

Book  
Chapter  
Kimia Jilid 1



# Book Chapter Kimia Jilid 1

Editor

Dr. Widya Hary Cahyati,, S. KM., M. Kes.

Penyunting

Prof. Dr. Wara Dyah Pita Rengga, S. T., M. T.

Desain Sampul dan Tata Letak

Yoris Adi Maretta, S. Pd., M. Pd.

IT

Muhammad Kurniawan, S. Pd., M. Pd.

Penerbit LPPM Universitas Negeri Semarang

Gedung Prof. Dr. Retno Sriningsih Satmoko, Penelitian dan

Pengabdian Masyarakat, Kampus Sekaran, Gunungpati,

Semarang 50229 WA 085158837598 |

Email [sentraki@mail.unnes.ac.id](mailto:sentraki@mail.unnes.ac.id)

Cetakan Pertama, 2022

ISSN 2829-3878

Hak cipta dilindungi oleh undang-undang

## PRAKATA

Dalam rangka pelaksanaan kegiatan Tri Dharma Perguruan Tinggi, maka kegiatan menulis buku merupakan salah satu indikator penting, terutama dalam bidang penelitian. Penulisan buku juga merupakan salah satu wujud penyebarluasan informasi kepada masyarakat di lingkungan akademik, maupun di masyarakat luas. Untuk itu, kami sebagai bagian dari komunitas akademik menghadirkan *bookchapter* sebagai wujud pelaksanaan dari Tri Dharma Perguruan Tinggi.

“*Bookchapter* Inovasi Kimia” ini terdiri dari sembilan bab, yang masing-masing ditulis oleh kelompok peneliti yang mempunyai latar belakang keilmuan di bidang kimia. Dalam bab 1, menjelaskan tentang penggunaan limbah cangkang udang sebagai bahan dasar pembuatan kitin dan kitosan sebagai upaya untuk meningkatkan nilai ekonomi cangkang udang. Kitin dan kitosan dari cangkang udang berhasil disintesis dan memiliki karakteristik sesuai dengan Protan Laboratories dan SNI 7949:2013. Hasil karakterisasi kitin meliputi kadar air sebesar 1,92%, kadar abu 2,06% serta nilai derajat deasetilasi sebesar 51,55%. Hasil karakterisasi kitosan meliputi kadar air sebesar 1,92%, kadar abu 2,06% serta nilai derajat deasetilasi sebesar 71,20%.

Dalam bab 2 membahas tentang kajian untuk mengetahui pengaruh durasi pencampuran terhadap sifat mekanik pada material *crucible* yang dihasilkan. Spesimen *crucible* dibuat dengan mencampurkan semen tahan api, limbah *evaporation boats*, dan kaolin dengan komposisi tertentu. Proses pencampuran bahan dilakukan selama 30, 60 dan 90 menit dengan penambahan air sebanyak 15% dari total berat material. Spesimen dengan durasi *mixing* yang paling lama (90 menit) memiliki kekerasan yang paling tinggi dikarenakan campuran bahan yang dihasilkan lebih homogen dibandingkan spesimen yang lain.

Di bab 3 dibahas tentang pemanfaatan sumber energi terbarukan dalam bentuk sistem pembangkit *hybrid*. Sistem interaktif grid yang memanfaatkan *photovoltaic array* dan *diesel generator* sebagai sumber energi dapat diaplikasikan di Indonesia dimana saat ini masih mengandalkan sumber energi fosil. Tegangan keluaran dari *photovoltaic (PV)* diubah dari DC menjadi AC dengan menggunakan inverter. Ketika *photovoltaic (PV)* belum bisa menyuplai beban sepenuhnya maka jaringan listrik PLN dan *diesel generator* masuk untuk membantu menyuplai beban.

