellodendri by near infrared spectroscopy (NIRS) compared with high-performance liquid chromatography coupled with ultra-visible spectrometric detection. *Anal Chim Acta*, *592*, 121–131.
- Chan, W., Haynes, L., Cava, M., Johnson, L., & Weinsten, B. (1962). The structure of andrographolide. *Tetrahedron*, *18*(397–403).
- Changhong, L., Mishra, A., Bing, H., & Renxiang, T. (2001). Antimicrobial activity of isoallantolactone, a major sesquiterpene lactone of *Inula racemosa*. *Chin Sci Bull*, *46*, 498–501.

- Chen, K. L., & Lei, Q. M. (2002). Identification of Chinese medicinal materials after extraction. *Chin Pharmacol J*, 37, 463.
- Chen, Y., Xie, M. Y., Zhang, H., Wang, Y. X., Nie, S. P., & Li, C. (2012). Quantification of total polysaccharides and triterpenoids in *Ganoderma lucidum* and *Ganoderma atrum* by near infrared spectroscopy and chemometrics. *Food Chem*, 135, 268–275.
- Dev, S. (2006). *A Selection of Prime Ayurvedic Plant Drugs: Ancient-Modern Concordance*. Anamaya Publisher.
- Ding, N. Y., Li, W., Feng, X. W., & Zhu, Z. L. (2008). Classification and identification of Chinese traditional medicines with NIR diffuse reflection. *Comput Appl Chem*, 25, 499–502.
- Duan, L. Q., Cui, B. H., & Liu, S. F. (2010). Identification of Chinese medicine pieces with similar appearance of formulations drug decoction. *Chin J Clin Ration Drug Use*, 3, 75–76.
- Gimet, R., & Luong, A. T. (1987). Quantitative determination of polymorphic forms in a formulation matrix using the near infrared reflectance analysis technique. *J Pharm Biomed*, 5, 205–211.
- Harborne, J. (1998). *Phytochemical method - a guide to modern techniques of plant analysis* (3rd ed.). Chapman and Hall.
- Hou, S. R., Feng, Y. C., & Hu, C. Q. (2008). Development of a near infrared method for rapid determination water content in ceftriaxone sodium for injection. *Chin J Pharm Anal*, 28, 936.
- Hu, G. L., Lu, X. Y., Wu, J. G., Shao, S. R., & Shi, C. H. (2004). Direct determination of total flavones in powder of *Ginkgo biloba* extract by near-infrared diffuse reflection spectroscopy. *Chin J Pharm Anal*, 24, 18–20.
- Jarkko, H., Leppämäki, M., Paatero, E., & Pentti, M. (1998). Monitoring the kinetics of the ion-exchange resin catalysed esterification of acetic acid with ethanol using near infrared spectroscopy

with partial least squares (PLS) model. *Chemom Intell Lab Syst*, 44, 341–352.

Joshi, D. D. (2012). *FTIR Spectroscopy: Herbal Drugs and Fingerprints BT - Herbal Drugs and Fingerprints: Evidence Based Herbal Drugs* (D. D. Joshi (ed.); pp. 121–146). Springer India.

Koobkokkrud, T., Chochai, A., Kerdmanee, C., & De-Eknamul, W. (2007). TLC densitometric analysis of artemisinin for rapid screening of high producing plantlets of *Artemisia annua* L. *Phytochem Anal*, 18, 229–234.

Lei, D. Q., Hu, C. Q., Feng, Y. C., & Feng, F. (2010). Feasibility of the extended application of near infrared universal quantitative models. *Acta Pharm Sin*, 45, 1421–1426.

Lestari, H. P., Martono, S., Wulandari, R., & Rohman, A. (2017). Simultaneous analysis of Curcumin and demethoxycurcumin in *Curcuma xanthorrhiza* using FTIR spectroscopy and chemometrics. *International Food Research Journal*, 24(5), 2097–2101.

Li, W., Cheng, Z., Wang, Y., & Qu, H. (2013). Quality control of *Lonicerae Japonicae* Flos using near infrared spectroscopy and chemometrics. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 72, 33–39.

Li, W. H., & Qu, H. B. (2010). Rapid quantification of phenolic acids in *Radix Salvia miltorrhiza* extract solutions by FT-NIR spectroscopy in transfective mode. *J Pharm Biomed*, 52, 425–431.

Li, W. H., Xing, L. H., Fang, L. M., Wang, J., & Qu, H. B. (2010). Application of near infrared spectroscopy for rapid analysis of intermediates of tanreqing injection. *J Pharm Biomed*, 53, 350–358.

- Li, W. L., Liu, S. Y., Xue, D. S., & Qu, H. B. (2010). Rapid analysis of bear gall powder extracts with near infrared diffused reflectance spectroscopy. *Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences*, 45(19), 1500–1503.
- Li, Z. S., Mu, J., Dong, L. R., Yin, M., & Shi, M. Z. (2009). Situation analysis of 30 kinds of false and bad Chinese medicines (pieces). *Yunnan J Tradit Chin Med Mater*, 30, 29–31.
- Liu, C., Mishra, A., & Tan, R. (2006). Repellent, insecticidal and phytotoxic activities of isoallantolactone from *Inula racemosa*. *Crop Prot*, 25, 508–511.
- Liu, H., Zhou, Q., Sun, S.-Q., & Bao, H.-J. (2010). Discrimination of different *Chrysanthemums* with Fourier transform infrared spectroscopy. *J Mol Struct*, 90, 1071–1080.
- Liu, L. L., Xing, W. X., Jia, N., Lin, P. Y., Mi, H. M., & Wu, Y. T. (2002). Identification of red kojie with elustering analysis by near-infrared diffuse reflectance spectrometry. *Acad J Second Mil Med Univ*, 23, 1230–1232.
- Liu, S., Zhang, X., Zhou, Q., & Sun, S. (2006). Determination of geographical origins of Chinese medical herbs by NIR and pattern recognition. *Spectrosc Spectr Anal*, 26(4), 629–632.
- Liu, X. P., Feng, Y. C., Hu, C. Q., & Ding, L. (2008). Construction of universal quantitative models for determination of cefradine capsules. *Chin J Pharm Anal*, 28, 722–726.
- Liu, Y., & Chen, K. (2012). Several common types of counterfeit and inferior drugs in Chinese medicinal materials market. *Zhongguo Zhong yao za zhi = Zhongguo zhongyao zazhi = China journal of Chinese materia medica*, 37(8), 1089–1092.
- Long, Y., Zhang, W., Wang, F., & Chen, Z. (2014). Simultaneous determination of three curcuminoids in *Curcuma longa* L.

by high performance liquid chromatography coupled with electrochemical detection. *J Pharma Anal*, 4(5), 325–330.

Ni, Y. N., & Lin, W. (2011). Near-infrared spectra combined with partial least squares for pH determination of toothpaste of different brands. *Chin Chem Lett*, 22, 1473–1476.

Nugraha, A. S., & Keller, P. A. (2011). Revealing indigenous Indonesian traditional medicine: anti-infective agents. *Natural Product Communications*, 6(12), 1953–1966.

Obafemi, C., Sulaimon, T., Akinpelu, D., & Olugbade, T. (2006). Antimicrobial activity of extracts and a germacranolide type sesquiterpene lactone from *Tithonia diversifolia* leaf extract. *Afr J Biotechnol*, 5, 1254–1258.

Prabaningdyah, N. K., Riyanto, S., & Rohman, A. (2018). Application of FTIR spectroscopy and multivariate calibration for analysis of curcuminoid in syrup formulation. *J Appl Pharm Sci*, 8(3), 172–179.

Qu, N., Li, X. S., Y. Dou, H. M., & Y. Guo, Y. R. (2007). Nondestructive quantitative analysis of erythromycin ethylsuccinate powder drug via short-wave near-infrared spectroscopy combined with radial basis function neural networks. *Eur J Pharm Sci*, 31, 156–164.

Rajashree, R., Divya, G., Sushma, P., Kanchan, I., & Sachin, K. (2013). Analytical Study of Curcumin Content in Different Dosage Forms Containing Turmeric Extract Powder and Turmeric Oleoresin. *Int. J. Pharm. Pharm.Sci.*, 4(3), 182–185.

Rohman, A. (2012). Analysis of curcuminoids in food and pharmaceutical products. *International Food Research Journal*, 19(1), 19–27.

Rohman, A., A, N., E, L., & Sudjadi. (2014). Application of vibrational spectroscopy in combination with chemometrics techniques

for authentication of herbal medicine. *Appl Spectrosc Rev*, 49(8), 603–613.

Rohman, A., Sudjadi, D, R., & A, N. (2015). A, Sudjadi, Ramadhani D, Nugroho A. Analysis of Curcumin in *Curcuma longa* and *Curcuma xanthorrhiza* Using FTIR Spectroscopy and Chemometrics. *Res J Med Plant*, 9(4), 179–186.

Schmidt, T. (2006). Structure activity relationship of sesquiterpene lactones. In A. Rahman (Ed.), *Studies in natural product chemistry* (pp. 309–392). Elsevier.

Sharma, K., Agrawal, S., & Gupta, M. (2012). Development and validation of UV spectrophotometric method for the estimation of curcumin in bulk drug and pharmaceutical dosage forms. *Int J Drug Dev Res*, 4(2), 375–380.

Shi, C. X., Yang, Y. W., Guo, Z. X., & Zhu, G. G. (2006). Quantitative analysis on *Radix Salviae miltiorrhizae* by NIR. *J Chin Med Mater*, 29, 897–899.

Shivali, G., Praful, L., & Vijay, G. (2012). A validated Fourier transform infrared spectroscopy method for quantification of total lactones in *Inula racemosa* and *Andrographis paniculata*. *Phytochemical Analysis : PCA*, 23(2), 171–176.

Siedle, B., Gustavsson, L., Johansson, S., Murillo, R., Castro, V., Bohlin, L., & Merfort. (2003). The effect of sesquiterpene lactones on the release of human neutrophil elastase. *Biochem Pharmacol*, 65, 897–903.

Sim, C. O., Hamdan, M. R., Ismail, Z., & Ahmad, M. N. (2004). *Assessment of Herbal Medicines by Chemometrics - Assisted Interpretation of FTIR Spectra*.

Siregar, C., Martono, S., & Rohman, A. (2018). Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy coupled with multivariate

- calibration for quantitative analysis of curcuminoid in tablet dosage form. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 8(08), 151–156.
- Slamet, A., & Andarias, S. H. (2018). Studi Etnobotani dan Identifikasi Tumbuhan Berkhasiat Obat Masyarakat Sub Etnis Wolio Kota Baubau Sulawesi Tenggara. *Proceeding Biology Education Conference*, 15(1), 721–732.
- Svante, W., Henrik, A., Fredrik, L., & Jerker, Ö. (1998). Orthogonal signal correction of near-infrared spectra. *Chemom Intell Lab Syst*, 44, 175–185.
- Syed, H. K., Liew, K. Bin, Loh, G. O. K., & Peh, K. K. (2015). Stability indicating HPLC–UV method for detection of curcumin in *Curcuma longa* extract and emulsion formulation. *Food Chemistry*, 170, 321–326.
- Syukri, Y., Martien, R., Lukitaningsih, E., & Nugroho, A. E. (2016). Quantification of Andrographolide Isolated from *Andrographis paniculata* Nees Obtained from Traditional Market in Yogyakarta Using Validated HPLC Quantification of Andrographolide Isolated from *Andrographis paniculata* Nees Obtained from Traditional Market. *Indones. J. Chem.*, 16(2), 190–197.
- Syukri, Y., Nugroho, A. E., Martien, R., & Lukitaningsih, E. (2015). Validasi Penetapan Kadar Isolat Andrografolid dari Tanaman Sambiloto (*Andrographis paniculata* Nees) Menggunakan HPLC. *JSPK*, 2(1), 8–14.
- Wahyono, D., & Hakim, A. R. (2007). Effect of the curcuma plus® syrup on the pharmacokinetics of rifampicin in rats. *Indonesian J Pharm*, 18(4), 163–168.
- Wang, Y., & Yang, Y. F. (2001). The research of Ginkgo biloba pharmacology. *Chin J Mod Appl Pharm*, 18, 1.

- Wu, Z., Y, Z., J, Z., & Y, W. (2017). Quality Assessment of *Gentiana rigescens* from Different Geographical Origins Using FT-IR Spectroscopy Combined with HPLC. *Molecules*, *22*, 1238.
- Xing, J. S., & Zhang, X. B. (2010). Development of a near-infrared method for rapid determination of ampicillin capsules. *Chin J Pharm Anal*, *30*, 2408–2411.
- Xing, W., Liu, L., Jia, N., Lin, P., Mi, H., & Wu, Y. (2001). Identification of red kojic from different habitats with clustering analysis by near-infrared diffuse reflectance spectrometry. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, *24*(8), 561–563.
- Xu, D. L., & Ling, G. L. (2010). Construction of NIR models for determination of water in hard capsule of Chinese traditional medicine. *Chin J Pharm Anal*, *30*, 2170–2172.
- Xu, G., Liang, Q., Gong, Z., Yu, W., He, S., & Xi, L. (2006). Antitumor activities of four sesquiterpene lactones from *Elephantopus scaber* L. *Exp Oncol*, *28*, 106–109.
- Xu, T., Zhou, M., Wang, L. L., Ye, L. M., Chen, C., & Tang, Y. (2009). Determination of taxol in taxol injection using near infrared transmission spectroscopy. *J Biomed Eng*, *26*, 982–984.
- Yap, K., Chan, S., & Lim, C. (2007). Authentication of traditional Chinese medicine using infrared spectroscopy: distinguishing between ginseng and its morphological fakes. *J Biomed Sci*, *14*, 265–273.
- Yip, W. L., Gausemel, I., Sande, S. A., & Dyrstad, K. (2012). Strategies for multivariate modeling of moisture content in freeze-dried mannitol-containing products by near-infrared spectroscopy. *J Pharm Biomed*, *70*, 202–211.
- Zeng, H. J., & Han, Y. (2011). Establishment of near infrared qualitative model for tongxinluo capsules. *Chin Pharm Aff*, *25*, 373–374.

- Zhang, C., & Su, J. (2014). Application of near infrared spectroscopy to the analysis and fast quality assessment of traditional Chinese medicinal products. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 4(3), 182–192.
- Zhang, Q., & Acworth, I. (2013). The quantitative analysis of curcuminoids in a food additive and foods evaluated using rapid HPLC with electrochemical, UV or fluorescence detection. *Planta Med*, 79.
- Zhang, Z. (2011). Development of a near-infrared diffuse method for rapid determination of astilbin and ursolic acid in Alcohol extract from *Cornus officinalis*. *Anhui Med Pharm*, 15, 955–957.
- Zhao, Q. C., Du, Z. C., Zhang, L., Song, Q. Y., & Shi, G. B. (2009). Determination content of ursolic acid in 5 kinds of Chinese herbal medicine by HPLC. *Chin Tradit Herb Drug*, 40, 1821–1823.
- Zou, W. B., Feng, Y. C., Song, D. Q., & Hu, C. Q. (2012). Construction of a universal quantitative model for the determination of azithromycin in granules using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Chin Pharmacol J*, 21, 459–467.

Fotokatalis Ni-N-TiO₂ untuk Degradasi Metilen Biru

Sigit Priatmoko¹, Sri Wahyuni²

**¹Program Studi Pendidikan Kimia, FMIPA,
Universitas Negeri Semarang**

**²Program Studi Kimia, FMIPA,
Universitas Negeri Semarang**

Email: sigitwarsono65@mail.unnes.ac.id

Abstrak

Sintesis dan karakterisasi material fotokatalis Ni-N-TiO₂ menggunakan metode sol gel telah dilakukan. Tujuan riset untuk mempelajari pengaruh doping Ni dan N terhadap TiO₂ dan uji aktivitasnya untuk degradasi metilen biru. Sintesis dilakukan dengan memvariasi suhu kalsinasi, persen mol Ni dan N. Variasi suhu kalsinasi dilakukan pada suhu 400°C; 500°C dan 600°C, variasi persen mol Ni dan persen mol N adalah 2,5%; 5% dan 10%. Sampel hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, DR-UV, FTIR, SEM-EDX dan hasil uji aktivitas degradasi metilen biru dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis. Hasil analisis XRD menunjukkan fasa anatase pada suhu 450°C pada puncak-puncak 25,35°; 38,62°; 48,09°; 55,12°; 62,75° dengan ukuran partikel masing-masing 8,48 nm; 12,1 nm dan 14,18 nm. Hasil karakterisasi DR-UV menunjukkan bahwa peningkatan persen mol Ni menurunkan nilai *band gap* TiO₂, sedangkan untuk doping N terjadi hal sebaliknya. Untuk doping ganda Ni dan N, peningkatan salah satu dopan meningkatkan nilai *band gap* TiO₂. Hasil karakterisasi FTIR menunjukkan serapan utama pada daerah 500–900 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi ulur Ti-O, serta 407,63 cm⁻¹ dan 1473,62 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi Ti-N dan N-O. Uji aktivitas fotokatalisis Ni-N-TiO₂ menunjukkan waktu optimum degradasi pada menit ke 60 dengan persentase degradasi 60,15%.

Kata Kunci: doping Ni, fotokatalis, metilen biru, N, TiO₂

A. Pendahuluan

Ketersediaan sinar matahari di Indonesia sangat melimpah dan sebagian besar adalah sinar tampak, sedangkan sinar UV hanya terdapat sekitar 3–4 % saja. Pemanfaatan fotokatalis saat ini dikembangkan untuk mendapatkan material fotokatalis yang aktif pada sinar tampak sehingga bisa menggunakan sinar matahari yang sudah tersedia di alam sebagai sumber energinya.

Fotokatalisis didefinisikan sebagai kombinasi proses fotokimia dan katalis, yaitu proses transformasi kimia yang menggunakan foton sebagai sumber energi dan katalis untuk mempercepat laju transformasi. Proses tersebut didasarkan pada kemampuan ganda suatu material semikonduktor (seperti TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS) untuk menyerap foton dan melakukan reaksi transformasi antarmuka material secara simultan (Slamet, 2012). Fotokatalis TiO_2 merupakan semikonduktor yang memiliki berbagai keunggulan, antara lain kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, ketersediaan yang melimpah di alam, dan harga yang relatif murah. Sebagai zat semikonduktor, TiO_2 memiliki energi celah pita yang lebar sehingga hanya memiliki efisiensi fotokatalitik sebesar 5% dari energi matahari (Effendi, 2012). Agar penggunaan energi matahari dapat efektif, maka perlu dilakukan usaha untuk memperkecil energi celah pita dengan cara memodifikasi permukaan TiO_2 .

Upaya untuk merekayasa TiO_2 menjadi lebih baik adalah dengan memodifikasi TiO_2 melalui metode doping dan impregnasi. Metode impregnasi merupakan metode penyisipan dopan pada struktur kristal TiO_2 yang telah terbentuk, yang dilakukan dengan cara mengganti sebagian atom Ti yang terdapat pada struktur TiO_2 dengan atom lain. Metode doping tidak dilakukan dengan menyisipkan dopan pada TiO_2 yang telah terbentuk, tetapi dengan menyisipkan dopan pada struktur TiO_2 yang terbentuk dari awal. Metode ini lebih dipilih dibandingkan

metode impregnasi karena distribusi dopan pada struktur TiO₂ dapat lebih merata dan homogen. Penyisipan dopan pada struktur TiO₂ yang terbentuk dari awal ini dimungkinkan akan menghasilkan struktur kristal yang lebih tertata sehingga memiliki sifat kristal yang lebih baik.

Doping non logam yang umumnya ditambahkan pada TiO₂ adalah N, C, S, P dan F. Di antara berbagai unsur non logam tersebut, nitrogen adalah dopan yang cukup efektif karena ukurannya yang tidak jauh berbeda dengan oksigen dan energi ionisasinya yang kecil. Selain itu, nitrogen juga dapat menurunkan energi celah pita TiO₂ sehingga dapat meningkatkan kualitas lapisan tipis TiO₂ (Yin, dkk., 2010).

Logam-logam juga sering digunakan sebagai dopan pada TiO₂ di antaranya platina, nikel, molybdenum, dan paladium. Logam-logam ini dipilih karena mempunyai aktivitas fotokatalitik yang baik. Oleh karena harga platina, molybdenum, dan paladium mahal, maka penggunaan nikel lebih menguntungkan (Huang, dkk., 2012). Takashi, dkk.. (2003) melaporkan bahwa penggunaan logam nikel sebagai dopan dapat menurunkan *band gap* TiO₂ serta meningkatkan efisiensi fotokatalitik TiO₂ pada daerah sinar tampak. Untuk meningkatkan kinerja fotokatalitik TiO₂, penggunaan dopan ganda dapat dilakukan. Dalam hal ini, dopan logam berfungsi sebagai perangkap electron, sedangkan dopan non logam akan bertindak sebagai perangkap *hole*. Sun, dkk., (2010) melaporkan bahwa penggunaan dopan ganda ke dalam TiO₂ dengan metode sol gel mampu menggeser aktivitas ke sinar tampak secara signifikan.

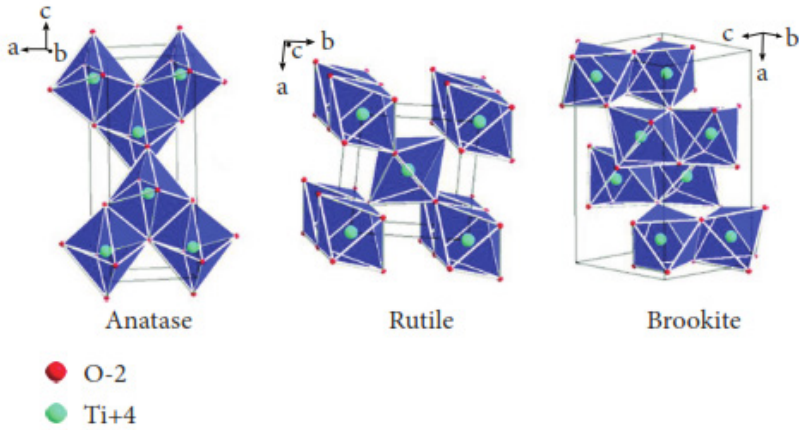
Biru metilen merupakan salah satu zat warna dasar yang penting dan relatif murah dibandingkan pewarna lainnya. Zat ini sering digunakan dalam industri tekstil, sutra, wool, dan kosmetik (Barbero dan Vione, 2016). Penggunaan biru metilen yang melampaui batas ambang dapat menimbulkan beberapa efek, seperti iritasi bila terkena kulit, iritasi saluran pernapasan jika tertelan, menimbulkan sianosis jika terhirup, menyebabkan mual, muntah, dan nyeri pada perut.

Selain itu, zat ini bersifat toksik dan *non-biodegradable* sehingga dapat mencemari lingkungan. Salah satu cara untuk mengurangi dampak yang ditimbulkan dari limbah biru metilen yang dibuang di lingkungan perairan adalah mengubah zat tersebut menjadi zat lain yang relatif aman melalui proses fotokatalisis. Di dalam proses ini, terdapat fotokatalis yang digunakan untuk mempercepat reaksi kimia sebagaimana lazimnya katalis, tetapi kinerjanya harus dibantu sinar atau cahaya dengan panjang gelombang tertentu.

B. Material Padatan TiO_2

Berdasarkan sifat konduktivitas listriknya, material padatan terbagi menjadi tiga. Material dengan sifat konduktivitas listrik yang sangat tinggi disebut konduktor, material dengan sifat konduktivitas listrik yang rendah disebut insulator, dan material yang sifat konduktivitasnya di antara dua zat tersebut disebut semikonduktor (Hakim, 2013).

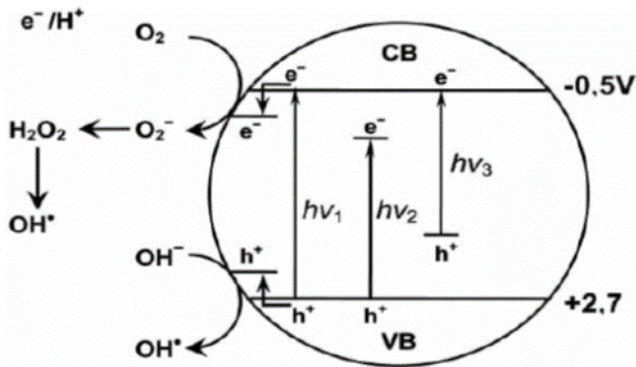
Senyawa TiO_2 mempunyai tiga jenis bentuk Kristal, yakni rutil (tetragonal), anatase (tetragonal), brokit (ortorombik) (Joshi, dkk., 2011). Bentuk kristalnya disajikan pada gambar 5.1. Di antara ketiganya, TiO_2 kebanyakan berada dalam bentuk rutil dan anatase yang keduanya mempunyai struktur tetragonal. Secara termodinamik, kristal anatase lebih stabil dibandingkan rutil (Fujishima, 2005; Humayun, dkk., 2018). Berdasarkan ukurannya, anatase secara termodinamika stabil pada ukuran kristal kurang dari 11 nm, brokit antara 11–35 nm dan rutil lebih dari 35 nm. Rutil mempunyai stabilitas fase pada suhu tinggi dan mempunyai *band gap* sebesar 3,0 eV (415 nm), sedangkan anatase yang terbentuk pada suhu rendah memiliki *band gap* sebesar 3,2 eV (380 nm) (Jafari, 2016; Jiang, dkk., 2015).