Bab 4 pada *bookchapter* ini membahas tentang biomassa sebagai salah satu sumber energi terbarukan sangat potensial untuk dieksplorasi dan dikonversi menjadi bahan bakar cair melalui proses pirolisis menjadi *bio-oil*. Beberapa proses *upgrading bio-oil* seperti pembentukan emulsi dan penambahan pelarut, *hydrocracking*, *hydrotreatment*, *steam reforming*, dan reaksi dalam *supercritical fluids* telah diteliti dan dikembangkan. Esterifikasi merupakan salah satu teknik *upgrading bio-oil* yang sederhana, murah dan cukup efektif untuk meningkatkan kualitas *bio-oil*.

Dalam bab 5 menjelaskan tentang tanaman krokot (*Portulaca oleracea L.*), yang merupakan tanaman lokal yang berpotensi tinggi sebagai sumber asam lemak omega-3. Isolasi asam lemak omega-3 dari daun krokot telah dilakukan dengan menggunakan teknik maserasi. Kandungan omega-3 pada simplisia daun krokot sejumlah 1,6 g/100 g simplisia dan kandungan omega-3 pada daun krokot segar sebesar 0,12%. Hal ini menunjukkan bahwa tanaman krokot memiliki potensi yang besar sebagai bahan pangan lokal sumber omega-3. Untuk memberikan perlindungan pada senyawa omega-3, dilakukan proses enkapsulasi ekstrak daun krokot dengan metode *plate drying* menggunakan penyalut maltodekstrin.

Pada bab 6 menjabarkan tentang potensi keanekaragaman jenis tumbuhan yang banyak dimanfaatkan masyarakat. Tumbuhan yang ditemukan kemudian didokumentasi, dicatat, dilabel, diidentifikasi, dan diambil titik koordinatnya. Hasil analisis kekayaan jenis tanaman berpotensi atsiri menunjukkan total

tercatat sebanyak 41 jenis teridentifikasi (304 individu) yang termasuk dalam 24 famili dan 17 ordo) di Desa Ngesrepbalong.

Bab 7 membahas tentang film tipis ZnO doping Al (ZnO:Al) dideposisi pada substrat *corning glass* menggunakan metode *DC magnetron sputtering*. Proses deposisi film tipis ZnO:Al menggunakan variasi daya plasma yaitu 33, 43, dan 50 watt. Karakterisasi sifat optik film tipis ZnO:Al menggunakan *Photoluminescence* spektroskopi. Daya plasma yang berbeda dapat mempengaruhi energi ion dan momentum tumbukannya. Perbedaan daya plasma tersebut memiliki efek terhadap kualitas film tipis yang dihasilkan, dimana peningkatan daya plasma menyebabkan kualitas film tipis yang dihasilkan semakin baik.

Dalam bab 8 menjelaskan tentang *crucible*, yang terbuat dari bahan keramik atau logam yang digunakan untuk meleburkan logam atau bahan lainnya pada suhu yang sangat tinggi sebelum dituangkan pada suatu cetakan. *Crucible* dibuat dengan mencampurkan semen tahan api, limbah *evaporation boats*, pasir silika, grafit dan kaolin dengan komposisi tertentu. Proses karakterisasi menggunakan pengujian *impact* sesuai dengan ASTM D256 dan pegujian makrografi. Hasil pengujian makrografi pada semua spesimen menunjukkan patahan *brittle* yang ditandai dengan patahan datar.

Di bab 9 menjabarkan tentang peningkatan kesadaran akan kesehatan dan lingkungan, produksi pewarna alami sebagai pewarna yang direkomendasikan. Zat pewarna alami dapat diperoleh dari tumbuhan maupun hewan. Salah satu tumbuhan yang mengandung zat warna alami adalah limbah kulit ubi ungu. Proses pembuatan pewarna alami dari limbah kulit ubi ungu sangat dipengaruhi dari jenis pelarut yang digunakan untuk mendapatkan hasil yang maksimal ditinjau dari kandungan antioksidan, kadar air dan derajat warna.

Penulis menyadari *bookchapter* ini masih belum sempurna, sehingga penulis menerima saran yang membangun. Semoga *bookchapter* ini bermanfaat bagi pembaca.

Semarang, Februari 2022

**Tim Editor**

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN SAMPUL.....</b>	<b>i</b>
<b>HALAMAN IDENTITAS BUKU.....</b>	<b>ii</b>
<b>PRAKATA .....</b>	<b>iii</b>
<b>DAFTAR ISI.....</b>	<b>vii</b>
<b>DAFTAR TABEL.....</b>	<b>xi</b>
<b>DAFTAR GAMBAR.....</b>	<b>xii</b>
<b>BAB I. PEMBUATAN KITIN DAN KITOSAN DARI LIMBAH CANGKANG UDANG SEBAGAI UPAYA MEMANFAATKAN LIMBAH MENJADI MATERIAL MAJU .....</b>	<b>1</b>
Abstrak .....	1
PENDAHULUAN .....	2
MATERIAL MAJU.....	3
KITIN .....	7
KITOSAN .....	10
KARAKTERISASI KITIN DAN KITOSAN .....	18
SIMPULAN.....	35
UCAPAN TERIMA KASIH.....	35
Daftar Pustaka.....	35
<b>BAB II. PENGARUH DURASI PENCAMPURAN TERHADAP <i>MECHANICAL PROPERTIES</i> <i>CRUCIBLE</i> PELEBURAN ALUMINIUM.....</b>	<b>39</b>
Abstrak .....	39
PENDAHULUAN .....	40
<i>MIXING</i> (PENCAMPURAN) .....	43
PEMBUATAN DAN PENGUJIAN MATERIAL <i>CRUCIBLE</i> .....	46
SIMPULAN.....	60
Daftar Pustaka.....	61

<b>BAB III. PEMODELAN SISTEM PEMBANGKIT <i>HYBRID</i> DIESEL GENERATOR-<i>PV MICROGRID</i> <i>INTERAKTIF</i> .....</b>	<b>65</b>
Abstrak .....	65
PENDAHULUAN .....	66
PEMANFAATAN ENERGI TERBARUKAN .....	67
ENERGI SURYA SEBAGAI SUMBER ENERGI ALTERNATIF ..	68
SISTEM PEMBANGKIT <i>HYBRID</i> DIESEL GENERATOR- <i>PV</i> MICROGRID <i>INTERAKTIF</i> .....	76
DESAIN SIMULASI SISTEM PEMBANGKIT <i>HYBRID</i> .....	81
SIMPULAN.....	84
UCAPAN TERIMA KASIH.....	84
Daftar Pustaka.....	84
<b>BAB IV. ZEOLIT ALAM INDONESIA SEBAGAI KANDIDAT KATALIS ASAM PADAT YANG UNGGUL UNTUK PROSES <i>UPGRADING BIO-OIL</i> MELALUI TEKNIK ESTERIFIKASI .....</b>	<b>88</b>
Abstrak .....	88
PENDAHULUAN .....	89
<i>BIO-OIL</i> : KEUNGGULAN DAN TANTANGAN .....	91
UPGRADING <i>BIO-OIL</i> .....	93
TEKNIK ESTERIFIKASI SEBAGAI TEKNIK <i>UPGRADING BIO-</i> <i>OIL</i> YANG EFEKTIF DAN SEDERHANA.....	99
KATALIS DALAM PROSES ESTERIFIKASI <i>BIO-OIL</i> .....	102
ZEOLIT ALAM INDONESIA SEBAGAI MATERIAL KATALIS UNGGUL UNTUK ESTERIFIKASI <i>BIO-OIL</i> .....	106
SIMPULAN.....	111
UCAPAN TERIMA KASIH.....	112
Daftar Pustaka.....	112
<b>BAB V. EKSTRAKSI ASAM LEMAK OMEGA-3 DARI DAUN KROKOT (<i>Portulaca oleracea L.</i>) DENGAN PELARUT ALKOHOL <i>FOODGRADE</i> DAN ENKAPSULASI MENGGUNAKAN METODE <i>PLATE-DRYING</i> .....</b>	<b>119</b>
Abstrak .....	119