Gambar 5.1. Struktur Kristal TiO₂; a) *Rutil*; b) *Anatase*; c) *Brukite* (Pawar, dkk., 2018)

Di antara ketiga bentuk tersebut, rutil dan anatase mempunyai peran penting dalam aktivitas fotokatalitik di alam, sedangkan brukit sulit diamati karena tidak stabil (Fujishima, 2005). Anatase dan rutil memiliki perbedaan dalam massa jenis, yaitu 3,9 g/mL untuk massa jenis anatase dan massa jenis rutil 4,2 g/L. Peranan TiO₂ dalam bidang industri sebagai pigmen, adsorben, pendukung katalitik dan semikonduktor. Senyawa ini banyak digunakan dalam industri karena mempunyai banyak kelebihan yaitu non-toksik, stabil, non-korosif, tidak larut dalam air, dan ramah lingkungan (Ahmed, 2010).

Energi celah pita (*band gap*) adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Ketika suatu semikonduktor dikenai energi yang sesuai dengan energi celah pita, maka elektron akan tereksitasi ke pita konduksi, sehingga meninggalkan muatan positif yang disebut *hole*. *Hole* yang dominan sebagai pembawa disebut semikonduktor tipe-p, sedangkan elektron yang dominan sebagai pembawa disebut semikonduktor tipe-n (Zsolt, 2011).



Gambar 5.2. Mekanisme Fotokatalis TiO₂ ($h\nu_1$ = TiO₂ murni, $h\nu_2$ = TiO₂ dengan Doping Ion Logam, $h\nu_3$ = TiO₂ dengan Doping Non Logam) (Zaleska, 2008)

Gambar 5.2 menunjukkan mekanisme penambahan ion logam dan non-logam ke dalam semikonduktor TiO₂ yang dapat memperbaiki aktivitas fotokatalitik. Pada Gambar 5.2., tampak bahwa setelah foton dengan energi yang sesuai atau melebihi celah energi TiO₂ menghasilkan pasangan elektron-hole di permukaan, elektron kemudian dieksitasi ke pita konduksi, sedangkan hole terbentuk di pita valensi. Elektron yang tereksitasi ini dapat bergabung kembali dengan hole dengan melepaskan panas, terperangkap dalam kondisi stabil di permukaan, atau bereaksi dengan donor elektron dan akseptor elektron teradsorpsi di permukaan semikonduktor atau di sekitar lapisan ganda listrik partikel yang bermuatan (Kibasomba, dkk., 2018).

Aktivitas fotokatalitik TiO₂ yang didoping dengan logam tertentu dapat dijelaskan dengan adanya tingkat energi baru TiO₂ akibat dispersi logam yang dimasukkan dalam matriks TiO₂. Elektron tereksitasi dari pita valensi ke tingkat energi tertentu di bawah pita konduksi TiO₂ akibat mengabsorpsi cahaya dengan energi $h\nu_2$. Keuntungan adanya penambahan logam transisi ke dalam matriks TiO₂ adalah pemerangkapan elektron diperbaiki, sehingga rekombinasi hole-elektron dapat diperkecil selama iradiasi. Selain menghasilkan *band*

gap yang baru, doping logam khususnya Ni sekaligus dapat menjadi ko-katalis yang bekerja mempercepat aktivitas fotokatalis.

Doping non-logam seperti halnya nitrogen ada beberapa pendapat mengenai mekanismenya. Kendatipun demikian, secara umum dapat disimpulkan bahwa akibat substitusi N ke dalam struktur TiO₂ menghasilkan tingkat energi tak murni di atas pita valensi. Iradiasi oleh cahaya UV mengeksitasi elektron dalam pita valensi maupun tingkat energi tak murni. Iradiasi oleh cahaya tampak hanya mengeksitasi elektron di tingkat energi tak murni. Adanya situs-situs yang kekurangan oksigen dalam TiO₂ menghasilkan aktivitas fotokatalitik dalam daerah cahaya tampak. Doping N ke dalam matriks TiO₂ untuk menciptakan situs yang kekurangan oksigen adalah hal penting untuk menghentikan terjadinya reoksidasi.

Anatase merupakan tipe yang paling aktif karena memiliki *band gap* (celah pita energi yang menggambarkan energi cahaya minimum yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron) sebesar 3,2 eV (lebih dekat ke sinar UV, panjang gelombang maksimum 388 nm), sedangkan rutil 3,0 eV (lebih dekat ke sinar tampak, panjang gelombang maksimum 413 nm). Perbedaan ini membuat letak *conduction band* (CB: tingkat energi hasil hibridisasi yang berasal dari kulit 3d titanium) dari anatase lebih tinggi daripada rutil, sedangkan *valence band* (VB: tingkat energi hasil hibridisasi dari kulit 2p oksigen) anatase dan rutil sama yang membuat anatase mampu mereduksi oksigen molekular menjadi superoksida serta mereduksi air menjadi hidrogen (Linsebigler, 1995). Semakin kecil *band gap*, semakin mudah pula fotokatalis menyerap foton dengan tingkat energi lebih kecil namun kemungkinan *hole* dan elektron untuk berekombinasi juga semakin besar.

Oleh karenanya, kedua aspek ini perlu dipertimbangkan dalam pemilihan fasa semikonduktor TiO₂. TiO₂ anatase bersifat metastabil dan cenderung bertransformasi menjadi rutil pada suhu tinggi (sekitar 915°C). Fase rutil TiO₂ menunjukkan fotoaktivitas yang lebih rendah

dari fase anatase. Transformasi anatase ke rutil maupun sebaliknya, dipengaruhi beberapa faktor: 1). Dimensi rata-rata partikel dan kristal, 2). Adanya *impurities* pada bagian dalam dan permukaan TiO_2 yang meningkatkan transformasi anatase-rutil, sedangkan keberadaan SO_4^{2-} dan SiO_2 menurunkan kinetika reaksi, 3). Komposisi gas di sekitar katalis selama reaksi katalitik.

C. Dopan Ni dan N

Logam nikel dapat digunakan sebagai dopan untuk menaikkan efisiensi fotokatalis TiO_2 di daerah sinar tampak. Menurut Ibram, dkk. (2011) ukuran kristalin TiO_2 sebelum didoping dengan Ni 17,82 nm dan luas area 23,25 m^2/g setelah didoping menggunakan Ni ukuran kristal menjadi 16,03 nm dan luas area 40,71 m^2/g . Motahari, dkk., (2013) mengatakan bahwa TiO_2 murni memiliki diameter rata-rata sekitar 19,92 nm, dan ketika didoping dengan NiO diameter rata-rata NiO/ TiO_2 menjadi sekitar 14,33 nm. Ketika TiO_2 didoping dengan Ni ataupun NiO, maka pertumbuhan kristal TiO_2 menjadi terhambat. Hal ini menyebabkan ukuran kristal menjadi sempit sehingga aktivitas fotokatalis menjadi meningkat. Semakin kecil ukuran partikel, maka celah pita energi semakin lebar. Persamaan sederhana yang menghubungkan lebar celah pita dan ukuran partikel telah diturunkan oleh Brush menggunakan aproksimasi massa efektif berikut:

$$E_r(R) = E_g(\infty) + \frac{\pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_g} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0 kR}$$

Ketika permukaan TiO_2 terkena sinar UV, maka akan terbentuk *hole* dan elektron yang akan berinteraksi dengan donor. Dengan adanya pergerakan pasangan *hole*-elektron, doping Ni ketika dikenai sinar akan terjadi eksitasi elektron dari pita valensi ke tingkat energi tertentu di bawah pita konduksi TiO_2 yang akan menghasilkan *band gap* baru akibat

menurunnya energi *gap*. Doping Ni ke dalam TiO₂ berfungsi sebagai pemerangkapan elektron sehingga rekombinasi *hole*-elektron dapat diperkecil selama iradiasi. Hu, dkk., (2010) telah membuktikan bahwa TiO₂ menunjukkan aktivitas dan stabilitasnya terhadap sinar tampak ketika didoping dengan ko-katalis NiO. Kehadiran ion Ti³⁺ biasanya menginduksi kekurangan oksigen, yang ditandai dengan warna gelap. Warna gelap ini yang menyebabkan struktur dapat menyerap semua panjang gelombang dan tidak dapat menyerap cahaya di celah pita. TiO₂ yang memiliki pita konduksi 0,51 eV sedangkan Ni-TiO 0.33 eV (Dolat, dkk., 2014).

Nitrogen dapat disisipkan ke dalam material TiO₂ karena jari-jari ionik dari nitrogen dan oksigen tidak jauh berbeda (Anshari, dkk., 2016). Selain itu, orbital *2p* dari nitrogen dekat dengan orbital *2p* dari oksigen sehingga mampu membentuk level energi baru di atas pita valensi TiO₂ sehingga energi *gap* dari TiO₂ dapat dipersempit agar aktivitasnya bisa bergeser ke daerah sinar tampak serta meningkatkan efisiensi fotokatalis TiO₂. Strategi menurunkan energi celah pita TiO₂ dapat dilakukan dengan doping non-logam, khususnya menggunakan nitrogen yang paling banyak digunakan. Doping nitrogen dapat mengubah struktur permukaan TiO₂ yang menentukan respons terhadap cahaya tampak dan transfer pembawa ke permukaan fotokatalis. Pergeseran maksimum pita valensi mengindikasikan adanya peningkatan daya oksidasi *hole* pada material N- TiO₂.

Cheng, dkk. (2012) melakukan penelitian sintesis nanopartikel N-TiO₂ anatase menggunakan metode sol gel untuk degradasi fenol. Material N-TiO₂ anatase memiliki energi celah pita sebesar 1,95 eV di mana energi celah pita TiO₂ murni sebesar 3,10 eV. Persen degradasi fenol juga mengalami peningkatan ketika menggunakan fotokatalis nanopartikel N-TiO₂, yaitu sebesar 69,3%, di mana persen degradasi menggunakan fenol tanpa doping sebesar 24%. Peningkatan persen

degradasi fenol menggunakan N-TiO₂ dikarenakan fase anatase dan turunnya energi celah pita.

Gurkan, dkk. (2012) telah melakukan sintesis N-TiO₂ dengan menggunakan metode impregnasi TiO₂ P25 degusa dengan urea sebagai sumber nitrogen untuk degradasi sefazolin. Material N-TiO₂ hasil sintesis memiliki energi celah pita sebesar 2,90; 2,88; dan 2,79 eV untuk kadar nitrogen 0,10; 0,25; dan 0,50 b/b. Keberadaan dopan nitrogen tidak hanya menurunkan energi celah pita, tetapi juga meningkatkan efisiensi reaksi fotodegradasi sefazolin jika dibandingkan dengan TiO₂ tanpa dopan.

Penggunaan dopan ganda ion logam transisi dan unsur non-logam mampu menurunkan energi celah pita karena adanya efek sinergis dari kedua jenis dopan, yaitu terbentuknya level energi di atas pita valensi dan di bawah pita konduksi. Penggunaan dopan ganda ini selain menyebabkan penurunan energi celah pita juga mampu meningkatkan pemisahan antara *hole* dan elektron. Ion logam transisi mampu bertindak sebagai mediator untuk transfer muatan pada permukaan katalis. Pemisahan *hole* dan elektron ini dapat meningkatkan efisiensi aktivitas fotokatalis karena proses rekombinasi dapat diminimalkan. Penambahan dopan ganda berupa Ni dan N ke material TiO₂ menyebabkan terjadinya penurunan energi celah pita. Hal ini dikarenakan terbentuknya level energi baru di antara celah pita. Dopan Ni menghasilkan level energi baru di bawah pita konduksi dan dopan N menghasilkan level energi baru di atas pita valensi sehingga akan menyebabkan terjadinya penurunan energi celah pita. Adanya Ni dan N menyebabkan terjadinya peningkatan serapan material TiO₂ di daerah sinar tampak (Ismail dan Bahnemann, 2014).

Dolat *et al.* (2014) mengkaji aktivitas fotokatalis Ni dan N yang didepositkan ke dalam matriks TiO₂ menggunakan metode impregnasi untuk fotodegradasi asam asetat. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa terjadi penurunan energi *gap* karena terbentuknya level energi

baru di bawah pita konduksi dan di atas pita valensi. Penelitian yang dilakukan menghasilkan material Ni-N-TiO₂ yang memiliki energi *gap* sebesar 2,16 eV, sedangkan TiO₂ sebesar 3,0 eV. Penurunan energi celah pita pada TiO₂ terdoping ganda terjadi karena adanya efek sinergis dari Ni dan N. Kehadiran dopan logam transisi dan dopan non-logam menyebabkan terbentuknya beberapa level energi baru di antara celah pita TiO₂. Daya serap TiO₂ murni 0,008 $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$, Ni-N-TiO₂ 0,028 $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$. Kehadiran dopan ganda juga dapat meningkatkan penyerapan di daerah sinar tampak yang disebabkan karena formasi level energi dopan Ni di celah pita TiO₂ (Dolat, dkk., 2014).

Selain menggeser aktivitas TiO₂ ke daerah sinar tampak, doping logam non-logam juga mampu meningkatkan efisiensi fotokatalitik. Hal ini dikarenakan kemampuan meminimalkan terjadinya proses rekombinan antara *hole* dan elektron. TiO₂ yang didoping dengan Ni akan membentuk tingkat energi baru TiO₂. Elektron tereksitasi dari pita valensi ke tingkat energi tertentu di bawah pita konduksi TiO₂ akibat mengabsorpsi cahaya dengan energi *gap*. Doping nitrogen ke dalam struktur TiO₂ menghasilkan tingkat energi tak murni di atas pita valensi. Dengan adanya doping Ni dan N akan menurunkan *band gap* TiO₂ (Huang, dkk., 2012). Penggunaan doping logam non-logam dikaji oleh Sun, dkk. (2010). Mereka mengkaji penggunaan doping Ce dan N ke dalam matriks TiO₂ dengan menggunakan metode sol gel. Hasil penelitian menunjukkan penggunaan doping ganda mengakibatkan pergeseran aktivitas ke sinar tampak. Penggunaan doping ganda ini juga dapat meningkatkan produksi gas hidrogen 10 kali lipat lebih banyak dibanding doping tunggal. Khan dan Swati (2018) juga mengkaji aktivitas fotodegradasi metilen biru menggunakan Fe dan N. Hasilnya menunjukkan bahwa penggunaan doping ganda menghasilkan energi celah pita lebih kecil dibandingkan doping tunggal dan tanpa doping sehingga lebih aktif di daerah sinar tampak. Aktivitas fotodegradasi

metilen biru paling tinggi ketika menggunakan doping ganda, yaitu 57,42% ketika menggunakan Fe- TiO_2 dan N- TiO_2 hanya 47% dan 45%.

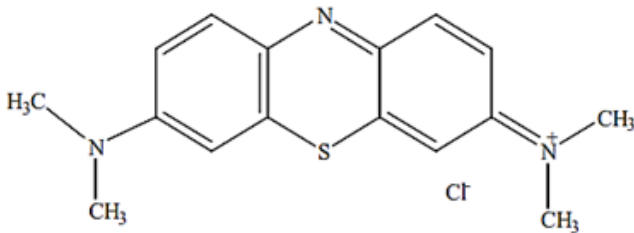
D. Metode Sol dan Gel

Metode sol gel termasuk salah satu metode sintesis nanopartikel yang cukup sederhana. Proses sol gel diawali dengan pembentukan koloid yang memiliki padatan tersuspensi di dalam larutannya. Sol ini kemudian akan mengalami perubahan fase menjadi gel, yaitu koloid yang memiliki fraksi solid yang lebih besar daripada sol. Gel ini akan mengalami kekakuan dan dapat dipanaskan untuk membentuk kerak. Proses sol-gel terjadi melalui serangkaian reaksi berikut:

1. Hidrolisis, pada tahap ini prekursor yang digunakan akan dilarutkan dalam alkohol dan akan terhidrolisis dengan penambahan air. Semakin banyak air yang ditambahkan akan mengakibatkan proses hidrolisis semakin cepat sehingga proses gelasi juga akan menjadi lebih cepat.
2. Kondensasi, pada tahap ini akan terjadi transisi dari sol menjadi gel. Molekul-molekul yang telah mengalami kondensasi akan saling bergabung sehingga menghasilkan molekul gel yang mempunyai kerapatan massa yang besar dan akan menghasilkan kristal logam oksida.
3. *Aging* merupakan tahap pematangan dari gel yang telah terbentuk dari proses kondensasi. Pada proses pematangan ini, terjadi reaksi pembentukan jaringan gel yang lebih kaku, kuat, dan menyusut di dalam larutan.
4. Tahap terakhir ialah proses penguapan pelarut yang digunakan dan cairan yang tidak diinginkan untuk mendapatkan struktur sol gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi.

E. Fotodegradasi Metilen Biru (MB)

Metilen biru (MB) termasuk salah satu zat warna organik yang banyak digunakan pada bakteriologi, indikator redoks, antiseptik, desinfektan, dan bahan pencelup kertas. Zat ini tergolong senyawa aromatik heterosiklik dengan rumus molekul C₁₆H₁₈ClN₃S, memiliki massa molekul relatif 319,85 g/mol dan titik leleh 100°C. Pada suhu ruang, MB berbentuk serbuk berwarna merah, tidak berbau, dan menjadi berwarna biru ketika dilarutkan dalam air. Struktur metilen biru ditunjukkan pada gambar 5.3.

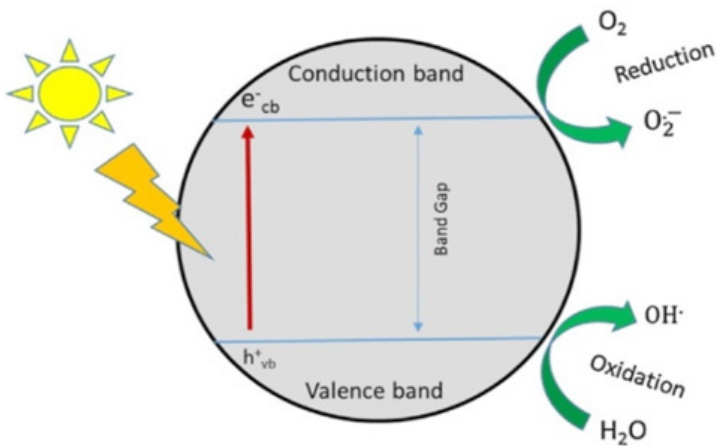


Gambar 5.3. Struktur Molekul Metilen Biru (MB)

Kebanyakan zat warna organik merupakan senyawa *non-biodegradable* yang mengandung senyawa azo dan bersifat karsinogenik. Sebab, zat warna organik merupakan bahan sintesis yang tidak mampu didegradasi oleh lingkungan sehingga senyawa tersebut dapat terakumulasi di alam. Jika jumlahnya melebihi konsentrasi maksimum, maka akan menimbulkan masalah lingkungan yang baru. Untuk mengatasinya, berbagai metode telah dikembangkan, di antaranya metode konvensional seperti klorinasi, pengendapan, dan penyerapan karbon aktif. Metode tersebut membutuhkan biaya operasional yang cukup mahal sehingga kurang efektif untuk diterapkan di Indonesia. Salah satu metode yang relatif murah dan mudah diterapkan di Indonesia, yaitu fotodegradasi. Prinsipnya

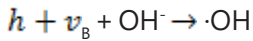
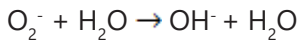
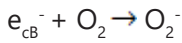
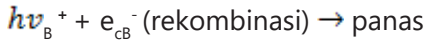
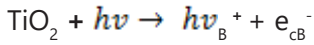
menggunakan fotokatalis yang berasal dari bahan semikonduktor TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , dan CdS (Ali, 2010). Dari berbagai bahan semikonduktor yang ada, semikonduktor TiO_2 dianggap cukup efektif karena memiliki berbagai keunggulan, antara lain memiliki kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, ketersediaan yang melimpah di alam, dan harga yang relatif murah (Radecka, 2008).

Fotodegradasi adalah reaksi pemecahan senyawa oleh adanya cahaya. Proses fotodegradasi memerlukan suatu fotokatalis, yang umumnya merupakan bahan semikonduktor. Prinsip fotodegradasi adalah adanya loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi pada logam semikonduktor yang dikenai foton. Loncatan elektron ini menyebabkan timbulnya *hole* yang dapat berinteraksi dengan pelarut (air) membentuk radikal $\text{OH}\cdot$. Radikal ini bersifat aktif dan dapat berlanjut untuk menguraikan senyawa organik. Pada gambar 5.4 disajikan ilustrasi mekanisme fotodegradasi.



Gambar 5.4. Mekanisme Kinerja Fotodegradasi Menggunakan Fotokatalis

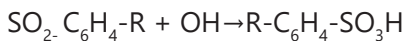
Proses fotodegradasi akan diawali dengan oksidasi ion OH^- dari H_2O membentuk radikal, setelah TiO_2 menyerap cahaya membentuk elektron dan *hole*. Mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut (Gnanaprakasam, dkk., 2015):



Radikal $\cdot\text{OH}$ bereaksi dengan zat warna MB menghasilkan produk akhir HCl, H₂SO₄, HNO₃, CO₂ dan H₂O sebagaimana reaksi berikut ini:

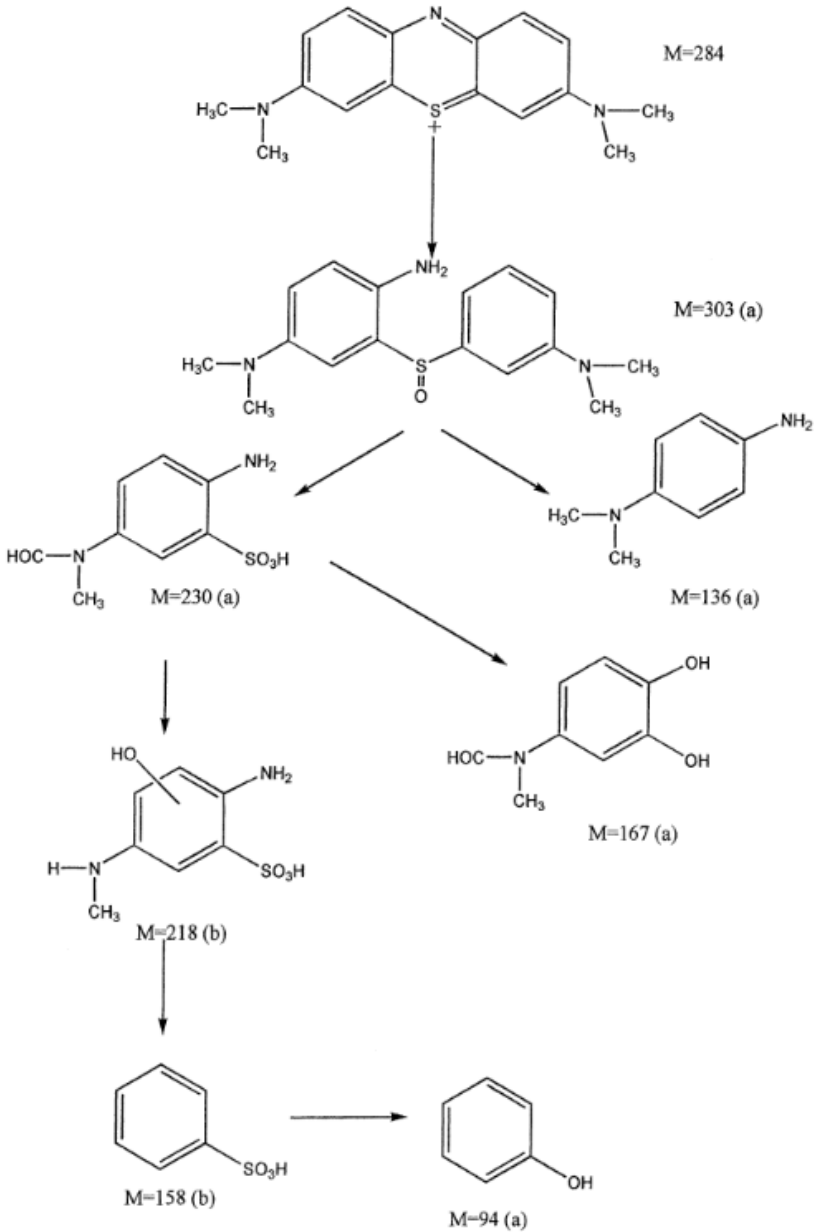


Reaksi tersebut sebenarnya kompleks, karena melibatkan serangkaian mekanisme reaksi sebagaimana ditunjukkan pada gambar 5.5. Mula-mula, radikal $\cdot\text{OH}$ menyerang gugus fungsi C-S⁺=C menghasilkan gugus sulfoksida C-S(=O)-C. Gugus ini kemudian diserang kembali oleh radikal $\cdot\text{OH}$, menghasilkan sulfon. Gugus sulfon selanjutnya diserang oleh radikal $\cdot\text{OH}$ dan menghasilkan asam sulfonat, seperti persamaan berikut:



Oksidasi terhadap belerang oleh radikal OH berlangsung hingga biloks belerang mencapai maksimum (+6), yakni setelah membentuk ion SO₄²⁻. Gugus nitrogen yang terdapat dalam senyawa biru metilen mengalami pemecahan melalui dua reaksi. Pertama, gugus amino pusat memutus ikatan rangkap dua N=C yang disebabkan oleh pemutusan ikatan rangkap dua dari gugus -S⁺= dan menempati posisi cincin aromatik. Keadaan jenuh dua ikatan amino diperoleh dari radikal $\cdot\text{OH}$ yang menghasilkan gugus anilin tersubstitusi. Gugus amino dapat mengalami substitusi oleh suatu radikal $\cdot\text{OH}$ membentuk fenol dan

radikal $\cdot\text{NH}_2$ yang kemudian menghasilkan ammonia dan ammonium, sesuai persamaan:



Gambar 5.5 Mekanisme reaksi degradasi metilen biru (MB): (a) terdeteksi GC/MS, (b) terdeteksi LC/MS (Houas, dkk., 2001)

Dua gugus simetri dimetil fenil amino, satu gugus metil terdegradasi secara oksidatif oleh radikal $\cdot\text{OH}$ akan menghasilkan alkohol dan gugus aldehid yang kemudian teroksidasi secara spontan menjadi asam dan terdekarboksilasi menjadi CO_2 . Gugus $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ terdegradasi karena radikal $\cdot\text{OH}$ yang akan menghasilkan fenil-metilamina yang juga akan terdegradasi. Cincin aromatik mengalami hidroksilasi menghasilkan fenol dan senyawa hidroksi hidrokuinon. Gugus amino membentuk ion ammonium yang teroksidasi menjadi nitrat. Secara keseluruhan, produk-produk degradasi MB adalah CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ , dan NO_3^- .