PENDAHULUAN .....	120
METODE.....	124
HASIL DAN PEMBAHASAN .....	127
SIMPULAN.....	137
Daftar Pustaka.....	138
<b>BAB VI. KEKAYAAN JENIS TANAMAN BERPOTENSI</b>	
<b>ATSIRI DI DESA NGESREPBALONG,</b>	
<b>KABUPATEN KENDAL.....</b>	<b>140</b>
Abstrak .....	140
PENDAHULUAN .....	141
DESA NGESREPBALONG .....	142
TANAMAN ATSIRI.....	145
KEKAYAN JENIS TANAMAN BERPOTENSI ATSIRI DI DESA	
NGESREPBALONG .....	147
SIMPULAN.....	155
UCAPAN TERIMA KASIH .....	156
Daftar Pustaka.....	156
<b>BAB VII. EFEK DAYA PLASMA TERHADAP SIFAT</b>	
<b>FOTOLUMINESEN FILM TIPIS ZnO DOPING Al</b>	
.....	<b>160</b>
Abstrak .....	160
PENDAHULUAN .....	160
ZINC OXIDE (ZnO).....	163
ALUMUNIUM (Al) .....	164
STRUKTUR ZnO:Al .....	165
FILM TIPIS .....	167
SEL SURYA .....	172
DC MAGNETRON SPUTTERING .....	174
PEMBUATAN FILM TIPIS ZnO:Al .....	178
KARAKTERISASI DAN ANALISIS FILM TIPIS ZnO:Al .....	180
SIMPULAN.....	188
UCAPAN TERIMA KASIH .....	189
Daftar Pustaka.....	189

<b>BAB VIII. PENGARUH KOMPOSISI BAHAN TERHADAP MECHANICAL PROPERTIES PADA CRUCIBLE UNTUK PELEBURAN ALUMINIUM .....</b>	<b>197</b>
Abstrak .....	197
PENDAHULUAN .....	198
KOWI/CRUCIBLE.....	201
PENGARUH KOMPOSISI BAHAN TERHADAP KUALITAS CRUCIBLE.....	210
SIMPULAN.....	218
UCAPAN TERIMA KASIH .....	219
Daftar Pustaka.....	219
<b>BAB IX. OPTIMALISASI JENIS PELARUT PADA PERWARNA KULIT UBI UNGU .....</b>	<b>222</b>
Abstrak .....	222
PENDAHULUAN .....	223
PEWARNA MAKANAN.....	224
KULIT UBI UNGU .....	228
METODE EKSTRAKSI.....	229
PEWARNA KULIT UBI UNGU .....	235
SIMPULAN.....	248
UCAPAN TERIMA KASIH .....	248
Daftar Pustaka.....	249