F. Sintesis Material TiO₂, Ni-TiO₂, N-TiO₂ dan Ni-N-TiO₂

Nanomaterial TiO₂ disintesis dengan cara mencampurkan 14,5 mL isopropil alkohol, 0,08 mL asetil aseton, dan 8,25 mL Ti-butoxida, kemudian ditambah 97,5 mL aquademin tetes demi tetes sambil diaduk pada suhu kamar selama 2 jam. Selanjutnya di-*aging* selama 24 jam. Setelah 24 jam, dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C. Hasilnya, dikalsinasi pada temperatur 400, 500, 600°C selama 2,5 jam. Selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD.

Nanomaterial Ni-TiO₂ dengan kadar Ni 2,5% mol disintesis dengan cara mencampurkan 14,27 mL isopropil alkohol, 0,08 mL asetil aseton dan 8,1 mL Ti-butoxida, kemudian ditambah 97,5 mL aquademin tetes demi tetes sambil diaduk pada suhu kamar selama 2 jam. Setelah diaduk selama 2 jam, ditambah campuran 5 mL asam nitrat 2M dengan 0,1831 gram Ni(NO₃)₂·6H₂O sambil diaduk dengan *strirrer* selama 30 menit. Selanjutnya di-*aging* selama 24 jam. Setelah 24 jam, dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C. Hasilnya dikalsinasi menggunakan furnace pada temperatur yang diperoleh dari sintesis TiO₂ selama 2,5 jam.

Langkah yang sama dilakukan untuk 5% mol Ni disintesis dengan cara mencampurkan Ti-butoxida 7,94 mL; isopropil alkohol 18,78 mL; asetil aseton 0,084 mL; aquademin 95 mL dan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,3687 gram. Dan untuk 10% mol Ni disintesis dengan cara mencampurkan Ti-butoxida 7,62 mL; isopropil alkohol 18,03 mL; asetil aseton 0,081 mL; aquademin 90 mL dan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,7475 gram. Selanjutnya dikarakterisasi menggunakan DR-UV, hasil *band gap* terkecil kemudian dianalisis menggunakan SEM-EDX.

Selanjutnya, nanomaterial N-TiO₂ 2,5% mol disintesis dengan cara mencampurkan 14,47 mL isopropil alkohol, 0,087 mL asetil aseton dan 8,21 mL Ti-butoxida, kemudian ditambah 97,5 mL aquademin tetes demi tetes sambil diaduk pada suhu kamar selama 2 jam. Setelah diaduk selama 2 jam, ditambah campuran 5 mL asam nitrat 2M dengan 0,0191 gram $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ sambil diaduk menggunakan *stirrer* selama 30 menit. Selanjutnya di-*aging* selama 24 jam. Setelah 24 jam, dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C. Hasilnya dikalsinasi menggunakan furnace pada temperatur yang diperoleh pada sintesis TiO₂ selama 2,5 jam. Langkah yang sama untuk 5% mol N-TiO₂ dilakukan dengan mencampurkan Ti-butoxida 8,21 mL; isopropil alkohol 19,41 mL; asetil aseton 0,087 mL; aquademin 95 mL dan $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 0,0196 gram. Selanjutnya dikarakterisasi menggunakan DR-UV, hasil *band gap* terkecil kemudian dianalisis menggunakan SEM-EDX.

Pada bagian akhir, nanomaterial Ni-N-TiO₂ disintesis dengan mencampurkan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ dengan komposisi perbandingan mol yaitu: (A) 2,5%:2,5%, (B) 2,5%:5%, (C) 2,5%:10%, (D) 5%:2,5%, (E) 10%:2,5%. Komposisi nanomaterial (A) 2,5%:2,5% disintesis dengan cara mencampurkan 14,07 mL isopropil alkohol, 0,085 mL asetil aseton dan 8,059 mL Ti-butoxida, kemudian ditambah 95 mL aquademin tetes demi tetes sambil diaduk pada suhu kamar

selama 2 jam. Setelah diaduk selama 2 jam, ditambah campuran 5 mL asam nitrat 2M, 0,187 gram Ni(NO₃)₂·6H₂O, dan 0,0192 gram CO(NH₂)₂ sambil diaduk menggunakan *stirrer* selama 30 menit. Selanjutnya di-*aging* selama 24 jam. Setelah 24 jam, dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C. Hasilnya dikalsinasi menggunakan furnace pada temperatur yang diperoleh dari sintesis TiO₂ selama 2,5 jam. Sintesis sampel-sampel B,C,D dan E dengan komposisi B, yaitu Ti-butoxida 8,01 mL; isopropil alkohol 18,95 mL; asetil aseton 0,085 mL; aquademin 92,5 mL, Ni(NO₃)₂·6H₂O 0,1910 gram dan CO(NH₂)₂ 0,0394 gram. Komposisi C yaitu Ti-butoxida 7,9 mL; isopropil alkohol 18,67 mL; asetil aseton 0,083 mL; aquademin 92,5 mL, Ni(NO₃)₂·6H₂O 0,3766 gram dan CO(NH₂)₂ 0,0194 gram. Komposisi D yaitu Ti-butoxida 7,85 mL; isopropil alkohol 18,56 mL; asetil aseton 0,083 mL; aquademin 90 mL, Ni(NO₃)₂·6H₂O 0,384 gram dan CO(NH₂)₂ 0,0397 gram. Komposisi E yaitu Ti-butoxida 7,93 mL; isopropil alkohol 18,74 mL; asetil aseton 0,08 mL; aquademin 87,5 mL, Ni(NO₃)₂·6H₂O 0,1997 gram dan CO(NH₂)₂ 0,0824 gram. Selanjutnya dikarakterisasi menggunakan DR-UV, kemudian dilanjutkan dengan uji aktivitas untuk degradasi metilen biru.

G. Uji Aktivitas Fotokatalitik terhadap Degradasi Metilen Biru

Sebanyak 0,0300 gram sampel material hasil sintesis ditimbang, kemudian ditambahkan ke dalam 25 mL larutan MB 5 ppm. Campuran larutan dan sampel diaduk menggunakan *stirrer* sambil disinari lampu xenon 6.000K dengan jarak 20 cm dari sampel selama 60 menit, setiap 15 menit diambil 2,5 mL larutan. Setelah disinari, kemudian disentrifuge untuk memisahkan larutan dengan padatan kemudian diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

H. Hasil Sintesis Nanomaterial TiO₂, Ni-TiO₂, N-TiO₂, Ni-N-TiO₂

Sintesis TiO₂ tanpa dan dengan dopan Ni dan N seluruhnya dilakukan menggunakan metode sol gel dengan variasi temperatur kalsinasi, yaitu 400, 500 dan 600°C. Hasil pengamatan perubahan fisik masing-masing material disajikan pada Tabel 5.1, 5.2 dan 5.3.

Tabel 5.1. TiO₂ Hasil Sintesis dengan Variasi Temperatur Kalsinasi (400, 500 dan 600 °C)

Material	Temperatur Kalsinasi	Pengamatan			
		Sebelum kalsinasi		Setelah kalsinasi	
		Bentuk	Warna	Bentuk	Warna
TiO ₂	400°C	Xerogel	Kuning	Bubuk	Putih
TiO ₂	500°C	Xerogel	Kuning	Bubuk	Putih
TiO ₂	600°C	Xerogel	Kuning	Bubuk	Putih

Tabel 5.2. Ni-TiO₂ Hasil Sintesis dengan Variasi Persen Mol Ni (2,5; 5 dan 10%)

Komposisi	Pengamatan			
	Sebelum kalsinasi		Setelah kalsinasi	
	Bentuk	Warna	Bentuk	Warna
Ni-TiO ₂ 2,5%:97,5%	Xerogel	Hijau toska muda	Bubuk	Cokelat Kekuningan
Ni-TiO ₂ 5%:95%	Xerogel	Hijau toska	Bubuk	Cokelat Muda
Ni-TiO ₂ 10%:90%	Xerogel	Hijau toska tua	Bubuk	Cokelat Tua

Tabel 5.3. N-TiO₂ Hasil Sintesis dengan Variasi Persen Mol N (2,5; 5 dan 10%)

Komposisi	Pengamatan			
	Sebelum Kalsinasi		Setelah Kalsinasi	
	Bentuk	Warna	Bentuk	Warna
N-TiO ₂ 2,5%:97,5%	Xerogel	Kuning	Bubuk	Putih Kekuningan
N-TiO ₂ 5%:95%	Xerogel	Kuning	Bubuk	Putih Kecokelatan
N-TiO ₂ 10%:90%	Xerogel	Kuning	Bubuk	Putih

Dalam metode sol gel, terdapat dua proses penting, yakni proses hidrolisis yang mereaksikan prekursor dengan air dan proses kondensasi, yaitu mengubah larutan menjadi sol. Proses sol gel dipilih karena metode ini dapat membuat suatu partikel berukuran nano (Sayilkan, dkk., 2007). Prekursor yang digunakan untuk sintesis TiO₂ adalah Ti-butoksida. Sintesis TiO₂ menggunakan propanol sebagai pelarut TiO₂ karena jika TiO₂ dilarutkan menggunakan air, maka akan terbentuk fase yang tidak diinginkan. Dilanjutkan dengan hidrolisis menggunakan aquademin. HNO₃ digunakan untuk mengatur pH 2,5 karena sol terbentuk pada suasana asam rentang pH 2–3. Larutan diaduk selama 2 jam supaya homogen dan terbentuk larutan sol. Larutan sol sangat memengaruhi pembentukan fase kristal dari material yang dihasilkan. Pembentukan sol menjadi gel kering dilakukan didalam oven pada suhu 100°C. Pembentukan sol menjadi gel bertujuan untuk menyempurnakan pembentukan kisi-kisi kristal pada proses kalsinasi dan untuk menghilangkan pelarut serta air.

Setelah sol gel terbentuk, selanjutnya proses kalsinasi pada temperatur 400°C, 500°C, 600°C. Temperatur tersebut dipilih karena merupakan temperatur pembentukan fase anatase dan transformasi ke fase rutil. Rilda (2010) menyatakan pada temperatur kurang dari 400, terjadi kristalisasi dari amorf ke anatase. Pada temperatur 500–600, terjadi perubahan pola dan persebaran puncak eksotermis yang memberikan indikasi terjadinya transformasi dari fase anatase ke rutil. Ghamsari, dkk., (2013) juga mensintesis TiO₂ menggunakan metode sol gel pada temperatur 200, 300, 400, 600 dan 800°C. Temperatur 200, 300, dan 400°C terbentuk fase anatase dan 600–800 °C terbentuk fase rutil.

Fase anatase dipilih karena merupakan struktur kristal TiO₂ dengan aktivitas fotokatalitik yang paling baik dibandingkan fase rutil dan brokit. TiO₂ anatase secara komersial lebih banyak diaplikasikan untuk proses fotokatalis karena memiliki aktivitas fotokatalis relatif

tinggi. Sebelum dikalsinasi, TiO_2 berwarna kuning, sedangkan setelah dikalsinasi berwarna putih. Warna kuning terbentuk dari prekursor Ti-butoksida. Setelah dikalsinasi, TiO_2 berubah menjadi warna putih, sesuai dengan penelitian Widhayani (2011) yang mensintesis TiO_2 dengan metode kopresipitasi menghasilkan serbuk TiO_2 berwarna putih.

Material Ni- TiO_2 disintesis menggunakan metode sol gel menggunakan garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber ion Ni^{2+} . Ion Ni^{2+} dalam larutan berada dalam bentuk senyawa kompleks $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ yang akan berinteraksi dengan TiO_2 dan dengan pemanasan akan membentuk $m\text{TiO}_2 \cdot x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Proses kalsinasi yang dilakukan pada suhu 400°C akan mengakibatkan penataan ulang struktur kristal TiO_2 dan ion Ni^{2+} akan masuk ke struktur kristal TiO_2 . Tabel 5.3. menunjukkan perubahan fisik dari Ni- TiO_2 setelah pemanasan. Proses pemanasan pada temperatur 100°C menghasilkan serbuk Ni- TiO_2 berwarna hijau toska. Perubahan warna dari kuning (TiO_2 murni) menjadi hijau toska mengindikasikan bahwa logam Ni telah masuk ke dalam struktur kristal TiO_2 . Setelah dikalsinasi pada temperatur 400°C selama 2,5 jam menghasilkan serbuk halus berwarna coklat. Warna dari masing-masing komposisi berpengaruh pada penampakkannya. Semakin banyak logam Ni yang ditambahkan, semakin tua warna hijau yang dihasilkan. Begitu juga dengan warna hasil kalsinasi semakin meningkatnya komposisi Ni yang ditambahkan pada saat sintesis semakin gelap warna yang dihasilkan.

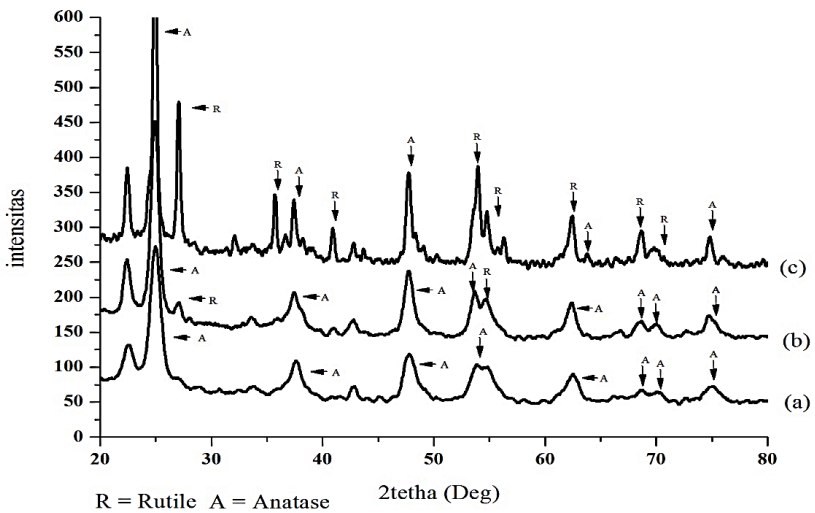
Material N- TiO_2 disintesis menggunakan larutan $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ sebagai sumber nitrogen. Urea digunakan sebagai sumber nitrogen karena urea dalam larutan tidak mengubah pH larutan. Interaksi larutan dengan urea terjadi ketika pengadukan dan proses *aging*. Ketika larutan urea berinteraksi dengan TiO_2 , maka pasangan elektron bebas N dan Ti akan berinteraksi. Proses kalsinasi bertujuan agar terbentuknya ikatan Ti-N dan menyempurnakan kristal. Proses pemanasan pada temperatur

100°C menghasilkan serbuk N-TiO₂ berwarna kuning. Penambahan N pada sintesis N-TiO₂ hampir tidak ada bedanya dengan TiO₂ murni dikarenakan urea berwarna putih sehingga tidak mengubah warna ketika sintesis. Warna dari masing-masing komposisi berpengaruh pada penampakkannya. Semakin banyak N yang ditambahkan, semakin tua warna kuning yang dihasilkan. Begitu juga dengan warna hasil kalsinasi semakin meningkatnya komposisi N yang ditambahkan pada saat sintesis semakin gelap warna yang dihasilkan.

Selanjutnya, material Ni-N-TiO₂ disintesis dengan komposisi persen mol Ni:N= 2,5%:2,5%; 2,5%:5%; 2,5%:10% dan N:Ni= 2,5%:2,5%; 2,5%:5%; 2,5%:10%. Proses masuknya Ni dan N ke dalam TiO₂ terjadi ketika proses pengadukan selama 2 jam dan saat *aging* selama 24 jam. Dalam proses ini diharapkan terjadi interaksi antara Ni dan N dengan TiO₂. Ion Ni akan berinteraksi dengan atom oksigen karena lebih elektronegatif daripada nitrogen, sedangkan nitrogen akan bereaksi dengan Ti karena lebih elektro positif daripada Ni.

I. Hasil Analisis dengan XRD

Aktivitas fotokatalis TiO₂ sangat dipengaruhi kristalinitas dan ukuran kristal TiO₂ hasil sintesis. Struktur kristal dari fase anatase merupakan fase yang memiliki aktivitas fotokatalitik yang paling baik dibandingkan fase rutil dan brukit. Hal ini dikarenakan struktur anatase memiliki luas permukaan yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil. Untuk mengidentifikasi kristalinitas dan ukuran kristal TiO₂, hasil sintesis dilakukan karakterisasi menggunakan XRD pada *X-ray tube*: Cu (1,54060), voltage: 40,0 kV, current: 30,0 mA . Adapun hasil analisisnya disajikan pada gambar 5.6.



Gambar 5.6. Difraktogram TiO_2 Hasil Sintesis Variasi Suhu: (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C

Gambar 5.6. menunjukkan difraktogram TiO_2 hasil sintesis menggunakan metode sol gel. Kemudian, difraktogram hasil pengukuran sampel dibandingkan dengan standar JCPDS (*Joint Commite Powder Difragtion Standar*). Menurut data JCPDS 841286, fase anatase memiliki beberapa puncak pada daerah 2θ 25,325; 36,989; 37,841; 38,601; 48,074; 53,952; 55,106; 62,165; 62,750; 68,842; 70,346; 74,155; 75,129; 76,100; 78,754; 80,860; 82,860; 82,759 dan 83,232. Hasil difraktogram TiO_2 gambar 5.4 menunjukkan adanya beberapa puncak utama pada daerah 2θ 25,35°; 38,62°; 48,09°; 55,12°; 62,75° yang sesuai dengan data JCPDS 841286 yang merupakan puncak dari fase anatase. Ketiga difraktogram tersebut tidak terlihat secara jelas di daerah 2θ sebelum 20°. Hal ini terjadi karena TiO_2 baik anatase maupun rutil tidak muncul pada 2θ kurang dari 20°. Refleksi TiO_2 mulai terlihat antara 25–75°. Kadar anatase dari TiO_2 dapat diprediksi menggunakan persamaan Ibram (2012).

$$\text{persen anatase} = \frac{100}{1+1,33(I(R)/I(A))}$$

TiO₂ hasil selanjutnya dihitung fase anatasanya menggunakan persamaan Ibram (2012) diperoleh persentase anatase terbesar pada suhu 400°C sebesar 73%. Semakin meningkatnya suhu semakin menurunnya fase anatase dikarenakan fase rutil akan terbentuk karena pemanasan yang tinggi. Pemanasan yang tinggi dapat meningkatkan pendistribusi ion-ion yang akan bermigrasi ke kisi-kisi struktur kristal dan akan menyebabkan terjadinya penataan ulang struktur TiO₂ yang akan memengaruhi perubahan jarak (Rilda, 2010). Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan (Ghamsari, dkk., 2013) yang mensintesis TiO₂ menggunakan metode sol gel pada temperatur 200, 300, 400, 600 dan 800°C, hasil struktur TiO₂ menunjukkan dengan meningkatnya temperatur kalsinasi terlihat intensitas fase rutil semakin tinggi. Choi (2009) mensintesis doping ion logam dengan TiO₂ pada temperatur 200, 400, 600, 700°C, hasil difragtogram yang dicocokkan dengan PDF standar TiO₂ menunjukkan fase anatase dominan ada namun tidak pada suhu 700.

Teknologi nano partikel telah lama dikembangkan pada penelitian TiO₂. TiO₂ hasil sintesis diharapkan berstruktur nano, dan untuk mengetahui ukuran dari kristal TiO₂, digunakan persamaan Scherer. Data ukuran kristalit sampel dapat dilihat pada tabel 5.5. Berdasarkan perhitungan pada tabel 5.4. diketahui bahwa ukuran kristal semakin besar seiring meningkatnya suhu kalsinasi.

Tabel 5.4. Data ukuran rerata kristal TiO₂ hasil sintesis dengan variasi suhu 400, 500, dan 600°C

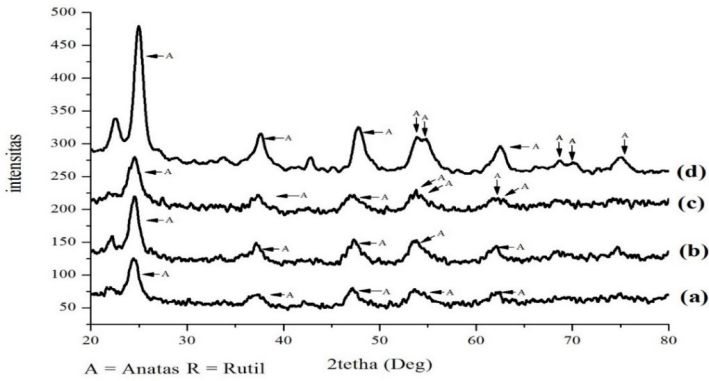
Sampel	B (FWHM)	2θ	Cos θ	d (Å)	Intensitas	λ (nm)	D (nm)	Rata-rata ukuran kristal (nm)
TiO ₂ 400°C	1,06	24,95	0,976	3,566	100	15,418	13,407	13,117
	1,16	47,78	0,914	1,902	34	15,418	13,083	
	1,10	22,53	0,981	3,943	26	15,418	12,862	
TiO ₂ 500°C	0,8125	24,899	0,976	3,573	100	15,418	17,490	18,2
	0,87	47,697	0,915	1,905	33	15,418	17,373	
	0,72	22,392	0,981	3,967	27	15,418	19,737	
TiO ₂ 600°C	0,4241	24,898	0,976	3,573	100	15,418	33,507	37,014
	0,34	27,028	0,972	3,296	48	15,418	41,937	
	0,44	53,905	0,891	1,699	33	15,418	35,598	

Semikonduktor memiliki aktivitas fotokatalitik yang baik jika memiliki ukuran nano kristal. Dari ketiga sampel TiO_2 hasil sintesis pada tabel 5.4. diperoleh ukuran nano di bawah 100 nm. Hal ini menandakan bahwa semua TiO_2 hasil sintesis berukuran nano. Semakin meningkatnya temperatur kalsinasi, semakin besar ukuran kristal yang dihasilkan. Sesuai dengan penelitian Rilda (2010) yang mensintesis TiO_2 , diperoleh ukuran kristal pada suhu 400°C sebesar 8,48 nm; suhu 500°C sebesar 12,1 nm dan suhu 600°C sebesar 14,18 nm. Semakin besar suhu kalsinasi yang digunakan, semakin besar ukuran partikel yang dihasilkan. TiO_2 yang memiliki ukuran partikel sekitar 10 nm dapat meningkatkan laju degradasi. Dengan menurunnya ukuran partikel, maka aktivitas fotokatalis akan mengalami peningkatan.