## DAFTAR TABEL

Tabel 1.1. Karakteristik Kitin dan Kitosan .....	21
Tabel 1.2. Hasil Uji Spektra Kitin dan Kitosan .....	27
Tabel 1.3. Beberapa Indikator Titrasi Asam Basa .....	32
Tabel 1.4. Volume NaOH yang Dibutuhkan Untuk Menetralkan HCl 0,1M .....	34
Tabel 4.1. Sifat dan Karakteristik <i>Bio-oil</i> Hasil Pirolisis Biomassa Dibandingkan Dengan Bahan Bakar Komersial (Oasmaa <i>et al.</i> (2012)).....	92
Tabel 5.1. Komposisi Asam Lemak dari Filtrat Hasil Ekstraksi ..	131
Tabel 6.1. Kekayaan Jenis Tanaman Berpotensi Atsiri di Desa Ngesrepbalong .....	147
Tabel 6.2. Jenis Tanaman Berpotensi Atsiri .....	148
Tabel 7.1. Spektrum Emisi Berdasarkan Dekonvolusi (Das & Mondal, 2014) .....	162
Tabel 7.2. Karakteristik Senyawa ZnO.....	163
Tabel 7.3. FWHM dari Film Tipis ZnO:Al dengan Variasi Daya Plasma .....	182
Tabel 8.1. Sifat Fisik dan Mekanik pada <i>Evaporation Boats</i> .....	200
Tabel 8.2. Komposisi Bahan Dalam Pembuatan <i>Crucible</i> .....	206
Tabel 9.1. Bahan Pewarna yang Diizinkan di Indonesia.....	224
Tabel 9.2. Total Fenol, Antosianin, Antioksidan Ubi Jalar Ungu	228
Tabel 9.2. Konstanta Dielektrikum Pelarut Organik .....	234
Tabel 9.3. Kandungan Kadar Air Simplisia Kulit Ubi Ungu .....	242
Tabel 9.4. Kandungan Antioksidan Simplisia Kulit Ubi Ungu ....	243
Tabel 9.5. Ruang Warna Simplisia Kulit Ubi Ungu.....	243
Tabel 9.6. Kandungan Pewarna Kulit Ubi Ungu .....	246
Tabel 9.7. Kandungan Antioksidan Pewarna Kulit Ubi Ungu .....	247
Tabel 9.8. Ruang Warna Pewarna Kulit Ubi Ungu .....	247

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1. Struktur Kitin .....	10
Gambar 1.2. Struktur Kitosan .....	10
Gambar 1.3. Cangkang Udang Halus Ukuran 50 Mesh .....	12
Gambar 1.4. Tahap Penambahan Larutan HCl Menghasilkan Buih yang Cukup Banyak .....	14
Gambar 1.5. Keadaan Larutan selama Proses Deproteinasi .....	15
Gambar 1.6. Proses Deasetilasi .....	17
Gambar 1.7. Spektrum Infra Merah Kitin .....	25
Gambar 1.8. Spektrum Infra Merah Kitosan .....	26
Gambar 1.9. Penentuan DD Kitin Menggunakan Metode <i>Base Line</i> .....	28
Gambar 1.10. Penentuan DD Kitosan Menggunakan Metode <i>Base Line</i> .....	29
Gambar 2.1. Penggunaan <i>Crucible</i> untuk Peleburan Logam .....	40
Gambar 2.2. <i>Fracture</i> pada <i>Crucible</i> karena <i>Melt Wetting</i> pada <i>Crucible</i> Berbahan (a) <i>Glassy Carbon</i> dan (b) <i>Zirconia</i> (Ilias, 2018) .....	41
Gambar 2.3. <i>Fracture</i> pada <i>Crucible</i> Selama Proses <i>Cooling</i> ( <i>Thermal Shock Resistance</i> yang Rendah) (Ilias, 2018) .....	41
Gambar 2.4. <i>Fracture</i> pada <i>Crucible</i> karena Bereaksi dengan Logam yang Dileburkan (Ilias, 2018). .....	42
Gambar 2.5. Crack yang Terjadi pada <i>Crucible</i> (Hendawi et al., 2020) .....	43
Gambar 2.6. Ilustrasi <i>Random Mixing</i> .....	44
Gambar 2.7. Ilustrasi <i>Orderd Mixing</i> .....	45
Gambar 2.8. Mesin <i>Mixer</i> .....	45
Gambar 2.9. Limbah <i>Evaporation Boats</i> .....	46
Gambar 2.10. Mesin <i>Crusher</i> untuk Limbah <i>Evaporation Boats</i> ...	47
Gambar 2.11. Mesh 80 .....	47
Gambar 2.12. Serbuk Limbah <i>Evaporation Boats</i> .....	48

Gambar 2.13. Hasil Uji XRD pada Limbah <i>Evaporation Boats</i> (Fajri <i>et al.</i> , 2021).....	48
Gambar 2.14. Mesin <i>Mixer</i> .....	49
Gambar 2.15. Dimensi Spesimen <i>Crucible</i> .....	50
Gambar 2.16. Spesimen <i>Crucible</i> setelah Proses Kompaksi .....	50
Gambar 2.17. Foto produk <i>crucible</i> dengan beda durasi pencampuran setelah proses sintering .....	51
Gambar 2.18. Proses Pengujian (a) Kekerasan dan (b) Struktur Makro.....	51
Gambar 2.19. Pengaruh Durasi <i>Mixing</i> terhadap Kekerasan Spesimen <i>Crucible</i> .....	52
Gambar 2.20. Pengaruh Durasi <i>Mixing</i> terhadap Torsi (Arifin & Sulong, 2017).....	53
Gambar 2.21. Ilustrasi pada Proses (a) <i>Mixing</i> dan Kompaksi (b) Sintering (Singh <i>et al.</i> , 2019) .....	54
Gambar 2.22. Pengaruh Suhu Sintering terhadap <i>Bulk Density</i> yang Dihasilkan pada Setiap Variasi Durasi <i>Mixing</i> (Aripin <i>et</i> <i>al.</i> , 2014).....	55
Gambar 2.23. Pengaruh Suhu Sintering terhadap Kekerasan yang Dihasilkan pada Setiap Variasi Durasi <i>Mixing</i> (Aripin <i>et</i> <i>al.</i> , 2014).....	56
Gambar 2.24. Hubungan <i>Impact Energy</i> dan Kekerasan (Wang <i>et</i> <i>al.</i> , 2004).....	57
Gambar 2.25. Hubungan <i>Compressive Strength</i> dan Kekerasan (Crucible.com, 2021).....	57
Gambar 2.26. Foto Makro pada Permukaan Spesimen dengan Durasi <i>Mixing</i> 30 Menit .....	58
Gambar 2.27. Foto Makro pada Permukaan Spesimen dengan Durasi <i>Mixing</i> 60 Menit .....	59
Gambar 2.28. Foto Makro pada Permukaan Spesimen dengan Durasi <i>Mixing</i> 90 Menit .....	60
Gambar 3.1. Susunan Panel Surya Secara (a) Seri dan (b) Paralel .	70

Gambar 3.2. Struktur Penyusun Panel Surya .....	71
Gambar 3.3. Jenis-jenis Sel PV .....	72
Gambar 3.4. Penambahan Elektron di Tipe-N dan Lubang di Tipe-P .....	74
Gambar 3.5. Pembangkit Hybrid Sistem Seri .....	77
Gambar 3.6. Pembangkit Hybrid Sistem <i>Switch</i> .....	78
Gambar 3.7. Pembangkit Hybrid Sistem Paralel.....	78
Gambar 3.8. Skema Sistem Interaktif Grid .....	80
Gambar 3.9 . Single Line Diagram Pembangkit Hybrid .....	82
Gambar 3.10. Percobaan Load Flow atau Aliran Daya.....	83
Gambar 4.1. Prediksi Konsumsi Energi Berdasarkan Sumber Energi Dan Sektor Pengguna ( <a href="https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021">https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021</a> ). .....	89
Gambar 4.2. Reaksi yang Terjadi pada Proses Hidrorengkah Fraksi Berat Komponen-komponen <i>Bio-oil</i> . .....	96
Gambar 4.3. Reaksi antara Asam Karboksilat, Aldehyd/Keton, dan Levoglukosan dan Alkohol yang Terjadi Pada Teknik <i>Upgrading Bio-oil</i> Melalui Proses Esterifikasi.....	100
Gambar 4.4. Struktur Satuan dari Zeolit A, Sodalit dan Faujasit (Masoudian <i>et al.</i> , 2013). .....	107
Gambar 4.5. <i>Building Blocks</i> Tipe Zeolit Beta: Lapisan Dasar Bidang a) [001], b) [010], c) [100] dan d) Struktur Pori Zeolit Beta (Leite <i>et al.</i> , 2009). .....	108
Gambar 4.6. Struktur (a) Klinoptilolit dan (b) Mordenit .....	109
Gambar 5.1. Struktur Kimia Asam Lemak Omega-3.....	121
Gambar 5.2. Tumbuhan Krokot Segar yang Baru Dipetik.....	122
Gambar 5.3. Daun Krokot yang sedang Dikeringkan .....	122
Gambar 5.4. Sample Ekstrak Asam Lemak Omega-3 dari Daun Krokot Sebelum Dipekatkan .....	128
Gambar 5.5. Filtrat dari Hasil Ekstraksi Daun Krokot dengan Alkohol <i>Foodgrade</i> 96% Sesudah Dipekatkan .....	129