Kinerja fotokatalis sangat dipengaruhi oleh kristalinitas dan ukuran kristal Ni-N- TiO_2 yang telah disintesis. Apabila struktur dari fasa kristal TiO_2 merupakan jenis anatase, maka reaksi fotokatalitik untuk degradasi MB akan menunjukkan aktivitas yang lebih baik dibandingkan fasa rutil. Hal ini dikarenakan struktur anatase memiliki luas permukaan yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil. Untuk mengidentifikasi ukuran kristal Ni-N- TiO_2 , dilakukan karakterisasi menggunakan XRD. Berdasarkan hasil analisis XRD dapat diketahui puncak-puncak yang menunjukkan adanya TiO_2 memiliki sudut 2θ dengan intensitas tertinggi terletak pada sudut sekitar $25,23^\circ$; $37,87^\circ$; $48,17^\circ$; $54,92^\circ$; $62,56^\circ$ yang merupakan puncak dari anatase. Puncak NiO menurut Syukri (2003) terletak pada 2θ $37,5^\circ$ dan 44° . Hasil penelitian ini tidak dimunculkan puncak NiO, karena kemungkinan Ni sudah terdistribusi merata dipermukaan TiO_2 sehingga Ni tidak terdeteksi pada difraktogram gambar 5.7 dan 5.8.

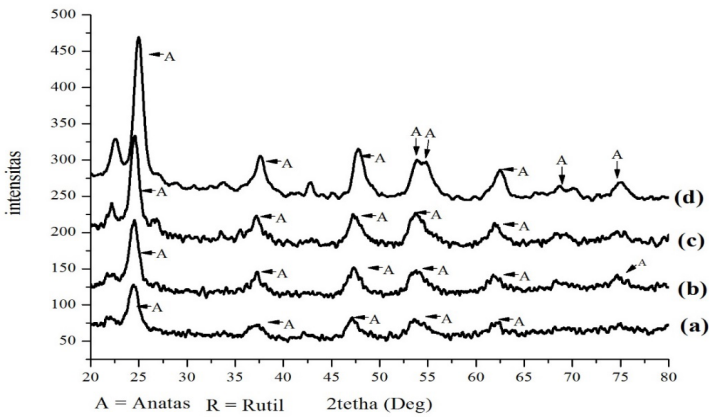
Difraktogram material Ni-N- TiO_2 hasil sintesis dengan komposisi N tetap (2,5%) dan variasi Ni (2,5; 5 ; 10%) disajikan pada gambar 5.9.

(a)



Gambar 5.7. Difraktogram Ni-N-TiO₂ dengan komposisi persen mol N:Ni= (a) 2,5%:2,5%, (b) 2,5%:5%, (c) 2,5%:10%, (d) TiO₂

Difraktogram material Ni-N-TiO₂ hasil sintesis dengan komposisi Ni tetap (2,5%) dan variasi N (2,5; 5 ; 10%) dikarakterisasi menggunakan XRD yang disajikan pada gambar 5.8.



Gambar 5.8. Difraktogram Ni-N-TiO₂ dengan komposisi persen mol Ni:Ni= (a) 2,5%:2,5%, (b) 2,5%:5%, (c) 2,5%:10%, (d) TiO₂

Teknologi nano partikel telah lama dikembangkan pada penelitian TiO₂. TiO₂ hasil sintesis diharapkan berstruktur nano, dan untuk mengetahui ukuran dari kristal TiO₂, digunakan persamaan Scherrer

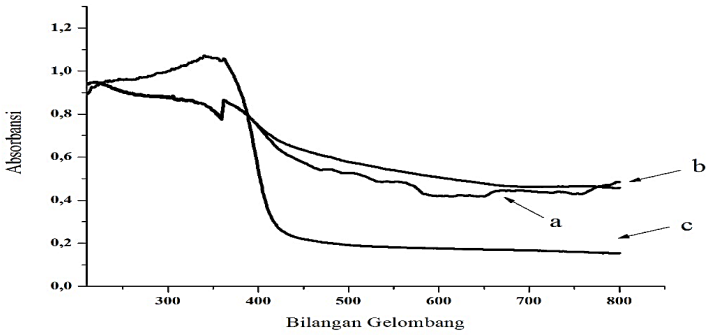
untuk menghitungnya. Ni-N-TiO₂ hasil sintesis dengan variasi persen mol Ni dan N pada tabel 5.5 diperoleh ukuran di bawah 100 nm, hal ini menandakan bahwa semua TiO₂ hasil sintesis berukuran nano. TiO₂ yang memiliki ukuran partikel sekitar 10 nm dapat meningkatkan laju degradasi. Dengan menurunnya ukuran partikel aktivitas fotokatalis akan mengalami peningkatan. Ukuran kristal semakin besar ketika komposisi N tetap (2,5%) dan Ni divariasikan (2,5%; 5%; 10%). Hal ini sesuai dengan penelitian Ibram, dkk., (2012) yang mensintesis Ni-TiO₂ dengan persen Ni 5,0 dan 10,0 ukuran kristalnya 17,47 dan 18,47 terjadi kenaikan ukuran kristal dengan penambahan dopan Ni.

Tabel 5.5. Tabulasi hasil perhitungan ukuran kristal material Ni-N-TiO₂ pada beberapa variasi persen mol Ni dan N

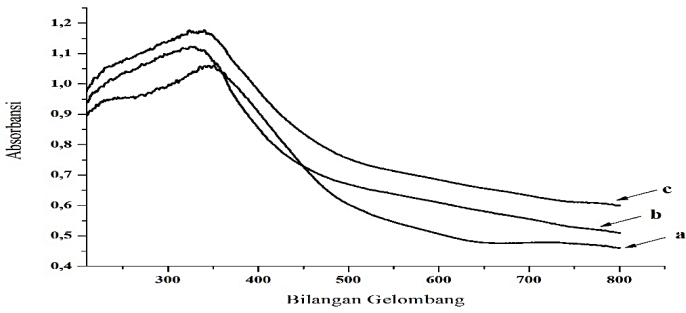
Sampel	B (FWHM)	2θ	Cos θ	d (Å)	Intensitas	λ (nm)	D (nm)	Rata-rata ukuran kristal (nm)
Ni:N 2,5%:2,5%	1,085	24,42	0,91	3,64	100	15,41	14,04	19,09
	0,98	47,13	0,68	1,92	42	15,41	20,81	
	1,04	53,52	0,59	1,71	36	15,41	22,44	
Ni:N 5%:2,5%	0,947	24,45	0,91	3,63	100	15,41	16,10	19,98
	0,82	47,41	0,67	1,70	42	15,41	25,00	
	1,24	53,40	0,59	1,92	38	15,41	18,85	
Ni:N 10%:2,5%	1,26	24,44	0,91	3,63	100	15,41	12,09	33,30
	0,39	53,69	0,59	1,70	45	15,41	60,60	
	0,75	47,10	0,68	1,93	35	15,41	27,20	
Ni:N 2,5%:5%	0,980	24,46	0,91	3,63	100	15,41	17,81	23,75
	1,13	47,21	0,67	1,92	42	15,41	30,99	
	0,52	37,22	0,79	2,41	32	15,41	22,44	
Ni:N 2,5%:10%	0,963	24,53	0,91	3,62	100	15,41	15,83	17,23
	1,03	47,337	0,67	1,919	31	15,41	19,81	
	1,46	53,66	0,592	1,70	30	15,418	16,03	

J. Hasil Analisis DR-UV

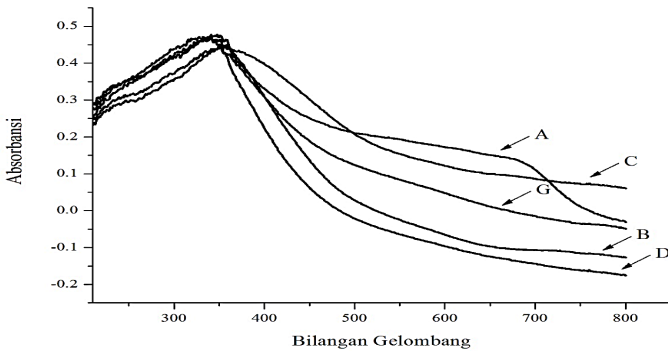
Hubungan antara absorbansi dengan panjang gelombang untuk material fotokatalis TiO₂ terdoping tunggal Ni dan N yakni Ni-TiO₂ dan N-TiO₂ serta terdoping ganda Ni dan N, yakni Ni-N-TiO₂ berturut-turut disajikan pada gambar 5.7, 5.8 dan 5.9.



Gambar 5.7. Hasil analisis DR-UV untuk fotokatalis Ni-TiO₂ dengan variasi persen mol Ni: (a) 2,5%; (b) 5%; (c) 10%

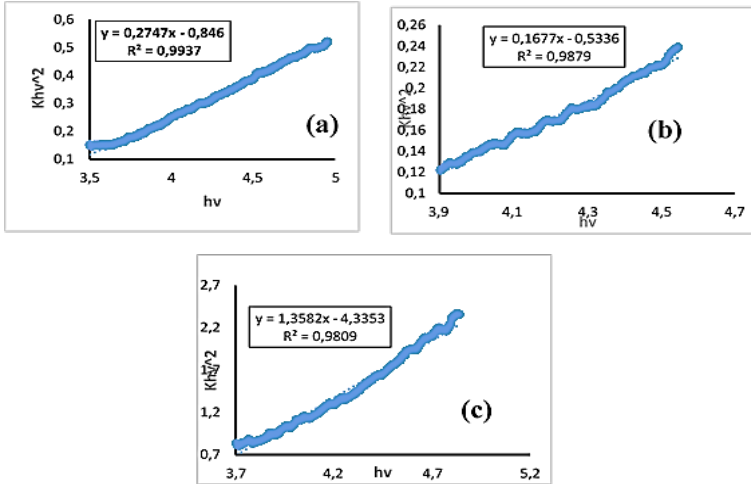


Gambar 5.8. Hasil analisis DR-UV untuk fotokatalis N-TiO₂ dengan variasi persen mol N: (a) 2,5%; (b) 5%; (c) 10%

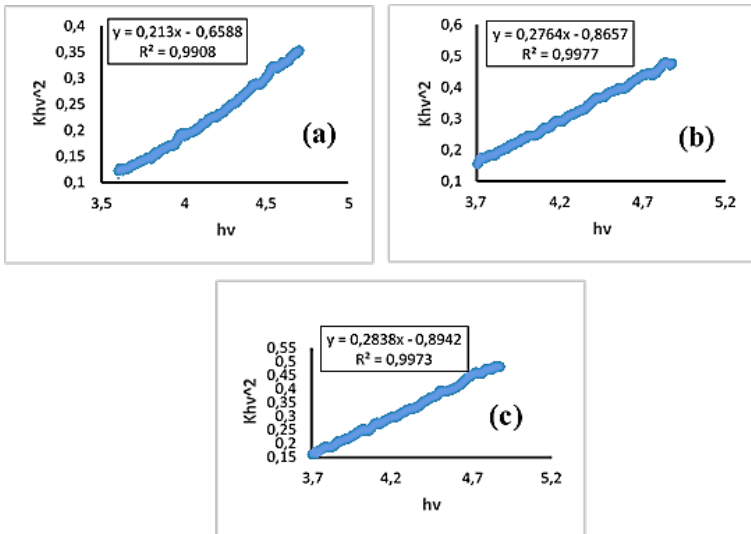


Gambar 5.9. Hasil analisis DR-UV TiO₂ terdoping ganda Ni dan N dengan variasi persen mol N:Ni berturut-turut: (a) 2,5%:2,5%, (b) 5%:2,5%, (c) 10%:2,5%, (d) 5%:2,5%, (e) 10%:2,5%

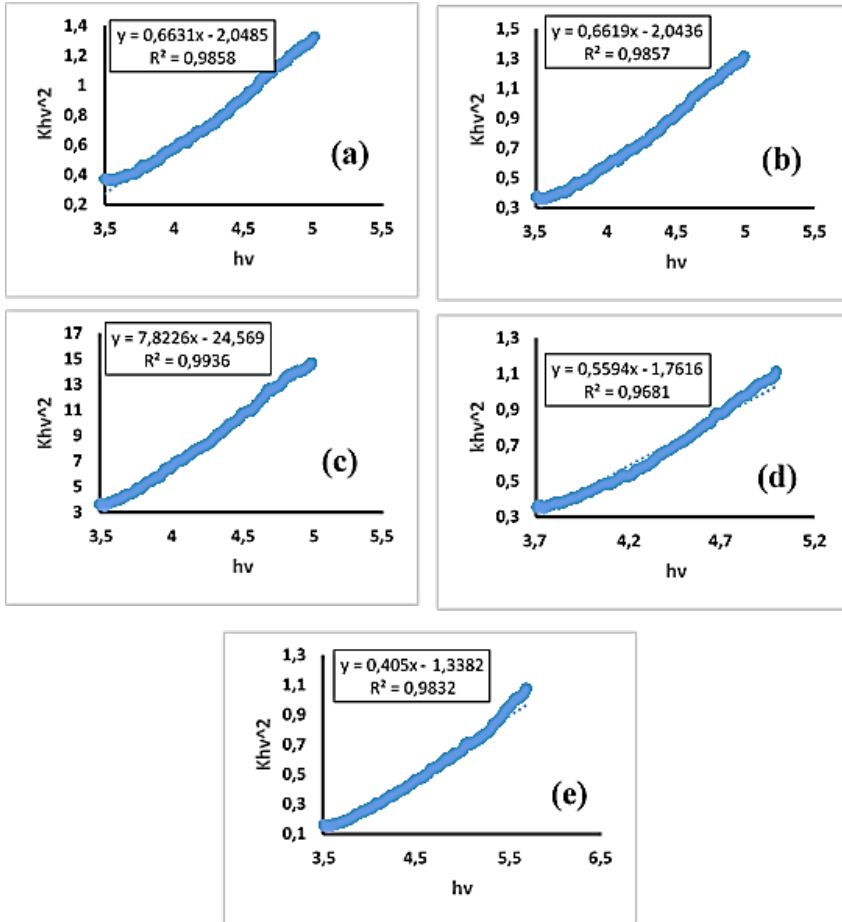
Untuk menentukan besarnya *band gap* dari masing-masing material Ni-TiO₂, N-TiO₂ dan Ni-N-TiO₂, maka terlebih dahulu dibuat kurva hubungan Khv^2 vs hv berdasarkan persamaan Kubelka-Munk. Nilai λ berbanding terbalik dengan *band gap*, semakin besar nilai λ maka nilai *band gap* semakin kecil. Hasil pengaluran kurva untuk masing-masing material fotokatalis disajikan pada Gambar 5.10, 5.11 dan 5.12.



Gambar 5.10. Kurva hubungan antara Khv^2 dengan hv untuk material Ni-TiO₂ dengan variasi persen mol Ni: (a) 2,5%, (b) 5%, (c) 10%



Gambar 5.11. Kurva hubungan antara hv dengan Khv^2 untuk sampel N-TiO₂ dengan Variasi persen mol N: (a) 2,5%, (b) 5%, (c) 10%



Gambar 5.12. Kurva hubungan antara $h\nu$ dengan $K(h\nu)^2$ untuk sampel Ni-N-TiO₂ dengan variasi persen mol N:Ni = (a)2,5%;2,5%, (b) 2,5%:5%, (c) 2,5%:10%, (d) 5%:2,5%, (e)10%:2,5%

Material Ni-TiO₂ dengan persen mol Ni 2,5%; 5% dan 10% memiliki λ 403,648 nm; 390,690 nm dan 389,457 nm sedangkan nilai *band gap*-nya 3,080 eV; 3,182 eV dan 3,192 eV. Nilai *band gap* tersebut mendekati nilai *band gap* TiO₂ anatase, yaitu 3,20 eV. Adanya penambahan dopan Ni menyebabkan terjadinya pergeseran *band gap* TiO₂ yang mengalami penurunan, seperti terlihat pada tabel 5.6. Seperti yang dilakukan Purnama (2013) yang mendoping TiO₂ menggunakan logam Ni mengalami penurunan *band gap* setelah didoping. Besarnya *band gap*

TiO₂ adalah 3,33 eV. Selanjutnya, dilakukan doping Ni dengan berbagai rasio mol. Pada rasio Ni-TiO₂ 1:100 menghasilkan *band gap* 2,71 eV dan rasio 10:100 sebesar 1,85 eV. Penurunan *band gap* disebabkan karena adanya dopan ion Ni²⁺ yang masuk ke dalam struktur TiO₂.

Tabel 5.6. Nilai λ serta *band gap* Ni-TiO₂ hasil sintesis

Semikonduktor	λ (nm)	<i>Band gap</i> (eV)
Ni-TiO ₂ 2,5%	403,648	3,080
Ni-TiO ₂ 5%	390,690	3,182
Ni-TiO ₂ 10%	389,457	3,192

Pada tabel 5.5. terlihat adanya kenaikan intensitas serapan di daerah sinar tampak. Hal ini disebabkan adanya Ni yang masuk ke dalam struktur TiO₂ sehingga mampu menyebabkan terjadinya eksitasi elektron 3d milik Ni ke pita konduksi TiO₂. Sesuai dengan penelitian Niu, dkk., (2013) menyatakan adanya kenaikan serapan di daerah sinar tampak juga disebabkan adanya formasi level energi dopan di celah pita TiO₂. Elektron 3d akan tereksitasi dari level energi dopan ke pita konduksi TiO₂. Sampel dengan kadar Fe yang tinggi dimungkinkan terjadi adanya transfer muatan antar ion yang berinteraksi. Hal ini sesuai dengan yang diharapkan bahwa penambahan Ni mampu menurunkan *band gap* TiO₂ sehingga doping Ni dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis. Semakin meningkatnya persen mol Ni yang ditambahkan, semakin kecil terjadinya penurunan *band gap*. Penurunan *band gap* terbaik pada komposisi Ni 2,5%. Pemberian dopan Ni pada fotokatalis TiO₂ mampu meningkatkan kinerja katalis TiO₂.

Material N-TiO₂ dengan persen mol N 2,5%; 5% dan 10% memiliki λ 401,921 nm; 396,904 nm dan 394,541 nm, sedangkan nilai *band gap*-nya 3,093 eV; 3,132 eV dan 3,151 eV. Nilai *band gap* tersebut mendekati nilai *band gap* TiO₂ anatase, yaitu 3,20 eV (Sikong *et al.*, 2008). Adanya

penambahan dopan N menyebabkan terjadinya pergeseran *band gap* TiO₂ yang mengalami penurunan, seperti terlihat pada tabel 5.7.

Tabel 5.7. Nilai λ serta *band gap* N-TiO₂ hasil sintesis dengan variasi persen mol= 2,5; 5; 10%

Semikonduktor	λ (nm)	<i>Band gap</i> (eV)
N-TiO ₂ 2,5%	401,921	3,093
N-TiO ₂ 5%	396,904	3,132
N-TiO ₂ 10%	394,541	3,151

Seperti terlihat pada tabel 5.7. adanya penambahan dopan N mampu meningkatkan serapan di daerah sinar tampak. Semakin besar persen mol N yang didopan, semakin kecil penurunan *band gap* yang dihasilkan. *Band gap* terkecil terdapat pada komposisi persen mol Ni 2,5 % yang bernilai 3,093 dan mengalami kenaikan seiring dengan naiknya konsentrasi dopan N yang ditambahkan. Penurunan *band gap* material N-TiO₂ disebabkan karena naiknya pita valensi TiO₂ sehingga lebih dekat dengan pita konduksi TiO₂ akibat orbital *2p* nitrogen yang memiliki energi hampir sama dengan orbital *2p* oksigen. Sesuai dengan penelitian Yen, dkk., (2011) keberadaan orbital *2p* nitrogen yang membentuk level energi baru, mampu meningkatkan migrasi pembawa fotoeksitasi. Selain itu level energi baru ini tidak akan berfungsi sebagai pusat rekombinasi sehingga efisiensi fotokatalitik meningkat.

Material Ni-N-TiO₂ dengan rasio persen mol Ni:N=2,5%:2,5%; 2,5%:5%; 2,5%:10% memiliki *band gap* 3,087; 3,089; 3,141; eV sedangkan material Ni-N-TiO₂ dengan rasio mol N:Ni=2,5%:2,5%; 2,5%:5%; 2,5%:10% memiliki *band gap* 3,087; 3,111; 3,149 eV. Nilai *band gap* tersebut juga mendekati nilai *band gap* TiO₂ anatase yaitu 3,20 eV (Sikong, dkk., 2008). Penurunan *band gap* TiO₂ semakin kecil ketika komposisi persen mol Ni maupun N yang ditambahkan semakin besar. *Band gap* terkecil diperoleh dari komposisi persen mol Ni:N=2,5%:55. Adanya penambahan dopan Ni dan N menyebabkan

terjadinya pergeseran *band gap* TiO_2 murni yang mengalami penurunan, seperti terlihat pada tabel 5.8.

Tabel 5.8. Nilai λ dan *band gap* Ni-N- TiO_2 hasil sintesis

Komposisi Ni-N- TiO_2		λ (nm)	<i>Band gap</i> (eV)
Ni	N		
2,5 %	2,5%	402,436	3,089
2,5 %	5 %	402,697	3,087
2,5 %	10%	395,774	3,141
5 %	2,5%	399,590	3,111
10 %	2,5%	394,768	3,149

Katalis Ni-N- TiO_2 dapat bekerja pada sinar tampak jika *band gap* yang dihasilkan di bawah dari *band gap* Ni-N- TiO_2 murni (3,2 eV), supaya panjang gelombang yang dihasilkan dapat masuk ke dalam *range* sinar tampak, yaitu 400–750 nm. Tabel 5.8 menunjukkan bahwa dopan Ni maupun N dapat menurunkan *band gap* TiO_2 . Hal ini sesuai dengan yang diharapkan bahwa penambahan Ni dan N mampu menurunkan *band gap* TiO_2 , sehingga material Ni-N- TiO_2 hasil sintesis dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis. Afrozi (2010) mensintesis Ni-N- TiO_2 untuk hidrogenasi. Pengaruh dopan Ni dan N dapat memperbaiki kinerja TiO_2 dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air pada sinar tampak. Semakin meningkatnya konsentrasi N yang ditambahkan dengan Ni yang tetap terjadi kenaikan *band gap*, kecuali pada konsentrasi 2,5 %. Semakin meningkatnya konsentrasi Ni yang ditambahkan, semakin besar *band gap* yang dihasilkan.

K. Hasil Analisis Gugus Fungsi dengan FTIR

Sebagaimana diketahui, spektrofotometer FTIR adalah alat untuk mengenal struktur molekul, khususnya gugus fungsional. Pengukuran dengan FTIR bertujuan untuk mengidentifikasi indikasi terbentuknya

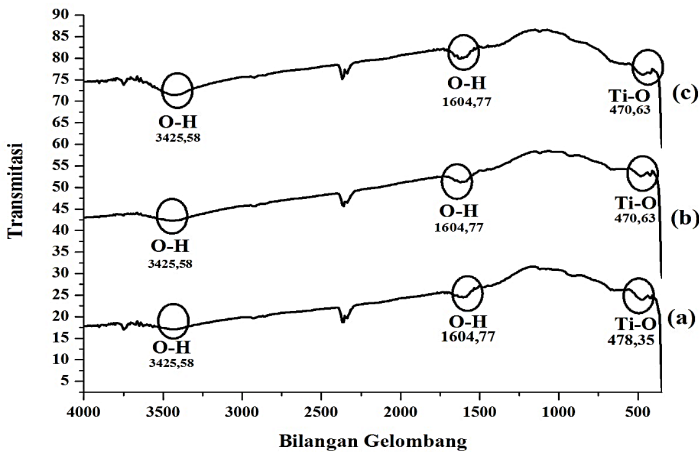
ikatan antara Ti dengan Ni maupun N hasil sintesis yang telah dilakukan. Hasil karakterisasi material Ni-TiO₂, N-TiO₂ dan Ni-N-TiO₂ disajikan pada gambar 5.13. Gugus fungsional TiO₂ terdapat pada daerah 540 cm⁻¹ dan 690 cm⁻¹. Serapan utama yang muncul pada spektra FTIR pada daerah 500–900 yang merupakan serapan khusus pada material TiO₂. Pita serapan pada daerah 3448 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur dari O-H milik Ti-OH, sedangkan serapan pada daerah 1635 cm⁻¹ merupakan vibrasi tekuk O-H milik H₂O yang terserap pada permukaan material fotokatalis (Kisch, 2000).

Spektra FTIR pada gambar 5.13a menunjukkan bahwa material Ni-TiO₂ memberikan daerah serapan yang berbeda pada spektra inframerah, tetapi tidak menunjukkan adanya serapan baru. Serapan vibrasi ulur Ti-O yang terdoping Ni pada TiO₂ adalah 500 cm⁻¹, mengalami pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil. Pergeseran ini diperkirakan terjadi karena terbentuknya ikatan Ti-O-Ni. Ikatan Ti-O-Ni memiliki vibrasi yang lebih rendah dibandingkan dengan vibrasi milik Ti-O-Ti. Perbedaan ini terjadi disebabkan karena jari-jari ionik Ni dan Ti berbeda. Ikatan Ni-Ti pada spektra ini tidak muncul karena ikatan tersebut berada pada bilangan gelombang di bawah 400 sehingga tidak terdeteksi FTIR.

Spektra FTIR pada gambar 5.13b material N-TiO₂ terlihat serapan utama pada daerah 540–900 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi ulur Ti-O. Pita serapan pada daerah 3448 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur O-H milik ikatan Ti-OH, dan serapan pada daerah 1635 cm⁻¹ merupakan vibrasi tekuk O-H milik H₂O yang terserap pada permukaan material fotokatalis. Pada material N-TiO₂, vibrasi ikatan Ti-O mengalami pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil. Hal ini dimungkinkan terjadi karena terbentuknya ikatan O-Ti-N pada material N-TiO₂. Puncak serapan pada daerah panjang gelombang 400-600 cm⁻¹ merupakan puncak serapan untuk ikatan Ti-O-Ti dan daerah puncak serapan ikatan Ti-N. Indikasi adanya N-O terlihat puncak serapan pada

daerah panjang gelombang 1200–1550 cm^{-1} (Kisch, 2000). Spektrum FTIR untuk N-TiO₂ hasil sintesis penelitian ini muncul puncak pada serapan 470,63 yang merupakan puncak untuk Ti-N. Adanya puncak pada 1.442,75 dan 1.473,62 mengindikasikan adanya komponen N-O.

Spektra material Ni-N-TiO₂ disajikan pada gambar 5.13c. Berdasarkan gambar tersebut, terlihat adanya serapan utama pada daerah 500–900 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur Ti-O pada TiO₂. Pita serapan pada daerah 3448 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur O-H milik ikatan Ti-OH, dan serapan pada daerah 1635 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk O-H milik H₂O yang terserap pada permukaan material fotokatalis. Spektrum 407,63 dan 1.473,62 merupakan spektrum dari Ti-N dan N-O. Seperti pada material Ni-TiO₂ dan N-TiO₂, efek penambahan Ni dan N menyebabkan terjadinya pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil. Hal ini terjadi karena terbentuknya ikatan Ti-O-Ni dan O-Ti-N. Pergeseran serapan TiO₂ menyebabkan terjadinya cacat kristal atau deformasi pada struktur kristal TiO₂, sehingga intensitas anatase juga menurun (Yen, dkk., 2011).



Gambar 5.13. Hasil karakterisasi FTIR: (a) Ni-TiO₂; (b) N-TiO₂ dan (c) Ni-N-TiO₂

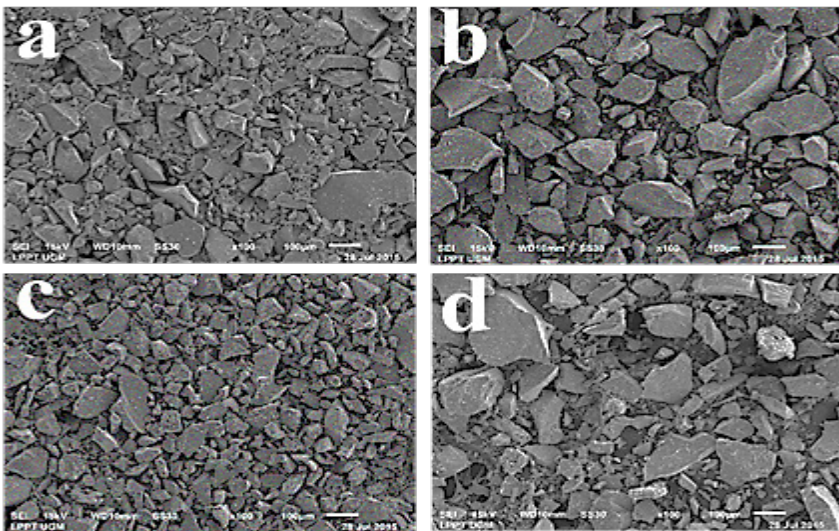
L. Hasil Karakterisasi Menggunakan SEM-EDX

Material TiO₂, Ni-TiO₂, N-TiO₂, Ni-N-TiO₂ hasil sintesis yang telah dikalsinasi, kemudian dikarakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy* (SEM-EDX) (6510 LA), yang dioperasikan pada tegangan 10kV. Analisis SEM-EDX ini digunakan untuk mengetahui tekstur, morfologi, komposisi, dan informasi kristalografi permukaan partikel. Hasil pencitraan material TiO₂, Ni-TiO₂, N-TiO₂ dan Ni-N-TiO₂ disajikan pada gambar 5.14. Dengan perbesaran 100x TiO₂ memiliki morfologi dan bentuk yang berbeda-beda, hal ini dikarenakan ada penambahan Ni maupun N pada saat sintesis. Ni-TiO₂ menghasilkan morfologi permukaan yang lebih besar dibandingkan TiO₂ murni, permukaan berpori, morfologi permukaan yang kasar membentuk bongkahan batu. Sesuai dengan penelitian Rilda (2010) yang mendoping TiO₂ dengan Ni memperlihatkan topografi permukaan kasar membentuk bongkahan batu karang. Hasil SEM Choi, dkk., (2010) menunjukkan partikel sangat besar dan permukaan yang kasar. Selain itu, ukuran partikel menjadi lebih besar ketika dikalsinasi menggunakan suhu yang lebih tinggi. Hasil EDX dalam penelitian ini terlihat bahwa Ni; NiO dan TiO₂ memiliki massa 1,73; 2,21 dan 85,87.

N-TiO₂ memiliki struktur yang lebih kecil dibanding TiO₂ murni, dan susunan yang teratur. Hasil EDX terlihat adanya TiO₂ dengan persen massa 86,75. Unsur N tidak dapat diketahui seberapa besarnya, hal ini dimungkinkan karena terlalu kecil persen mol N yang ditambahkan. Jinlong (2010) melaporkan bahwa penambahan dopan N ke dalam sistem fotokatalis TiO₂ menjadi komposit N-TiO₂ memiliki kendala sulitnya menghasilkan katalis dengan konsentrasi N yang tinggi.

Ni-N-TiO₂ menghasilkan morfologi permukaan yang lebih besar dibandingkan TiO₂ murni dan Ni-TiO₂, permukaan berpori, morfologi permukaan yang kasar membentuk bongkahan batu yang tidak teratur. Hasil EDX terlihat menunjukkan adanya persen massa Ti 51,66; persen

massa TiO_2 56,19; persen massa Ni yang terdopan sebesar 2,89; dan persen massa NiO 3,68. Pada material ini persen massa N yang terdopan sangat kecil sehingga tidak terdeteksi. Hasil penelitian Afrozi (2010) Ni-N-TiO_2 ukuran butir relatif kecil dengan sebaran yang merata dan tampak permukaan katalis lebih gelap. Ni(5\%)-TiO_2 persentase Ni terdopan 0,94% dan N sebesar 7,3%, sedangkan Ni(5\%)-TiO_2 sebesar 2,43% dan N sebesar 4,28.



Gambar 5.14. Hasil karakterisasi SEM: (a) TiO_2 , (b) Ni-TiO_2 , (c) N-TiO_2 dan (d) Ni-N-TiO_2

M. Uji Aktivitas Degradasi Fotokatalitik Metilen Biru

Uji aktivitas fotokatalitik dilakukan untuk mengetahui keberhasilan Ni-N-TiO_2 menggunakan metode sol gel dengan variasi persen mol Ni dan N. Pengujian degradasi warna dilakukan di dalam reaktor yang dilengkapi dengan lampu xenon 6.000K dengan jarak 20 cm dari sampel yang di dalamnya dilengkapi *magnetic stirrer*. Penurunan absorbansi dilihat menggunakan alat spektrofotometer UV-Vis tiap

15 menit selama 1 jam. Data hasil uji aktivitas degradasi metilen biru disajikan pada tabel 5.9 berikut.

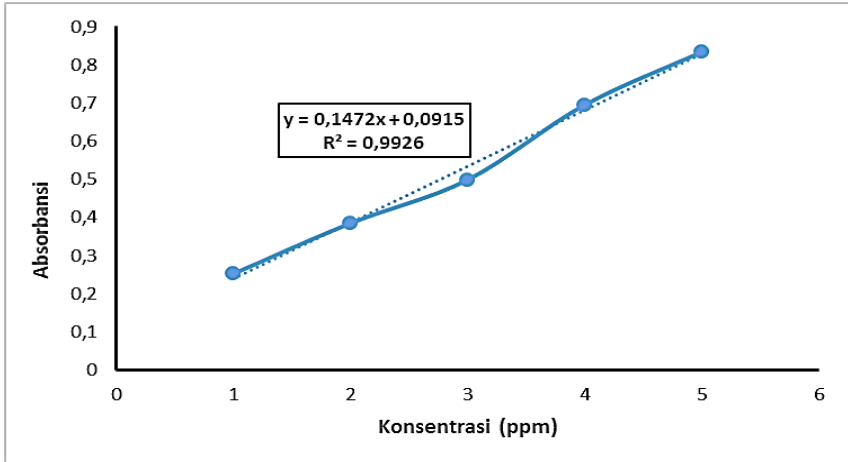
Tabel 5.9. Hasil uji aktivitas degradasi MB (absorbansi) oleh material Ni-N-TiO₂

No.	Waktu Penyinaran (menit)	Ni-N-TiO ₂	Ni-N-TiO ₂	Ni-N-TiO ₂	Ni-N-TiO ₂	Ni-N-TiO ₂
		Ni:N 2,5%:2,5%	N:Ni 2,5%:5%	N:Ni 2,5%:10%	N:Ni 5%:2,5%	N:Ni 10%:2,5%
1	0	0,7816	0,7797	0,7812	0,7804	0,7813
2	15	0,4233	0,5728	0,5981	0,3657	0,4203
3	30	0,4119	0,5669	0,5823	0,3473	0,4127
4	45	0,4091	0,5431	0,5631	0,3145	0,3968
5	60	0,3154	0,4522	0,5122	0,2761	0,3427

Daya serap terhadap MB ditentukan dengan tujuan untuk mengetahui kemampuan adsorpsi dari adsorben yang dihasilkan terhadap larutan berwarna. Penentuan ini juga dapat digunakan untuk mengetahui luas permukaan yang dimiliki Ni-N-TiO₂. Daya serap yang semakin besar menunjukkan bahwa luas permukaannya juga semakin besar. Uji aktivitas ini dilakukan menggunakan sinar xenon 6.000K dengan jarak 20 cm dari sampel yang merupakan sinar yang memiliki panjang gelombang mendekati panjang gelombang sinar matahari (sinar tampak) karena TiO₂ yang didoping akan menurunkan *band gap* dan akan menggeser aktivitas panjang gelombang. Sesuai dengan penelitian Alfina (2015) yang menyatakan bahwa penyinaran menggunakan sinar matahari pada sistem fotokatalis dan larutan MB menghasilkan penurunan konsentrasi lebih tinggi dibandingkan dengan perlakuan dengan sinar UV maupun dalam kondisi gelap.

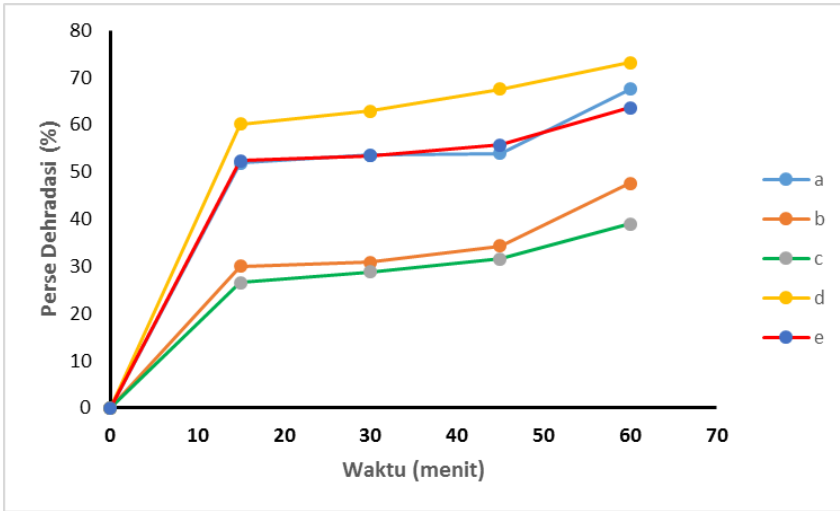
Uji aktivitas dilakukan dengan cara mencampurkan material ke dalam MB 5 ppm, kemudian diaduk menggunakan *stirrer* sambil disinari lampu xenon, selanjutnya diukur absorbansinya menggunakan

spektrofotometer UV-Vis. Pengamatan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada bilangan gelombang 700–500 nm, menunjukkan bahwa bilangan gelombang maksimum MB adalah 663 nm. Kurva kalibrasi MB disajikan pada gambar 5.15.



Gambar 5.15. Kurva hubungan antara konsentrasi dengan absorbansi MB

Berdasarkan gambar 5.15 didapati garis lurus hasil kalibrasi MB yang memenuhi persamaan $y = 0,1472x + 0,0915$ dengan $R^2 = 0,9926$. Persamaan ini yang akan digunakan untuk menentukan konsentrasi MB yang terdegradasi. Pengamatan dilakukan terhadap MB ketika dilakukan penyinaran. Semakin lama waktu penyinaran, warna biru dari MB semakin berkurang. Masing-masing sampel tersebut kemudian disentrifuge dengan kecepatan 390 rpm selama 7 menit dengan tujuan untuk memisahkan larutan dengan padatan. Selanjutnya diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil pengukuran masing-masing sampel fotokatalis disajikan pada gambar 5.16.



Gambar 5.16. Hubungan katalis Ni-N-TiO₂ dengan komposisi persen mol Ni:N = (a) 2,5%:2,5%, (b) 2,5%:5%, (c) 2,5%:10%, (d) 5%:2,5%, (e) 10%:2,5% terhadap persentase degradasi MB

Berdasarkan gambar 5.16. terlihat bahwa degradasi meningkat seiring dengan peningkatan waktu penyinaran yang digunakan. Sesuai dengan penelitian Syukur (2002) yang melakukan riset pengolahan limbah Cr(IV) dan fenol dengan fotokatalis serbuk TiO₂ dan CuO/TiO₂ terlihat bahwa peningkatan waktu reaksi menyebabkan bertambahnya jumlah Cr(IV) yang tereduksi dan tidak lagi mengalami peningkatan lagi setelah waktu reaksi lebih dari 5 jam. Permatasari (2015) juga melakukan studi degradasi metil oranye menggunakan fotokatalis TiO₂-N. Waktu iradiasi berbanding lurus dengan degradasi metil oranye. Pada kondisi sinar matahari dengan iradiasi 30–180 menit terjadi peningkatan degradasi metil oranye. Sedangkan pada menit 180–240 cenderung konstan.

Lama waktu penyinaran yang digunakan dalam proses degradasi menggambarkan lama interaksi antara fotokatalis dengan cahaya dan kontak antara MB dengan radikal OH[•]. Semakin lama waktu penyinaran, maka semakin banyak energi foton yang diserap oleh fotokatalis, sehingga radikal OH[•] yang terbentuk pada permukaan fotokatalis semakin banyak. Selain itu, semakin lama waktu penyinaran berarti

waktu kontak antara larutan metilen biru dengan fotokatalis semakin lama. Peningkatan degradasi ini disebabkan adanya energi foton dari sinar lampu xenon yang menyebabkan eksitasi elektron sehingga membentuk pasangan *hole* dan elektron. Elektron bereaksi dengan molekul O_2 pada permukaan TiO_2 untuk membentuk anion yang akan bereaksi dengan molekul H_2O untuk menghasilkan ion OH^- . Ion OH^- akan bereaksi dengan *hole* membentuk OH yang akan mendegradasi metilen biru.

N. Simpulan

Pemberian dopan tunggal Ni dan N dapat menurunkan *band gap* TiO_2 murni. Semakin meningkatnya persen mol Ni dan N yang ditambahkan (2,5%; 5%; 10%) pada saat sintesis, semakin kecil penurunan *band gap* yang dihasilkan. *Band gap* optimum pada penambahan dopan Ni dan N sebesar 2,5% dengan nilai *band gap* Ni- TiO_2 sebesar 3,080 eV dan Ni- TiO_2 sebesar 3,093 eV.

Pemberian dopan ganda Ni dan N dapat menurunkan *band gap* TiO_2 murni. Dengan komposisi Ni tetap (2,5%) dan komposisi N divariasi 2,5%; 5%; 10% terjadi kenaikan *band gap* seiring meningkatnya penambahan dopan N sedangkan dengan komposisi N tetap (2,5%) dan komposisi Ni divariasi 2,5%; 5%; 10% terjadi kenaikan *band gap* seiring meningkatnya penambahan dopan Ni. *Band gap* optimum pada komposisi penambahan dopan Ni:N = 2,5%:5% dengan nilai *band gap* Ni-N- TiO_2 sebesar 3,087 eV.

Uji aktivitas fotokatalis Ni-N- TiO_2 untuk degradasi metilen biru semakin meningkat seiring peningkatan waktu penyinaran dengan waktu efektif 60 menit. Persentase degradasi optimum pada penambahan katalis Ni-N- TiO_2 dengan komposisi Ni:N=2,5%:5% sebesar 73,203%.

Daftar Pustaka

- Ahmed S., M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown and M. A. Hashib. (2010). Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review, *Water Air Soil Pollutan.*
- Anshari, S.A., Khan, M.M., Ansari, M.O., and Cho, M.H. (2016). Nitrogen-doped Titanium Dioxide (N-doped TiO₂) for Visible Light Photocatalysis. *New J. Chem.*, 40, 3000-3009.
- Barbero, N., and Vione., D. (2016). Why Dyes Should not be Used to Test the Photocatalytic Activity of Semiconductor Oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 2130-2131.
- Cheng. (2012). Enhanced Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO₂ Anatase Nano-Particle under Simulated Sunlight Irradiation, *Energi Procedia*, 16, 598-605.
- Choi, J., Hyunwoong Park and michael R. (2010). Effects of single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO₂. *J. Phys. Chem.* 114, 783-792.
- Dolat. (2014). Preparation, Characterization and Charge Transfer Studies of Nickel-Modified and Nickel, Nitrogen co-modified Rutil Titanium Dioxide for Photocatalytic Application. *Chemical Engineering Journal*, 239, 149-157.
- Effendi, M. (2012). Analisis Sifat Optik Lapisan Tipis TiO₂ Doping Nitrogen yang Disiapkan dengan Metode Spin Coating. *Prosiding Pertemuan Ilmiah*. ISSN: 0853-0823.
- Fujishima, A., Kazuhito, H., and Hiroshi, I., (2005). TiO₂ Photocatalysis A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 12.

- Ghamsari, S. (2013). Room Temperature Synthesis of Highly Crystalline TiO₂ Nanoparticles. *Journal Materials Letters*, 92, 287-290.
- Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V.M., and Thirumarimurugan, M. (2015). Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review. *Indian J. Mater. Sci.*, 3, 1-16.
- Gurkan, Y.Y., Turken, N., and Cinar, Z. (2012). Photocatalytic Degradation of Cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and Sunlight Irradiation : Prediction of the Reaction Paths Via Conceptual DFT, *Chem. Eng. J.* 184. 113-124.
- Hakim, A. (2013). Sintesis dan Karakterisasi Fe- TiO₂, N- TiO₂ dan Fe-N- TiO₂. *Skripsi: Universitas Gajah Mada, Yogyakarta*.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., and Herrmann, J-M. (2001). Photocatalytic Degradation Pathway of Metylene Blue in Water. *App. Catal. B: Enviromental*, 31, 145-157.
- Hu, Che-Cian and Hsisheng T.. (2010). Structural Feature of p-type Semiconducting NiO as a co-Catalyst for Photocatalytic Water Splitting. *Journal of Catalysis*, 272.
- Huang, K., Xiong, L.C. and Liao, M. (2012). Research Article Preparation and Characterization of Visible-Light-Activated Fe-N Co-doped TiO₂ and Its Photocatalytic Inactivation Effect on Leukimia Tumors. *Int. J. Photoenergy*, 2012, Article ID 631435.
- Humayun, H., Raziq, F., Khan, A., Luo, W. (2018). Modification Strategies of TiO₂ for Potential Applications in Photocatalysis: Critical Review, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(2), 86-102.
- Ibram. (2011). Preparation and Characterization of Ni-Doped TiO₂ Material for Photocurrent and Photocatalytic Aplications. *Research Article Volume, 2012*.

- Ismail, A.A., and Bahnemann, D.W. (2014). Photochemical Splitting of Water for Hydrogen Production by Photocatalysis. *A Review: Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 85-101.
- Jafari, S., Investigation of Adsorption of Dyes Onto Modified Titanium Dioxide. (2016). *Thesis PhD*, Mikkeli University Consortium, Mikkeli, Finland.
- Jiang, C., Lee, K.Y., Parlett, C.M.A., Bayazit, M.K., Lau, C.C., Ruan, Q., Moniz, S.J.A., Lee, A.F., and Tang, J. (2015). Size-controlled TiO₂ Nanoparticles on Porous Hosts for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *App. Catal. A: General*, 1-3.
- Joshi, K.M., Patil, B.N. and Shrivastava V.S. (2011). Preparation, Characterization and Applications of Nanostructure Photocatalysts, *Arch. App. Sci. Res.*, 3(2), 596-605.
- Khan, H., and Swati, I.K. (2016). Fe³⁺-doped Anatase TiO₂ with d-d Transition, Oxygen Vacancies and Ti³⁺ Centres: Synthesis, Characterization, UV/vis Photocatalytic and Mechanistic Studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2-23.
- Kibasomba, P.M., Dhlamini, S., Maaza, M., Liu, C.P., Rashad M.M., Rayan, D.A., Mwakikunga, B.W. (2018). Strain and Grain Size of TiO₂ Nanoparticles from TEM, Raman Spectroscopy and XRD: The Revisiting of Williamson-Hall plot Method. *Results in Physics*, 9, 628-635.
- Lestari, M.W.. (2013). Sintesis dan Karakterisasi Nanokatalis CuO/TiO₂ yang Diaplikasikan pada Proses Degradasi Limbah Fenol. *Indo. J. Chem*, 2.
- Li. (2011). Preparation of N, Fe co-doped TiO₂ with Visible Light Response. *Powder Technol.*, 207, 165-169.

- Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates, J.T., (1995), Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Rules, *Chem. Rev.*, 95, 735-758.
- Motahari, F., Mozdianfard, and Faezah. (2014). NiO Nanostructural: Synthesis, Characterization and Photocatalyst Application in Die Pollution Waswater Treatment. *Article RSC Advances*.
- Pawar, M., Sendogdular, S.T., and Gouma, P. (2018). Review Article: A Brief Overview of TiO_2 Photocatalyst for Organis Dye Remediation: Case Study of Reaction Mechanisms Involved in Ce- TiO_2 Photocatalysts System. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 13.
- Radecka M., Rekas M, Trenczek-Zajac A, and Zakrzewsk K. (2008). Importance of the band gap energi and flat band potential for application of modified TiO_2 photoanodes in water photolysis. *J. Power Sources.*, 181, 46-55.
- Rahman, T. (2014). Sintesis Titanium Dioksida Nanopartikel. *Jurnal Integrasi Proses*. 5(1), 15-29.
- Sayilkan, F., Asilturk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpac, E., and Sayilkan, H. (2007). Preparation of re-usable photocatalytic filter For degradation of malachite green dye under UV and Vis-irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 12, 3.
- Slamet. (2012). Photocatalytic Reforming of Glysero-Water Over Nitrogen and Nickel-Doped Titanium Dioxide Nanoparticles. *Journal of Engineering & Technology* . IJET, 12, 06.
- Sun, X., Dong J., and Zhang, Y. (2010). Preparation of Nanocrystallin TiO_2 Photocatalyst of Ce/N-Codoped TiO_2 Particles for Production of H_2 by Photocatalytic Spitting Water, Under Visible Light. *Catal. Lett.*, 43, 87-90.

- Takashi, H., Sunagawa Y. S Myagmarjav, K Yamamoto, N Sato, and Muramatsu. (2003). Reductive Deposition of Ni-Zn Nanopartikel selectively on TiO₂ Fine Particles in the Liquid Phase. *Materials Transactions*, 44, 11.
- Yen, Wang, and Chang. (2011). Characterization and Photocatalytic Activity of Fe and N-co-Deposited TiO₂ and First Principles Study for Electronic Structure. *J. Solid State Chem.* 184, 2053-2060
- Yin, W.J., Chen, S., Yang, J.H., Gong, X.G., Yan, Y., and Wei, S.H. (2010). Effective Band Gap narrowing of Anatase TiO₂ by Strain Along a Soft Crystal Direction. *Applied Physics Letter*, 96.
- Zaleska, A. (2008), *Doped-TiO₂: A Review*, Recent Patents on Engineering, Bentham Science Publishers Ltd, 2, 157-164
- Zsolt, P. (2011). Synthesis, Morpho-structural Characterization and Environmental Application of Titania Photocatalysts Obtained by Rapid Crystallization. Ph.D *Dissertation*. University of Szeged, Babes-Bolyai University. Szaged, Hungary, Cluj-Napoca, Romania.

Karbon Aktif Berbasis Eceng Gondok

**Widi Astuti¹, Triastuti Sulistyaningsih²,
Ririn Hanifah¹, Iffat Ganjar Fadhila¹,
Ahmad Rosadi¹**

**¹Program Studi Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia FT,
Universitas Negeri Semarang**

**²Program Studi Kimia, Jurusan Kimia FMIPA,
Universitas Negeri Semarang**

email: widi_astuti@mail.unnes.ac.id

Abstrak

Limbah zat warna sintetis yang dihasilkan dari industri batik, tekstil, tinta, dan cat memberikan dampak negatif bagi lingkungan perairan karena bersifat toksik, mutagenik, karsinogenik, dan sulit terdegradasi. Adsorpsi menggunakan karbon aktif berbasis limbah biomassa merupakan metode yang efektif dalam pengolahan limbah cair mengandung zat warna. Salah satu limbah biomassa yang dapat digunakan sebagai prekursor dalam sintesis karbon aktif adalah eceng gondok karena kandungan lignoselulosanya yang tinggi. Untuk menurunkan penggunaan energi dan memperbaiki karakteristik karbon aktif, proses aktivasi kimia dilakukan dengan bantuan gelombang mikro. Hasil penelitian menunjukkan bahwa aktivasi dengan NaOH menggunakan pemanasan gelombang mikro menghasilkan karbon aktif dengan ukuran pori yang lebih besar dan seragam (12,4-16,2 μm) daripada penggunaan pemanasan konvensional menggunakan *tubular furnace* yang pada umumnya digunakan pada sintesis karbon aktif (4,95-14 μm). Sementara, karbon tanpa aktivasi mempunyai ukuran pori 3,4-5,3 μm . Uji adsorpsi terhadap zat warna *brilliant blue* menunjukkan 92,3% zat warna dapat teradsorpsi pada pH 2. Dalam hal ini, kesetimbangan dicapai setelah 150 menit. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa model *isotherm* Langmuir lebih sesuai daripada model *isotherm* Freundlich dengan nilai kapasitas adsorpsi 140,55 mg/g.

Kata Kunci: *brilliant blue*, eceng gondok, *isotherm*, karbon aktif.

A. Pendahuluan

Sektor industri di Indonesia mengalami perkembangan pesat dalam sepuluh tahun terakhir. Bahkan, World Bank menempatkan industri manufaktur Indonesia pada peringkat kelima negara-negara G-20. Secara langsung, hal ini mengakibatkan semakin parahnya tingkat pencemaran lingkungan, terutama jika limbah industri tidak dikelola secara baik. Limbah industri merupakan bahan buangan dari suatu kegiatan atau proses produksi yang mengandung bahan berbahaya atau beracun, yang dapat membahayakan lingkungan. Salah satu limbah industri yang perlu mendapat perhatian adalah limbah cair yang pada umumnya banyak dihasilkan oleh pabrik yang menggunakan air dalam sistem prosesnya atau menggunakan bahan baku yang mengandung air. Limbah cair yang tidak diolah dengan baik dapat menimbulkan dampak besar bagi pencemaran lingkungan dan menjadi sumber penyakit. Salah satu industri yang menghasilkan limbah cair dengan kontaminan zat warna berbahaya adalah industri tinta, cat, tekstil, dan batik. Kontaminan dalam limbah ini pada umumnya berasal dari proses pewarnaan yang menggunakan berbagai pewarna sintesis seperti *brilliant blue*, naphthol, methyl violet, remasol, dan indigosol. Pewarna sintesis ini tergolong tidak ramah lingkungan karena tidak dapat terdegradasi oleh bakteri tanah. Selain itu, bahan kimia yang toksik, mutagenik, dan karsinogenik ini sangat membahayakan kesehatan manusia (Astuti, dkk., 2019).

Berbagai metode untuk menurunkan kadar zat warna dalam limbah cair telah dikembangkan, di antaranya adalah koagulasi, flokulasi, ultrafiltrasi, serta *electrochemical advanced oxidation* (Camargo, dkk., 2019; Khumalo, dkk., 2019; Nidheesh, dkk., 2018). Meskipun demikian, metode tersebut memiliki kelemahan, yaitu prosesnya yang rumit dan mahal (Astuti, dkk., 2019). Dewasa ini, adsorpsi menggunakan karbon aktif dianggap cukup efektif karena prosesnya sederhana, murah,

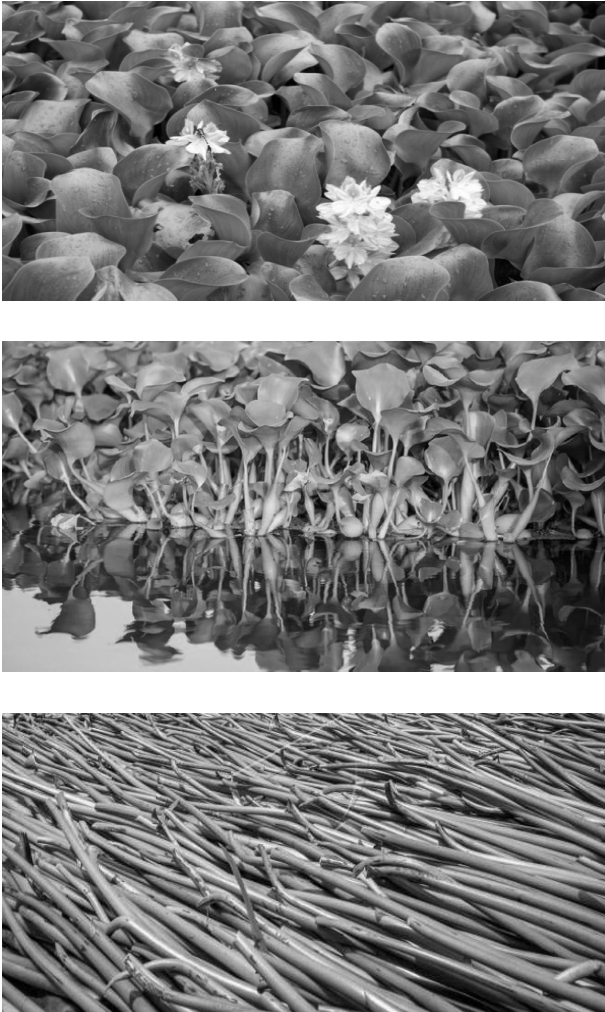
mudah dioperasikan, dan dapat digunakan pada konsentrasi rendah (Erto, dkk., 2018; Sabarish dan Unnikrishnan, 2018). Meskipun demikian, aplikasi pada industri kecil dan menengah sering kali terkendala oleh harga karbon aktif yang relatif mahal. Untuk mengatasi hal ini, penggunaan limbah biomassa seperti eceng gondok merupakan alternatif menjanjikan.

Secara umum, sintesis karbon aktif meliputi proses pirolisis dan aktivasi yang dapat berupa aktivasi fisika menggunakan *steam* atau CO_2 , maupun aktivasi kimia menggunakan activator, seperti H_2SO_4 , CaCl_2 , NaCl , KCl , dan NaOH (Aljeboree, dkk., 2017). Aktivasi kimia pada umumnya lebih disukai karena lebih simpel, membutuhkan waktu aktivasi lebih singkat, suhu lebih rendah, menghasilkan *yield* lebih tinggi, dan pengembangan struktur pori yang lebih baik. Dalam hal ini, penggunaan NaOH dapat menghasilkan karbon aktif dengan luas permukaan yang lebih besar. Teknik pemanasan pada proses aktivasi diduga sangat berpengaruh terhadap karakteristik karbon aktif yang dihasilkan (Astuti, dkk., 2019; Ahmed, dkk., 2015). Pada pemanasan konvensional yang pada umumnya digunakan pada sintesis karbon aktif, transfer panas dari permukaan ke dalam bahan terjadi secara konduksi, konveksi, dan radiasi (Baytar, dkk., 2018). Hal ini menyebabkan terjadinya gradien suhu antara permukaan dan bagian dalam bahan (Ahmed, dkk., 2015). Akibatnya, proses pemanasan berjalan lambat, memerlukan energi yang besar, serta pori yang dihasilkan tidak seragam (Xiao, dkk., 2015). Penggunaan gelombang mikro untuk menggantikan pemanasan konvensional telah dilakukan oleh Astuti, dkk. (2019). Pemanasan dengan gelombang mikro memiliki beberapa keuntungan, yaitu pemanasan bersifat selektif, bahan menerima energi melalui rotasi dipole, dan konduksi ionik sehingga waktu pemanasan menjadi lebih singkat dan merata, serta energi yang dibutuhkan lebih rendah (Ahmed, 2015; Ao, dkk., 2018; Chase, 2017; Astuti, dkk., 2019). Hal ini dapat menghasilkan karbon aktif dengan struktur dan ukuran

pori yang lebih seragam (Thue, dkk., 2016). Meskipun demikian, tidak semua material mempunyai interaksi yang baik dengan gelombang mikro. Oleh karena itu, perbandingan struktur mikro dan karakteristik adsorpsi zat warna pada karbon aktif berbasis eceng gondok, di mana aktivasinya menggunakan pemanasan gelombang mikro dan konvensional akan dibahas lebih lanjut pada *chapter* ini.

B. Eceng Gondok

Eceng gondok (*Eichhornia crassipes*), sebagaimana tersaji pada gambar 6.1, merupakan salah satu jenis tumbuhan air mengapung. Selain dikenal dengan nama eceng gondok, di beberapa daerah di Indonesia, eceng gondok memiliki nama lain, seperti kelipuk (Palembang), ringgak (Lampung), ilung-ilung (Dayak), dan tumpe (Manado). Eceng gondok tumbuh di kolam-kolam dangkal, tanah basah dan rawa, aliran air yang lambat, danau, tempat penampungan air, serta sungai. Tumbuhan ini dapat beradaptasi dengan perubahan ekstrem dari ketinggian air, arus air, ketersediaan nutrisi, pH, suhu, serta racun-racun dalam air. Karena memiliki kecepatan tumbuh yang sangat tinggi dan memiliki daun yang lebar, maka eceng gondok dianggap sebagai gulma yang dapat merusak lingkungan perairan karena dapat meningkatkan evapotranspirasi dan menghalangi jumlah cahaya yang masuk ke perairan sehingga tingkat kelarutan oksigen dalam air menurun. Pertumbuhan eceng gondok yang cepat disebabkan oleh tingginya kandungan nutrisi, seperti nitrogen, fosfat, dan kalium di air. Eceng gondok mengandung 40–60% selulosa, 20–40% hemiselulosa, dan 15–30% lignin (Priya dan Selvan, 2014) sehingga dapat digunakan sebagai prekursor dalam sintesis karbon aktif.



Gambar 6.1. Eceng gondok

Sebelum digunakan sebagai prekursor dalam sintesis karbon aktif, eceng gondok dibersihkan dan dikeringkan di bawah sinar matahari selama 24 jam untuk proses dehidrasi. Pengeringan selanjutnya dilakukan dalam oven (Model UN55 Memmert, Germany) pada suhu 105°C selama 8 jam. Eceng gondok kering (gambar 6.2) selanjutnya dipotong-potong dan dihancurkan dengan blender hingga berbentuk serbuk dan dimasukkan ke dalam *electric furnace* (Model FB1310M-33

Thermolyne, Thermo Scientific, USA) pada suhu 500°C selama 30 menit untuk proses pirolisis (gambar 6.3). Proses ini dilakukan pada kondisi atmosfer udara terbatas dan dapat menghasilkan arang dengan *yield* sebesar 39,4%. Untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi arang eceng gondok, maka dapat dilakukan proses aktivasi kimia sehingga menghasilkan karbon aktif yang mempunyai luas permukaan lebih tinggi dan jumlah gugus fungsi lebih banyak di mana gugus fungsi inilah yang akan berperan sebagai situs aktif pada proses adsorpsi.



Gambar 6.2. Eceng gondok kering



Gambar 6.3. Electric furnace

C. Karbon Aktif

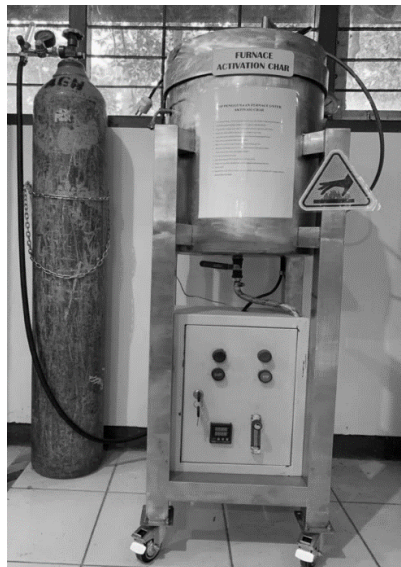
Karbon aktif merupakan suatu jenis karbon yang memiliki luas permukaan sangat besar dan dapat diperoleh dengan cara melakukan aktivasi terhadap arang. Secara umum, proses pembuatan karbon aktif terdiri atas tiga tahap, yaitu dehidrasi, pirolisis, dan aktivasi. Dehidrasi merupakan proses penghilangan air yang terkandung dalam prekursor atau bahan baku utama dalam sintesis karbon aktif. Tahap dehidrasi dapat dilakukan dengan cara menjemur bahan baku di bawah sinar matahari atau memanaskannya di dalam oven pada suhu 110–120°C hingga berat konstan. Pirolisis merupakan proses termokimia suatu bahan organik melalui proses pemanasan tanpa atau dengan sedikit oksigen atau reagen lainnya, sehingga terjadi peningkatan kandungan karbon dan penurunan jumlah heteroatom. Pirolisis ekstrim yang hanya meninggalkan karbon sebagai residu sering kali disebut sebagai karbonisasi. Pada karbonisasi fase padat, prekursor yang merupakan makromolekul, terurai seiring dengan meningkatnya suhu, disertai evolusi gas dan cairan dengan berat molekul rendah sebagai hasil dekomposisi pada proses pirolisis.

Karbon aktif yang baik harus mempunyai sejumlah mikropori sebagai tempat terjadinya proses adsorpsi serta makropori sebagai sarana transportasi molekul adsorbat dari larutan ke dalam interior padatan. Atas dasar inilah, beberapa penelitian telah dikembangkan untuk memperoleh distribusi ukuran pori yang optimum. Struktur mikropori sebenarnya dapat dikembangkan melalui proses aktivasi termal menggunakan *gasifying agents* CO₂ dan *steam*, yang pada umumnya dikenal sebagai aktivasi fisika. Namun, beberapa variabel

pada proses aktivasi tersebut, seperti suhu, tekanan, dan laju pemanasan ternyata tidak mempunyai pengaruh signifikan terhadap distribusi ukuran mikropori, yang artinya distribusi ukuran pori masih mempunyai kisaran yang cukup lebar dari mikropori, mesopore, hingga makropori. Alternatif yang dapat diambil untuk mengatasi masalah ini adalah aktivasi kimia dengan bantuan reagen kimia, seperti H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH, NaOH, K_2CO_3 diikuti dengan pemanasan, di mana pengembangan pori dapat dimodifikasi dan disesuaikan. Sebagaimana telah dikemukakan sebelumnya, aktivasi dengan NaOH dapat menghasilkan karbon aktif dengan luas permukaan dan ukuran pori yang lebih besar. Mengingat karbon aktif akan digunakan untuk menjerap zat warna yang berukuran besar, maka arang eceng gondok yang dihasilkan dari proses pirolisis harus diaktivasi dengan cara mencampur arang dengan larutan NaOH 5M dan diaduk selama 24 jam (dikenal sebagai proses impregnasi), kemudian disaring dan dikeringkan menggunakan oven (Model UN55 Memmert, Germany) pada suhu $110^\circ C$ hingga berat konstan. Arang terimpregnasi ini selanjutnya dipanaskan pada aplikator gelombang mikro (gambar 6.4) selama 8 menit dengan daya 600W disertai pengaliran gas N_2 dengan laju alir $200\text{ cm}^3/\text{menit}$. Sementara, pada proses konvensional, pemanasan dilakukan pada *tubular furnace* (gambar 6.5) pada suhu $500^\circ C$ selama 1 jam, dalam kondisi atmosfer nitrogen (laju alir gas nitrogen $200\text{ cm}^3/\text{menit}$). Karbon aktif selanjutnya didinginkan pada suhu ruang dan dicuci dengan HCl 0,1M serta aquades hingga pH netral dan dikeringkan dengan oven pada suhu $110^\circ C$ hingga berat konstan, lalu dihaluskan dan diayak dengan ayakan 500 mikron.



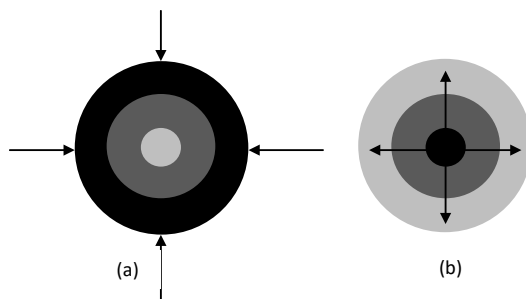
Gambar 6.4. Aplikator gelombang mikro



Gambar 6.5. Tubular furnace

D. Teknik Pemanasan pada Aktivasi Karbon Aktif

Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, teknik pemanasan pada proses aktivasi sangat penting karena dapat berpengaruh terhadap struktur karbon aktif yang dihasilkan. Bahan karbon dengan kandungan oksigen rendah dan karakter hidrofobik tinggi pada umumnya dapat diperoleh melalui perlakuan termal pada lingkungan atmosfer yang sesuai, yang pada umumnya melibatkan proses konveksi, konduksi dan radiasi pada unggun tetap (misalnya reaktor tabung), unggun bergerak (misalnya tungku putar), atau reaktor unggun terfluidisasi. Dalam hal ini, suhu, waktu reaksi, dan rasio impregnasi merupakan variabel penting yang dapat mempengaruhi tekstur dan karakter karbon aktif. Namun, karena sumber panas berada di luar *bed* karbon, dan panas ditransfer ke bagian interior *bed* melalui tiga mekanisme perpindahan panas tersebut, maka terjadi perbedaan atau distribusi suhu pada partikel karbon yang dipengaruhi oleh perbedaan bentuk, ukuran partikel dan *moisture content*, di mana pada bagian permukaan dan sudut *bed* lebih panas. Pemanasan yang tidak merata ini menyebabkan ukuran pori yang terbentuk sangat bervariasi. Untuk menghindari hal ini, pada umumnya laju pemanasan diperlambat. Namun, hal ini mengakibatkan tingginya konsumsi energi sehingga harga karbon aktif menjadi mahal. Pemanasan dengan gelombang mikro merupakan suatu alternatif yang menjanjikan untuk dapat mengatasi permasalahan tersebut.

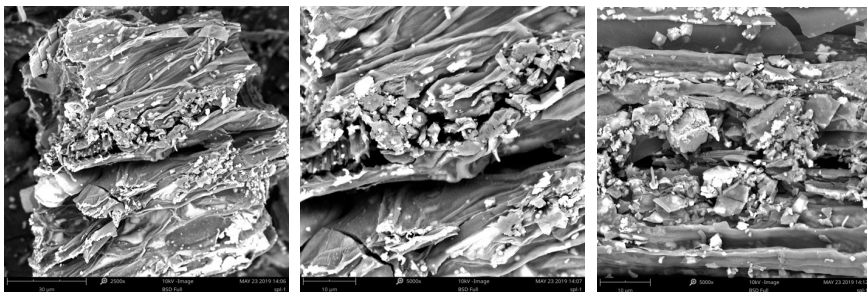


Gambar 6.6. Skema profil suhu dan perpindahan panas untuk (a) pemanasan konvensional dan (b) pemanasan gelombang mikro (warna hitam melambangkan suhu paling tinggi, abu-abu muda melambangkan suhu paling rendah) (sumber: Ao, dkk., 2018)

Pemanasan dengan gelombang mikro adalah suatu proses ketika energi elektromagnetik masuk ke dalam produk yang dipanaskan sebagai gelombang elektromagnetik dan diubah menjadi panas ketika di dalam produk (Astuti, dkk., 2019). Pemanasan dengan gelombang mikro berbeda dengan pemanasan konvensional dalam hal bahwa panas dapat secara langsung diarahkan ke material tanpa memanaskan udara di sekitarnya. Energi gelombang mikro dikirim secara langsung ke material melalui interaksi molekul dengan medan elektromagnetik. Akibatnya, pemanasan dengan gelombang mikro memerlukan waktu sepuluh kali lebih cepat dibanding pemanasan konvensional sehingga konsumsi energi berkurang. Perbedaan profil suhu dan mekanisme perpindahan panas pada pemanasan dengan gelombang mikro dan konvensional tersaji pada gambar 6.6.

E. Karakter Karbon Aktif Eceng Gondok

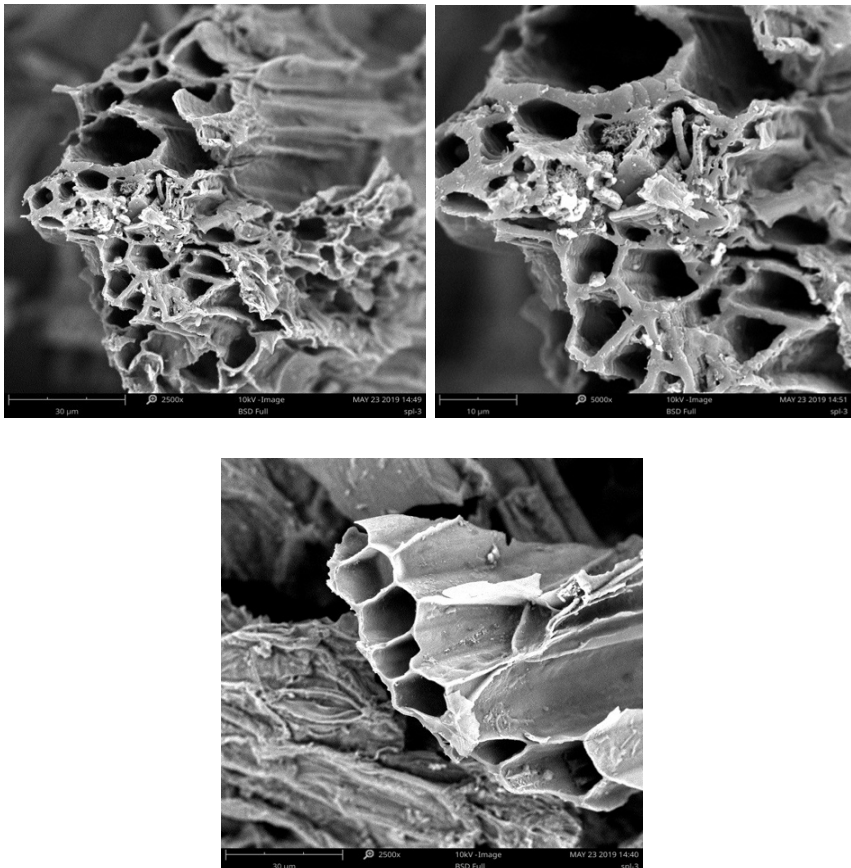
Proses aktivasi menggunakan NaOH memberikan perubahan signifikan terhadap struktur morfologi permukaan karbon aktif. Hasil analisis morfologi permukaan menggunakan SEM (*scanning electron microscope*) tersaji pada gambar 6.7, 6.8, dan 6.9.



Gambar 6.7. Morfologi permukaan arang eceng gondok

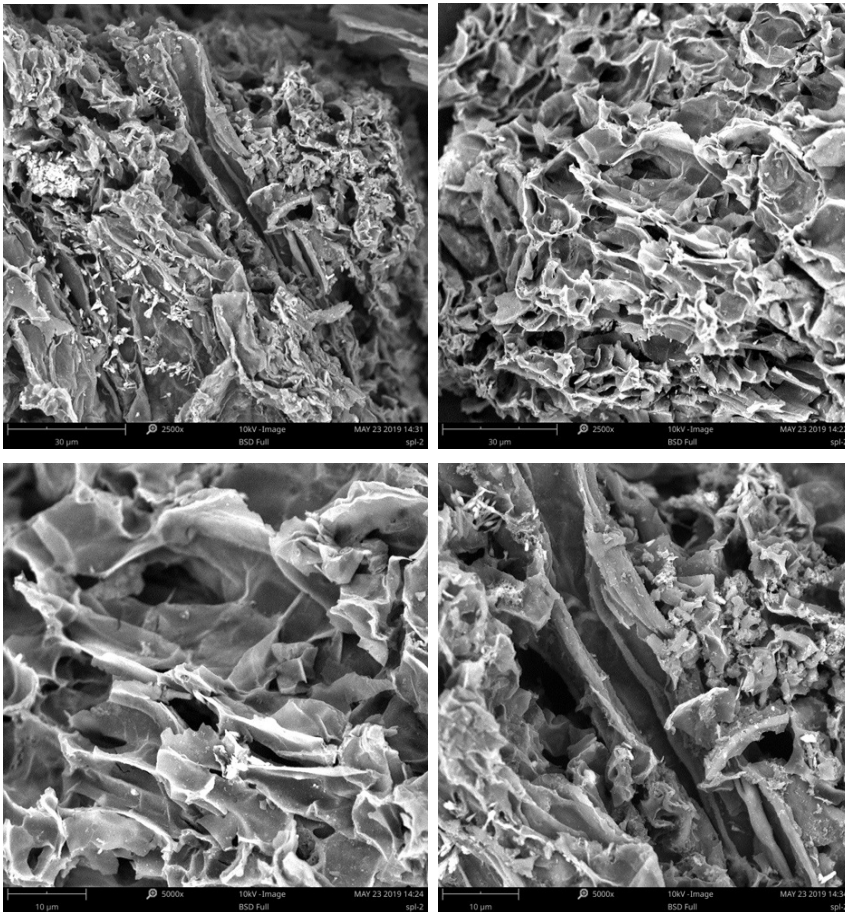
Pada gambar 6.7 terlihat bahwa karbon tanpa aktivasi (arang) memiliki pori dengan ukuran yang sangat kecil dengan ukuran pori terbanyak berada pada kisaran antara 3,4–5,33 μm dan permukaan

terlihat masih tertutup dengan senyawa tar hasil proses pirolisis. Sementara, setelah proses aktivasi NaOH dengan pemanasan konvensional terlihat ukuran pori semakin besar dengan *range* yang lebih lebar (gambar 6.8), di mana ukuran pori terbanyak berkisar 4,95–14 μm . Hasil berbeda ditunjukkan oleh karbon dengan aktivasi NaOH dan pemanasan gelombang mikro di mana pori terlihat memiliki distribusi ukuran yang lebih seragam (gambar 6.9), dengan ukuran pori terbanyak 12,4–16,2 μm .



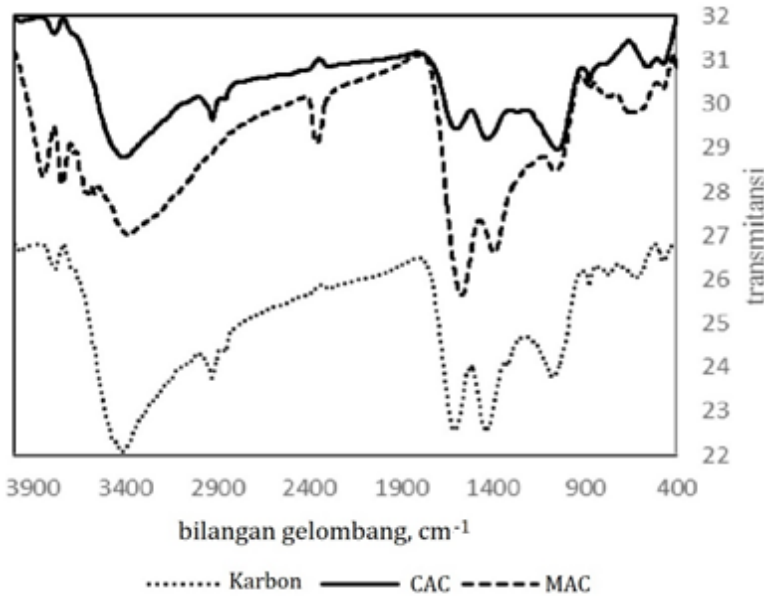
Gambar 6.8. Morfologi permukaan karbon aktif eceng gondok dengan pemanasan konvensional (CAC)

Untuk mengetahui gugus fungsi yang nantinya akan berperan sebagai situs aktif pada proses adsorpsi, dilakukan analisis menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrophotometer*) pada panjang gelombang $4.000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Hasil analisis arang (karbon tanpa aktivasi), karbon aktif dengan pemanasan konvensional (CAC), dan karbon aktif dengan pemanasan gelombang mikro (MAC) tersaji pada gambar 6.10. Data pada gambar 6.10 menunjukkan jika arang dan karbon aktif dengan pemanasan konvensional mempunyai pola difraksi serupa.



Gambar 6.9. Morfologi karbon aktif eceng gondok dengan pemanasan gelombang mikro (MAC)

Keberadaan gugus fungsi O-H dari hidroksil, fenol, alkohol, dan asam karboksilat terlihat dengan adanya puncak pada bilangan gelombang $3.407,82\text{ cm}^{-1}$ dan $3.404,79\text{ cm}^{-1}$, keberadaan gugus fungsi C-H alifatik teridentifikasi pada panjang gelombang $2.925,23\text{ cm}^{-1}$ dan $2.923,5\text{ cm}^{-1}$, sementara keberadaan gugus fungsi C=C aromatik atau C=O teridentifikasi dengan adanya puncak pada panjang gelombang $1.609,38\text{ cm}^{-1}$ dan $1.436,38\text{ cm}^{-1}$ untuk arang dan pada bilangan gelombang $1.598,7\text{ cm}^{-1}$ dan $1.431.60\text{ cm}^{-1}$ untuk karbon aktif dengan pemanasan konvensional (CAC). Keberadaan gugus fungsi C-O teridentifikasi pada panjang gelombang $1076,39\text{ cm}^{-1}$ untuk arang dan $1047,41\text{ cm}^{-1}$ untuk CAC (Ahmed, dkk., 2019; Van, dkk., 2014; Stavrinou, dkk., 2018). Sementara, pada MAC (karbon teraktivasi NaOH dengan pemanasan gelombang mikro) terlihat adanya gugus fungsi O-H yang ditunjukkan dengan adanya puncak pada bilangan gelombang $3843,98\text{ cm}^{-1}$, $3741,15\text{ cm}^{-1}$ dan $3367,41\text{ cm}^{-1}$. Keberadaan gugus fungsi O-C=O teridentifikasi pada bilangan gelombang $2.356,56\text{ cm}^{-1}$, gugus fungsi C=C atau C=O teridentifikasi pada bilangan gelombang $1.568,63\text{ cm}^{-1}$ dan $1.393,36\text{ cm}^{-1}$, sementara keberadaan gugus fungsi C-O terlihat dengan adanya puncak pada bilangan gelombang $1.058,5\text{ cm}^{-1}$. Adanya perubahan dan pergeseran puncak tersebut disebabkan oleh adanya erosi dalam pembentukan pori yang menandakan bahwa karbon aktif dengan pemanasan gelombang mikro memiliki pori yang lebih besar. Selain itu, pergeseran puncak juga memperlihatkan adanya penambahan jumlah gugus fungsi.



Gambar 6.10. Hasil uji FTIR

F. Uji Adsorpsi Karbon Aktif Eceng Gondok

Uji kemampuan adsorpsi karbon aktif eceng gondok dilakukan terhadap zat warna *brilliant-blue* yang sering digunakan sebagai pewarna batik di Kampung Batik Semarang. Larutan induk *brilliant-blue* 1.000 ppm diperoleh dengan cara melarutkan 0,5 gram *brilliant-blue* dengan 500 mL aquades. Sementara, larutan *brilliant-blue* dengan konsentrasi tertentu yang diinginkan diperoleh dengan cara melarutkan larutan induk dengan aquades. Proses adsorpsi dilakukan menggunakan shaker Unimax 2010, dengan kecepatan konstan 210 rpm, pada suhu 30°C dengan variabel pH, waktu, dan konsentrasi awal larutan. Filtrat hasil proses adsorpsi selanjutnya diuji kadar *brilliant-blue* yang tersisa menggunakan spektrofotometer Uv-Vis (Model Genesys 10 uv, Thermo Scientific, USA) pada panjang gelombang 630 nm. Jumlah *brilliant blue* yang teradsorpsi, q_e (mg/g), dinyatakan sebagai:

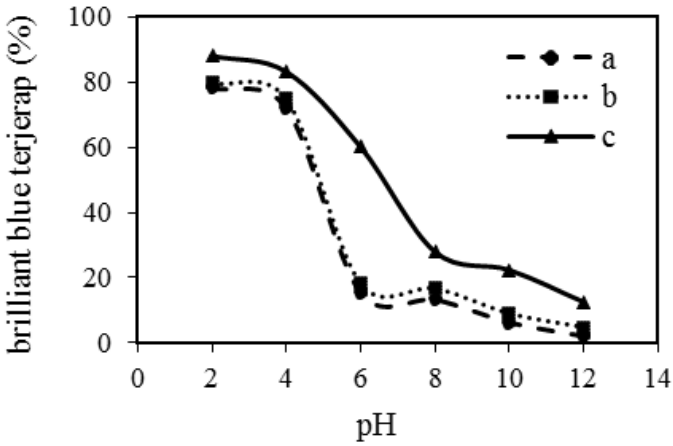
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (6.1)$$

dengan C_0 dan C_e berturut-turut adalah konsentrasi awal *brilliant blue* dan konsentrasi *brilliant blue* saat kesetimbangan (mg/L), V adalah volume larutan (L), sedangkan m adalah massa karbon aktif. Sementara, *brilliant blue* teradsorpsi (%) dinyatakan sebagai:

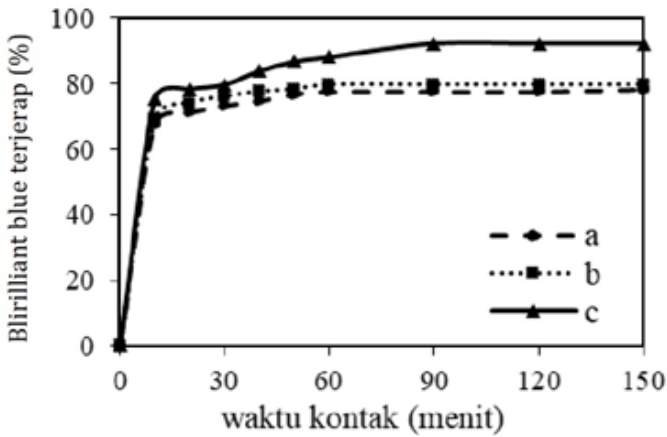
$$\text{brilliant blue teradsorpsi (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (6.2)$$

dengan C_t adalah konsentrasi zat warna *brilliant blue* pada fasa larutan pada waktu tertentu (mg/L).

Pengaruh pH dalam proses adsorpsi dipelajari pada rentang pH 2–12 dengan konsentrasi awal *brilliant blue* 10 ppm dan waktu kontak 180 menit seperti ditunjukkan oleh gambar 6.11. Secara umum, jumlah *brilliant blue* yang terjerap akan menurun seiring dengan peningkatan pH. Hal ini dikarenakan pada pH rendah, permukaan karbon aktif akan terprotonasi sehingga situs aktif memiliki muatan positif yang berlawanan dengan muatan negatif dari zat warna *brilliant blue* yang merupakan zat warna anionik, sehingga terjadi gaya tarik menarik antara permukaan adsorben dengan molekul adsorbat yang menyebabkan adsorbat terikat pada adsorben (Tahir, dkk., 2016). Peningkatan pH akan meningkatkan keberadaan ion OH^- yang menyebabkan persaingan antara ion OH^- dan muatan negatif dari molekul zat warna anionik dalam mencapai situs aktif dari adsorben, sehingga jumlah *brilliant blue* yang terjerap menurun. Jumlah *brilliant blue* terjerap yang tertinggi diperoleh pada karbon aktif dengan pemanasan gelombang mikro, yaitu sebesar 88%, sementara jumlah *brilliant blue* yang pada karbon tanpa aktivasi dan karbon aktif dengan pemanasan konvensional berturut-turut 78,25% dan 79,65%.



Gambar 6.11. Pengaruh pH terhadap jumlah brilliant blue terjerap (a = Karbon Tanpa Aktivasi, b = CAC, c = MAC)

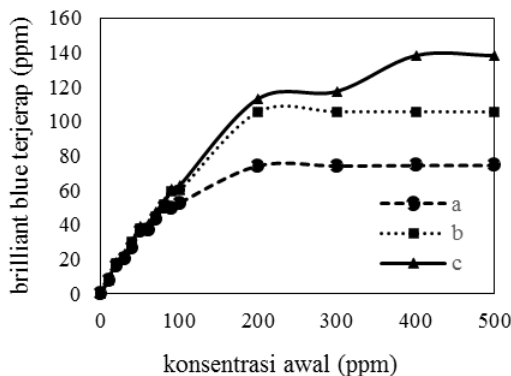


Gambar 6.12. Pengaruh waktu kontak terhadap persentase brilliant blue terjerap (a = Karbon Tanpa Aktivasi, b = CAC, c = MAC)

Pengaruh waktu kontak terhadap proses adsorpsi dipelajari pada pH larutan 2 dengan konsentrasi awal 10 ppm dan variasi waktu kontak 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, dan 150 menit, di mana hasilnya tersaji pada gambar 6.12. Jumlah zat warna yang terjerap meningkat seiring dengan kenaikan waktu kontak, dan setelah terjadi kesetimbangan,

jumlah zat warna yang terjerap cenderung konstan (Pathania, dkk., 2017). Berdasarkan gambar 6.12 juga terlihat bahwa kesetimbangan terjadi setelah 150 menit. Jumlah *brilliant blue* terjerap tertinggi diperoleh pada karbon aktif dengan pemanasan gelombang mikro, yaitu sebesar 88%, sementara jumlah *brilliant blue* terjerap oleh karbon tanpa aktivasi dan karbon aktif dengan pemanasan konvensional adalah 78,25% dan 79,65%.

Pengaruh konsentrasi awal *brilliant blue* pada proses adsorpsi dipelajari pada pH 2 dengan waktu kontak 150 menit dan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, dan 500 mg/L dengan hasil seperti ditunjukkan oleh gambar 6.13. Jumlah *brilliant blue* yang terjerap meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasi awal *brilliant blue*, dan pada saat kesetimbangan tercapai, jumlah *brilliant blue* yang terjerap cenderung konstan. Kemampuan adsorpsi karbon aktif dengan pemanasan gelombang mikro sebesar 138,31 ppm. Nilai ini lebih tinggi dibanding dengan karbon tanpa aktivasi dan karbon aktif dengan pemanasan konvensional, yaitu sebesar 74,39 dan 105,58 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa karbon aktif dengan pemanasan gelombang mikro lebih efektif dalam menyerap *brilliant blue*.



Gambar 6.13. Pengaruh konsentrasi awal terhadap jumlah *brilliant blue* terjerap (a = Karbon Tanpa Aktivasi, b = CAC, c = MAC)

G. Model Kesetimbangan Adsorpsi Brilliant Blue oleh Karbon Aktif

Model kesetimbangan adsorpsi atau yang dikenal sebagai *adsorption isotherm* digunakan untuk menggambarkan interaksi antarmolekul adsorbat dengan adsorben. Proses adsorpsi zat warna *brilliant blue* pada karbon aktif eceng gondok digambarkan menggunakan tiga model, yaitu Langmuir, Freundlich, dan Redlich-Peterson. Model isothermis Langmuir mengasumsikan bahwa adsorpsi terjadi secara lapis tunggal atau *monolayer* dan tidak ada interaksi di antara molekul-molekul adsorbat (Astuti dkk., 2019). Model isotherm Langmuir dinyatakan sebagai persamaan berikut:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6.3)$$

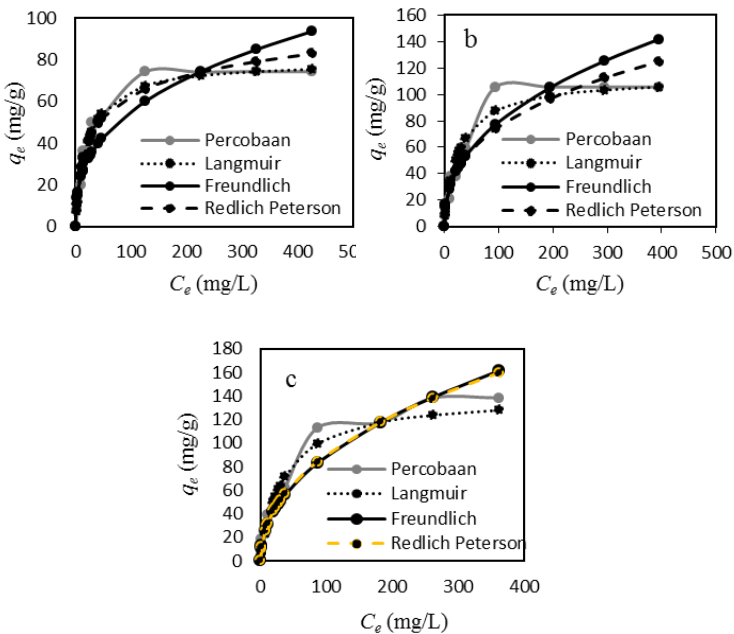
dengan C_e adalah konsentrasi *brilliant blue* di larutan saat kesetimbangan (mg/L), q_m adalah kapasitas adsorpsi (mg/g), dan k_L (L/mg) adalah konstanta Langmuir (Astuti dkk., 2019). Sementara, model isotherm Freundlich lebih menggambarkan adsorpsi yang terjadi pada permukaan heterogen. Model isotherm Freundlich dinyatakan sebagai persamaan:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6.4)$$

dengan K_F (L/g) adalah konstanta Freundlich, yang berhubungan dengan kapasitas adsorpsi, dan $1/n$ adalah intensitas adsorpsi (Astuti, dkk., 2019). Sementara, model isotherm Redlich-Peterson menggabungkan antara model isotherm Langmuir dan Freundlich. Model ini menggunakan pendekatan model isotherm Freundlich pada konsentrasi tinggi dan model isotherm Langmuir pada konsentrasi yang rendah (Astuti, dkk., 2019). Model isotherm Redlich Peterson dinyatakan sebagai persamaan:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta} \tag{6.5}$$

dengan K_R (L/g) dan α_R (L/mg) adalah konstanta isotherm Redlich-Peterson, dan β adalah eksponen isotherm Redlich-Peterson (Astuti, dkk., 2019). Grafik isotherm adsorpsi pada arang, karbon aktif dengan pemanasan konvensional, dan karbon aktif dengan pemanasan gelombang mikro ditunjukkan oleh gambar 6.14, sementara nilai konstanta pada model isotherm Langmuir, Freundlich, dan Redlich-Peterson tersaji pada tabel 6.1. Data pada tabel 6.1 menunjukkan bahwa model kesetimbangan yang paling sesuai untuk menggambarkan proses adsorpsi adalah model kesetimbangan Langmuir karena memiliki nilai R^2 yang paling tinggi, dengan nilai kapasitas adsorpsi untuk arang, karbon aktif dengan pemanasan konvensional, dan karbon aktif dengan pemanasan gelombang mikro berturut turut adalah 79,42 mg/g, 112,95 mg/g, dan 140,51 mg/g.



Gambar 6.14. Model isotherm adsorpsi pada (a) karbon tanpa aktivasi, (b) karbon aktif dengan pemanasan konvensional (CAC), dan (c) karbon aktif dengan pemanasan gelombang mikro (MAC)

Tabel 6.1. Nilai konstanta model kesetimbangan adsorpsi

Adsorben	Isotermis Langmuir	Isotermis Freundlich	Isotermis Redlich Peterson
Karbon tanpa aktivasi	$q_m = 79,42$ $K_L = 0,04$ $R^2 = 0,98$	$n = 0,36$ $K_F = 10,34$ $R^2 = 0,97$	$a_R = 0,18$ $K_R = 6,44$ $R^2 = 0,92$
CAC	$q_m = 112,95$ $K_L = 0,04$ $R^2 = 0,99$	$n = 0,42$ $K_F = 11,28$ $R^2 = 0,98$	$a_R = 1,36$ $K_R = 21,05$ $R^2 = 0,96$
MAC	$q_m = 140,51$ $K_L = 0,03$ $R^2 = 0,96$	$n = 0,46$ $K_F = 10,47$ $R^2 = 0,94$	$a_R = 2,72$ $K_R = 33,79$ $R^2 = 0,92$

Nilai tersebut menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi tertinggi diperoleh pada karbon aktif dengan pemanasan gelombang mikro karena memiliki gugus fungsi yang lebih banyak dan ukuran pori yang lebih besar.

H. Simpulan

Karbon aktif eceng gondok yang disintesis menggunakan pemanasan gelombang mikro (MAC) berpotensi digunakan untuk menyerap zat warna *brilliant blue* yang dihasilkan oleh industri batik. Hasil pengujian menunjukkan bahwa MAC memiliki gugus fungsi yang lebih beragam, ukuran pori lebih besar, serta kapasitas adsorpsi yang lebih besar, yaitu sebesar 140,51 mg/g dibandingkan karbon tanpa aktivasi dan karbon aktif dengan pemanasan konvensional (CAC).

Daftar Pustaka

Aljeboree, A.M., Alshirifi, A.N., Alkaim, A.F. 2017. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3381–S3393.

- Ahmed, M.B., Johir, Md. A.H., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Richardson, C., Moni, M.A., Bryant, M.R. 2019. Activated carbon preparation from biomass feedstock: Clean production and carbon dioxide adsorption, *Journal of Cleaner Production*, 225, 405-413.
- Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., Zhang, H., Gao, Z., Li, J., Liu, G., Dai, J. 2018. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass : A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 958-979.
- Astuti, W., Sulistyarningsih, T., Kusumastuti, E., Thomas, G.Y.R.S., Kusnadi, R.Y. 2019. Thermal conversion of pineapple crown leaf waste to magnetized activated carbon for dye removal, *Bioresource Technology*, 287, 121426.
- Baytar, O., Şahin, Ö., Saka, C. 2018. Sequential application of microwave and conventional heating methods for preparation of activated carbon from biomass and its methylene blue adsorption, *Applied Thermal Engineering*, 138, 542-551.
- Beluci, N.C.L., Mateus, G.A.P., Miyashiro, C.S, Hamem, N.C., CGomes, R.G., Fagundes-Klen, M.R., bergamasco, R., Viera, A.M.S. 2019. Hybrid treatment of coagulation / flocculation process followed by ultrafiltration in TiO₂ - modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye, *Science of the Total Environment*, 664, 222-229.
- Bergaoui, M., Nakhli, A., Benguerba, Y., Khalfaoui, M., Erto, A., Soetaredjo, F.E, Ismajji, S., Ernst, B. 2018. Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite: Adsorption isotherms modeling and molecular simulation, *Journal of Molecular Liquids*, 272,697-707

- Khumalo, M.B.B., Khumalo, N. P., Nthunya, L. N., De Canck, E., Deres, S., Verliefe, A.R.D., Kuvarega, A.T., Mhlanga, S.D., Dlamini, D.S. 2019. Congo red dye removal by direct membrane distillation using PVDF/ PTFE membrane. *Separation and Purification Technology*, 211, 578–586.
- Nidheesh, P.V, Zhou, M., Oturan, M.A. 2018. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 197, 210–227.
- Pathania, D., Sharma, S., Singh, P. 2017. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1445–S1451.
- Priya, E.S., Selvan, P.S. 2017. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)—An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment – A review, *Arabian journal of chemistry*, 10(2), S3548–S3558.
- Sabarish, R., Unnikrishnan, G. 2018. PVA/PDADMAC/ZSM-5 zeolite hybrid matrix membranes for dye adsorption: fabrication, characterization, adsorption, kinetics and antimicrobial properties. *Biochemical Pharmacology*, 6(4), 3860–3873.
- Stavrinou, A., Aggelopoulos, C. A., Tsakiroglou, C. D. 2018. Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana , cucumber and potato : Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 6958–6970.
- Tahir, M. A., Bhatti, H. N., Iqbal, M. 2016. Solar red and brittle blue direct dyes adsorption onto *Eucalyptus angophoroides* bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 2431–2439.

- Thue, P. S., Adebayo, M. A., Lima, E. C., Sieliechi, J. M., Machado, F. M., Dotto, G. L., Vaghetti, J.C.P., Dias, S. L. P. 2016. Preparation , characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 1067–1080.
- Van, K. L., Thi, T.T.L. 2014. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. *Progress in Natural Science: Materials International*, 24(2), 1–8.
- Xiao, X., Liu, D., Yan, Y., Wu, Z., Wu, Z., Cravotto, G. 2015. Preparation of activated carbon from Xinjiang region coal by microwave activation and its application in naphthalene, phenanthrene and pyrene adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 160-167.



GLOSARIUM

A

Absorbansi. Perbandingan intensitas sinar yang diserap dengan intensitas sinar datang; rasio logaritmik dari radiasi yang dipaparkan ke suatu bahan terhadap radiasi yang ditransmisikan menembus bahan.

Adsorben. Zat yang permukaannya memiliki kemampuan mengadsorpsi (menyerap) zat lain; material padatan yang digunakan untuk menyerap molekul adsorbat dalam proses adsorpsi.

Adsorpsi. Suatu proses yang terjadi ketika suatu fluida, cairan maupun gas, terikat kepada suatu padatan atau cairan (zat penyerap, adsorben) dan akhirnya membentuk suatu lapisan tipis atau film (zat terserap, adsorbat) pada permukaannya; proses akumulasi adsorbat (zat yang dijerap) pada permukaan adsorben (padatan penyerap), yang disebabkan oleh adanya gaya tarik menarik antara molekul padatan dengan material terjerap (fisorpsi) atau interaksi kimia (kemisorpsi).

Aging. Perubahan fisik dan/atau kimiawi suatu bahan sehubungan dengan waktu, dalam kondisi lingkungan yang ditentukan, yang mengarah ke perbaikan atau penurunan sifat (bahasa Indonesia: penuaan).

Aglomerasi. Pengumpulan atau pemusatan di lokasi atau kawasan tertentu.

Agregrasi. Pengumpulan sejumlah benda yang terpisah-pisah menjadi satu.

Akurasi. Kemampuan suatu metode untuk menghasilkan nilai rata-rata (*mean*) yang sama atau sangat dekat dengan nilai sebenarnya (*true value*).

Alginate. Polimer linier organik polisakarida yang terdiri dari monomer α -L asam guluronat dan β -D asam manuronat, atau dapat berupa kombinasi dari kedua monomer tersebut.

Amfoter. Zat yang dapat bereaksi sebagai asam atau basa.

Amina. Kumpulan senyawa organik yang mengandung nitrogen.

Analisis kualitatif. Analisis kimia yang dilakukan untuk mengidentifikasi keberadaan komponen-komponen dalam suatu sampel/bahan.

Analisis kuantitatif. Analisis kimia yang dilakukan untuk menentukan banyaknya komponen dalam suatu sampel/bahan.

Anion. Ion dengan muatan negatif.

Anorganik. Mengenai atau terdiri atas benda selain manusia, tumbuhan, dan hewan, mengenai benda tidak hidup, elemen yang meliputi air, gas, asam, dan mineral, kecuali karbon.

Aromatik. Hidrokarbon siklik tak jenuh yang mengandung satu cincin atau lebih, ditandai dengan benzena, yang memiliki cincin 6 karbon yang mengandung tiga ikatan rangkap.

Asam amino. Asam organik yang mengandung paling sedikit satu gugusan amino (NH_2) dan paling sedikit satu gugusan karboksil (COOH) atau turunannya, merupakan molekul dasar yang diikat satu sama lain melalui ikatan peptida dalam pembentukan molekul protein yang lebih besar.

Asam asetat. Asam berupa zat cair tanpa warna dan berbau sangat (sangat penting dalam teknik industri, antara lain sebagai bahan untuk pembuatan aseton dan selulosa asetat).

Asam humat. Zat organik yang memiliki struktur molekul kompleks dengan berat molekul tinggi (makromolekul atau polimer organik) yang mengandung gugus aktif.

Asam lemak. Turunan asam karboksilat, terdapat di dalam lemak, minyak tumbuhan, atau binatang.

Asetilglukosamin. *Monosakarida derivat glukosa, amida antara glukosamina dan asam asetat.*

B

Bakteri Tahan Asam (BTA). Sejenis bakteri yang telah dilakukan proses pewarnaan dengan berbagai zat warna secara permanen dan memiliki sifat yang asam atau alkohol.

Band gap. Jarak antara pita valensi elektron dan pita konduksi yang menggambarkan energi minimum yang diperlukan untuk merangsang elektron dari pita valensi ke pita konduksi.

C

Continuum of Care. Perawatan berkesinambungan, yakni perawatan yang disediakan secara komprehensif disepanjang siklus hidup serta diberikan dalam tempat yang berkesinambungan mencakup rumah, komunitas, puskesmas, dan tempat rujukan.

D

Deasetilasi. Proses penghilangan gugus asetil, bertujuan untuk memutuskan ikatan kovalen antara gugus asetil dengan nitrogen pada gugus asetamida kitin menghasilkan gugus amina terdeasetilasi.

Degradasi. Suatu raksi perubahan kimia atau peruraian suatu senyawa molekul menjadi senyawa atau molekul yang lebih sederhana secara bertahap.

Deprotonasi. Proses menghilangkan proton.

Diffuse Reflectance-Ultra Violet Visible (DR-UV). Teknik spektroskopi non-invasif yang digunakan dalam karakterisasi optik kuantitatif jaringan. Suatu sumber cahaya dengan rentang panjang gelombang dari UV hingga cahaya tampak menyinari sampel, diikuti dengan merekam cahaya yang dipantulkan setelah menyebar melalui sampel.

Directly Observed Treatment Short-case (DOTS). Strategi penyembuhan tuberkulosis jangka pendek dengan pengawasan langsung yang telah direkomendasikan oleh WHO sejak tahun 1993.

Doping. Proses yang bertujuan menambah ketidakmurnian (impuritis) pada semikonduktor untuk mengubah karakteristik listrik, optik, maupun struktur elektronik semikonduktor

E

Efek Terapeutik. Hasil penanganan medis yang sesuai dengan apa yang diinginkan, sesuai dengan tujuan pemberian penanganan, baik yang telah diperkirakan maupun yang tidak diperkirakan

Elektron. Partikel sub-atomik tidak bermassa dan bermuatan listrik negatif.

Elektronegativitas. Kemampuan sebuah atom untuk menarik elektron menuju dirinya sendiri pada ikatan kovalen.

End TB Strategy. Sebuah strategi yang dicetuskan WHO sejak tahun 2014 dengan tujuan untuk untuk mengenyahkan TB dari dunia (tidak ada kasus TB maupun kematian akibat TB).

F

Fotokatalis. Zat yang dapat mempercepat reaksi kimia yang kinerjanya memerlukan bantuan sinar dengan panjang gelombang tertentu. Fotokatalis memiliki kemampuan untuk menyerap sinar dan memproduksi pasangan elektron-*hole* ($e^- + h^+$) yang

mampu melakukan transformasi kimia melalui proses reduksi dan oksidasi.

Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Suatu teknik yang digunakan untuk mendapatkan spektrum inframerah dari serapan atau emisi benda padat, cair, atau gas. Spektrometer FTIR secara bersamaan mengumpulkan data spektral resolusi tinggi pada rentang spektrum yang luas.

G

Gel. Bahan setengah padat yang memiliki sifat mulai dari lunak hingga keras dan kuat (sol yang memadat).

Gliserol. Cairan kental tidak berwarna dan tidak berbau, rasanya manis, dapat bercampur dengan air; diperoleh dari lemak hewani, nabati, atau dari fermentasi glukosa, digunakan sebagai bahan kosmetik, pengawet obat-obatan, pelembap buah-buahan atau tembakau.

Gugus Fungsi. Substituen atau bagian spesifik dalam molekul yang bertanggung jawab terhadap karakteristik reaksi kimia dari molekul-molekul tersebut.

H

Herbal. Tanaman atau tumbuhan yang mempunyai kegunaan atau nilai lebih dalam pengobatan.

Hidrolisis. Reaksi ketika molekul air ditambahkan ke suatu zat yang dapat menyebabkan zat dan molekul air terpecah menjadi dua bagian.

HIV Counseling and Test (HCT). Konseling dan tes HIV yang bertujuan untuk membantu pencegahan, perawatan, dan pengobatan bagi penderita HIV/AIDS

Hole. Pembawa muatan listrik dengan muatan positif; besarnya sama, tetapi polaritasnya berlawanan dengan muatan pada elektron.

I

Ikatan Kovalen. Sejenis ikatan kimia yang memiliki karakteristik berupa pasangan yang saling terbagi di antara atom-atom yang berikatan. Singkatnya, stabilitas tarikan dan tolakan yang terbentuk di antara atom-atom.

Imobilisasi. Perubahan bentuk inorganik unsur hara menjadi bentuk organiknya sebagai hasil asimilasi unsur tersebut.

Impregnasi. Suatu proses yang menyebabkan bahan diisi atau direndam dengan sesuatu.

Imunosupresan. Golongan obat yang digunakan untuk menekan atau menurunkan sistem kekebalan tubuh.

Incidence Rate (IR). Frekuensi penyakit atau kasus baru yang berjangkit dalam masyarakat di suatu tempat, wilayah, atau negara pada waktu tertentu (umumnya 1 tahun) dibandingkan dengan jumlah penduduk yang mungkin terkena penyakit baru tersebut.

Industri. Kegiatan memproses atau mengolah barang dengan menggunakan sarana dan peralatan, misalnya mesin.

Inframerah. Radiasi gelombang elektromagnetik pada rentang panjang gelombang 700 nm – 1 mm.

Insiden. Dalam ilmu epidemiologi, yaitu jumlah kasus baru (baru terdiagnosis) dari satu penyakit.

Interaksi Sterik. Interaksi non-ikatan antara elektron dalam suatu molekul pada struktur dan propertinya

Interferometer. Perangkat optik yang digunakan untuk mengukur panjang gelombang atau perubahan panjang gelombang dengan ketelitian yang sangat tinggi berdasarkan penentuan garis-garis interferensi.

Ion. Partikel (atom atau molekul) yang bermuatan listrik, yang dihasilkan atau terbentuk dengan penghilangan atau penambahan elektron.

Isotherm. Keadaan bersuhu tetap atau sama, baik terhadap ruang maupun waktu.

K

Kadar. Isi atau bagian yang tulen (tentang emas, perak, dan sebagainya).

Kalibrasi. Mengoreksi alat ukur dengan suatu nilai yang sebenarnya diketahui.

Kalsinasi. Proses untuk mengeluarkan air kristal dari garam kristal dengan pemanasan.

Karakterisasi. Perwatakan yang bersifat khas.

Karbon aktif. Karbon dalam bentuk bubuk atau butiran yang memiliki kemampuan menyerap sangat tinggi, biasanya digunakan untuk penjernihan atau pemurnian.

Kasein. Hasil pengolahan susu yang larut dalam larutan alkali dan asam pekat, mengendap dalam asam lemak, dan tidak larut dalam air, digunakan dalam pembuatan kertas sebagai bahan perekat dan pengikat pigmen.

Kation. Ion yang bermuatan positif.

Kemometri. Perpaduan antara ilmu kimia dan statistik untuk merancang atau memilih metode eksperimen atau pengukuran yang optimal dan untuk memberikan informasi kimia yang relevan dengan menganalisis data kimia.

Kitin. Polisakarida yang digunakan untuk eksoskeleton dari artropoda (serangga, laba-laba, krustasea, dan hewan-hewan lain sejenis).

Kitosan. Polimer kationik yang bersifat non-toksik, *biodegradable*, dan *biocompatible* sehingga digunakan secara luas dalam bidang

pengobatan terutama menjadi bahan penting dalam aplikasi farmasi.

Kolagen. Protein perekat yang terdapat dalam tulang dan tulang rawan, jenis protein berserat dan tak larut yang jumlahnya paling berlimpah dalam tubuh manusia.

Kondensasi. Reaksi kimia yang menghasilkan molekul kecil seperti air, karbon dioksida, atau ammonia.

Konseling. Proses pemberian bantuan yang dilakukan oleh seorang ahli (disebut konselor/pembimbing) kepada individu yang mengalami sesuatu masalah (disebut konseli) yang bermuara pada teratasinya masalah yang dihadapi klien.

Konsentrasi. Persentase kandungan bahan di dalam satu larutan.

Konstan. Tetap tidak berubah, terus-menerus.

Kopresipitasi. Pengendapan yang didasarkan pada pengendapan lebih dari satu substansi secara bersama-sama ke dalam wadah yang sama.

Kortikosteroid. Obat yang mengandung hormon steroid yang berguna untuk menambah hormon steroid dalam tubuh bila diperlukan, dan meredakan peradangan atau inflamasi, serta menekan kerja sistem kekebalan tubuh yang berlebihan.

Kromatografi. Suatu teknik pemisahan yang didasarkan pada perbedaan pola pergerakan bahan yang akan dipisahkan diantara fase gerak dan fase diam.

Kubelka-Munk. Teori yang dirancang oleh Paul Kubelka dan Franz Munk untuk menentukan *band gap* suatu semikonduktor berdasarkan spektra DR-UV.

Kultur. Metode pemeriksaan diagnostik untuk mendeteksi adanya mikroorganisme di dalam suatu spesimen, dalam pemeriksaan diagnostik tuberkulosis umumnya disebutkan kultur dahak,

berarti pemeriksaan untuk mendeteksi adanya mikroorganisme di dalam dahak.

L

Larutan. Menjadi cair; luluh; hancur.

Lesi. Kerusakan atau ketidaknormalan setiap bagian atau jaringan di dalam tubuh.

Limbah. Sisa proses produksi, bahan yang tidak mempunyai nilai atau tidak berharga untuk maksud biasa atau utama dalam pembuatan atau pemakaian.

Limit deteksi. Konsentrasi terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi oleh suatu metode pengukuran

Limit kuantifikasi. Konsentrasi analit terkecil dalam sampel yang dapat ditentukan secara kuantitatif oleh suatu metode pengukuran dengan tingkat ketelitian dan ketepatan yang baik.

Linearitas. Kemampuan metode analisis memberikan respons yang proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel.

Logam. Mineral yang tidak tembus pandang, dapat menjadi penghantar panas dan arus listrik (misal: besi, aluminium, nikel); metal.

M

Magnetit. Bentuk mineral hitam dari besi oksida yang mengkristal dalam sistem kubus.

Magnetisasi. Sebuah proses ketika sebuah materi yang ditempatkan dalam suatu bidang magnetik akan menjadi magnet.

Magnetic stirrer. Pengaduk bermagnet.

Malachite (malasit). Bentuk mineral sekunder dari tembaga karbonat hidroksida, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; warnanya hijau cerah dan mengkristal dalam sistem monoklinik tetapi biasanya dijumpai sebagai agregat serat atau dalam bentuk pejal.

Malaise. Perasaan tidak nyaman, pusing, pegal-pegal, dan lelah tanpa sebab yang jelas.

Malnutrisi. Kondisi gizi yang tidak seimbang, dapat berupa gizi berlebih atau gizi kurang.

Mekanisme reaksi. Urutan atau jalan terjadinya reaksi.

Metilen biru. Senyawa kimia aromatik heterosiklik dengan rumus kimia $C_{16}H_{18}N_3SCl$ yang pada suhu ruangan berbentuk padatan, tak berbau, berwarna hijau tua yang akan menghasilkan larutan warna biru tua bila dilarutkan dalam air.

N

Nanopartikel. Partikel koloid atau padatan dengan diameter yang berkisar antara 10-100 nm.

O

Obat herbal. Obat-obatan yang bersumber dari tumbuhan yang mempunyai manfaat untuk pengobatan tanpa ada campuran bahan kimia buatan (sintetis) dan tanpa campuran hewani.

Oksidasi. Pelepasan elektron oleh sebuah molekul, atom, atau ion.

Organik. Berkaitan dengan zat yang berasal dari makhluk hidup (hewan atau tumbuhan, seperti minyak dan batu bara); berhubungan dengan organisme hidup.

P

Parameter. Ukuran seluruh populasi dalam penelitian yang harus diperkirakan dari yang terdapat di dalam percontohan.

Parenkim. Sebagian besar zat fungsional dalam organ hewan atau struktur seperti tumor.

Pencemaran. Kotor, ternoda.

pH. Keadaan yang digunakan sebagai indikator larutan bersifat asam atau basa.

Pita konduksi. Pita energi di atas pita valensi yang kosong atau terisi sebagian oleh elektron-elektron.

Pita valensi. Pita energi terakhir yang terisi penuh oleh elektron-elektron.

Polarisasi. Pembagian atas dua bagian (kelompok orang yang berkepentingan dan sebagainya) yang berlawanan.

Polimer. Zat yang dihasilkan dengan cara polimerisasi dari molekul yang sangat banyak dengan satuan struktur berantai panjang, baik lurus, bercabang, maupun menyilang yang berulang, misalnya plastik, serat, karet

Polisakarida. Karbohidrat yang dibentuk oleh penggabungan molekul monosakarida yang banyak, misalnya: *pati dan selulosa*.

Pori. Lubang atau rongga kecil-kecil pada benda padat.

Prekursor. Bahan atau senyawa yang menjadi pembentuk bahan atau senyawa.

Protonasi. Reaksi terikatnya sebuah proton pada sebuah molekul.

R

Radikal bebas. Molekul yang kehilangan satu buah elektron dari pasangan elektron bebasnya, atau merupakan hasil pemisahan homolitik suatu ikatan kovalen.

S

Scanning Electron Microscope (SEM). Sejenis mikroskop elektron yang menghasilkan gambar sampel dengan memindai permukaan dengan berkas elektron terfokus.

Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX). Gabungan alat SEM dan EDX yang digunakan untuk menghasilkan gambar sampel dengan memindai permukaan menggunakan berkas elektron terfokus

sekaligus untuk menganalisis elemen yang ada di dekat permukaan wilayah mikroskopis yang dipilih dalam sampel.

Selektivitas. Kemampuan suatu metode untuk mengukur analit tertentu dalam campuran yang kompleks tanpa interferensi atau gangguan dari komponen-komponen lain dalam campuran tersebut.

Selulosa. Polisakarida yang dihasilkan oleh sitoplasma sel tanaman yang membentuk dinding sel.

Sensitivitas. Kemampuan suatu metode untuk mendeteksi atau menentukan kadar suatu analit dalam konsentrasi sekecil mungkin.

Semikonduktor. Material di mana pita valensi terisi penuh dengan elektron pada $T = 0$ K, dan celah energi ke pita tertinggi berikutnya (pita konduksi) berkisar dari 0 hingga 4 atau 5 eV.

Sol. Sistem dispersi padatan dalam cairan.

Spektrofotometer. Instrumen untuk mengukur jumlah cahaya yang diserap sampel.

Spektrofotometri. Salah satu metode pengukuran dalam kimia analisis yang didasarkan pada hasil interaksi antara materi dengan cahaya, biasanya berupa radiasi elektromagnetik.

Spektroskopi. Ilmu yang mempelajari interaksi antara materi dan cahaya.

Spektrum. Rentetan sinar atau radiasi pada suatu rentang panjang gelombang.

T

TB Ekstra Paru. Kasus TB yang melibatkan organ di luar parenkim paru, seperti pleura, kelenjar getah bening, abdomen, saluran genitorurinaria, kulit, sendi dan tulang, selaput otak.

TB Laten. Orang dengan infeksi bakteri tuberkulosis, tetapi belum menderita penyakit tuberkulosis dan tidak dapat menularkan penyakit tersebut.

TB Milier. Komplikasi dari suatu fokus infeksi tuberkulosis yang disebarkan secara hematogen.

Terapi antiretroviral. pengobatan untuk perawatan infeksi retrovirus, utamanya HIV dengan kombinasi dari beberapa obat antiretroviral yang digunakan untuk memperlambat HIV berkembang biak dan menyebar di dalam tubuh.

Terapi profilaksis kotrimoksazol. Pengobatan dalam HIV dengan memberikan obat antibiotik untuk mengatasi penyakit infeksi bakteri, seperti kotrimoksazol.

Toraks. Bagian tubuh yang tersusun dari tulang dada, ruas tulang belakang, dan tulang rusuk.

Trakeobronkial. Struktur jalan napas yang melibatkan trakea dan bronkus.

Transmitansi. Fraksi radiasi yang ditransmisikan atau diteruskan setelah menembus suatu bahan.

Toksik. Zat (gas) yang dapat menyebabkan sakit atau mati (kalau dimakan, dihirup).

V

Vibrasi. Penyimpangan kecil di sekitar titik kesetimbangan suatu getaran, yang biasanya dapat dijelaskan dengan gerakan harmonik sederhana.

X

X-Ray Diffraction (XRD). Teknik analisis cepat non-destruktif yang terutama digunakan untuk identifikasi fase bahan kristal dan dapat memberikan informasi tentang dimensi unit sel.

INDEKS

A

Absorbansi, 88, 158, 159, 192
adsorbat, 192
adsorben, 192
Adsorben, 48, 188, 192
Adsorpsi, 2, 14, 16, 168, 187, 188, 192
Aging, 131, 192
Aglomerasi, 193
Agregrasi, 193
Akurasi, 103, 108, 193
Alginate, 193
Amfoter, 193
Amina, 91, 193
Analisis kualitatif, 95, 193
Analisis kuantitatif, 97, 193
Anion, 193
Anorganik, 193
Aromatik, 193
Asam amino, 193
Asam asetat, 194
Asam humat, 2, 4, 7, 15, 194
Asam lemak, 194
Asetilglukosamin, 194

B

Bakteri Tahan Asam, 194
Band gap, 151, 152, 153, 161, 194

C

Continuum of Care., 194

D

Deasetilasi., 194
Degradasi, 158, 160, 164, 194
Deprotonasi., 194
Diffuse Reflectance-Ultra Violet Visible,
195
*Directly Observed Treatment Short-
case (DOTS).*, 60, 195

E

Efek terapeutik, 195
Elektron, 125, 130, 151, 161, 195
Elektronegativitas, 195
End TB Strategy, 195

F

fisisorpsi, 192
Fotokatalis, 121, 125, 133, 195
*Fourier-transform infrared
spectroscopy (FTIR)*, 196

G

Gel, 131, 196
Gliserol, 47, 196
Gugus fungsi, 4, 91, 196

H

Herbal, 109, 111, 115, 196
 Hidrolisis., 196
 HIV counseling and test (HCT), 196
Hole., 196

I

Ikatan kovalen, 197
 Imobilisasi, 197
 Impregnasi., 197
 Imunosupresan., 197
Incidence Rate (IR), 197
 Industri, 34, 197
 Inframerah, 87, 88, 90, 92, 100, 197
 Insiden., 197
 Interaksi sterik, 197
 Interferometer., 197
 Ion., 198
 Isotherm., 198

K

Kadar, 32, 39, 41, 116, 143, 198
 Kalibrasi., 198
 Kalsinasi, 139, 198
 Karakterisasi, 2, 10, 155, 157, 163,
 164, 198
 Karbon aktif, 174, 188, 198
 Kasein, 198
 Kation, 198
 kemisorpsi, 192
 Kemometri, 93, 198
 Kitin., 198
 Kitosan, 24, 26, 30, 32, 33, 34, 35, 38,
 42, 43, 45, 46, 47, 48, 198
 Kolagen, 199
 Kondensasi, 131, 199
 Konseling., 199
 Konsentrasi, 18, 47, 48, 57, 60, 106,
 159, 185, 199, 200

Konstan., 199
 Kopresipitasi, 4, 199
 Kortikosteroid, 199
 Kromatografi, 199
 Kubelka-Munk, 149, 199
 Kultur, 199

L

Larutan, 4, 5, 16, 140, 182, 200
 Lesi, 47, 200
 Limbah, 47, 48, 164, 168, 169, 200
 Limit deteksi., 200
 Limit kuantifikasi, 108, 200
 Linearitas, 108, 200
 Logam, 48, 122, 125, 127, 200

M

Magnetic stirrer, 200
 Magnetisasi, 200
 Magnetit., 200
 Malachite (malasit.), 200
 Malaise, 201
 Malnutrisi., 201
 Mekanisme reaksi., 201
 Metilen biru, 132, 201

N

Nanopartikel, 165, 166, 201

O

Obat herbal, 99, 201
 Oksidasi, 134, 201
 Organik, 47, 201

P

Parameter, 108, 201
 Parenkim, 201
 Pencemaran, 201

pH, 2, 4, 5, 8, 9, 13, 14, 15, 16, 18, 20,
36, 37, 113, 140, 141, 168, 171,
175, 182, 183, 184, 185, 201

Pita konduksi, 202

Pita valensi., 202

Polarisasi, 202

Polimer, 193, 198, 202

Polisakarida, 198, 202, 203

Pori, 202

Prekursor, 202

Protonasi, 202

R

Radikal, 133, 134, 202

S

Scanning Electron Microscope (SEM),
202

Scanning Electron Microscopy with
Energy Dispersive X-ray
Spectroscopy (SEM-EDX), 202

Selektivitas, 203

Selulosa, 29, 203

Semikonduktor, 145, 151, 152, 203

Sensitivitas, 203

Sol, 131, 203

Spektrofotometer, 203

Spektrofotometri., 203

Spektroskopi, 48, 84, 87, 90, 100, 101,
103, 108, 203

Spektrum, 88, 90, 92, 155, 203

T

TB Ekstra Paru, 60, 203

TB Laten, 204

TB Milier, 60, 204

Terapi antiretroviral, 204

Terapi profilaksis kotrimoksazol, 204

Toksik, 204

Toraks, 204

Trakeobronkial, 204

Transmitansi, 88, 204

V

Vibrasi, 45, 103, 204

X

X-Ray Diffraction (XRD), 2, 204