Gambar 5.6. Massa Filtrat dari Ekstrak Daun Krokot.....	129
Gambar 5.7. Kromatogram GC-MS pada Analisis Filtrat Hasil Ekstraksi Simplisia Daun Krokot.....	132
Gambar 5.8. Kandungan Omega-3 Hasil Ekstraksi dari Beragam Jenis Simplisia dengan Berbagai Jenis Pelarut .....	133
Gambar 5.9. Perbandingan Kandungan Omega-3 pada Simplisia Daun Krokot dan Simplisia Beragam Spesies Rumput Laut .....	134
Gambar 5.10. Enkapsulasi dengan Menggunakan Maltrodekstrin sebagai Bahan Penyalut ( <i>Wall</i> ) untuk Rasio Material Inti : Penyalut (1: 0,5) .....	136
Gambar 5.11. Enkapsulasi Menggunakan Maltrodekstrin sebagai Material Penyalut ( <i>Wall</i> ) untuk Rasio Bahan Inti : Penyalut (1:1) .....	137
Gambar 6.1. Peta Administrasi Desa Ngesrepbalong (Kariada <i>et al.</i> 2020). .....	143
Gambar 6.2. Bagian Tanaman yang Dimanfaatkan sebagai Atsiri .....	155
Gambar 7.1. Struktur Kristal ZnO: (a) Struktur Kubus <i>Rocksalt</i> , (b) Struktur <i>Zinc Blende</i> , dan (c) Struktur <i>Wurtzite</i> (Qi., 2014) .....	164
Gambar 7.2. Struktur Kristal ZnO:Al (Maldonado & Stashans, 2010) .....	166
Gambar 7.3. (i) <i>Photoluminescence (PL)</i> ZnO dan ZnO:Al yang di <i>Annealing</i> pada Temperatur 550°C (Al Farsi <i>et al.</i> , 2021) .....	167
Gambar 7.4. Prinsip Spektroskopi PL .....	169
Gambar 7.5. Spektrum PL Film Tipis ZnO (Mickan, 2017).....	170
Gambar 7.6. Skema <i>Defect</i> pada Film Tipis ZnO:Al Berdasarkan Energi Puncak Emisi PL (Kaur <i>et al.</i> , 2015) .....	170
Gambar 7.7. PL Film Tipis ZnO:Al dengan Variasi Daya Plasma (Srinatha <i>et al.</i> , 2016) .....	171

Gambar 7.8. Spektra PL Film Tipis ZnO:Al (Hu <i>et al.</i> , 2017) .....	172
Gambar 7.9. Struktur Sel Surya Film Tipis (Bagher <i>et al.</i> , 2015)	173
Gambar 7.10. Proses Pengubahan Energi Matahari Menjadi Energi Listrik pada Sel Surya (Sidopekso & Febriwiyanti, 2010) .....	174
Gambar 7.11. Skematik Plasma Argon pada <i>Sputtering</i> (Mickan, 2017) .....	176
Gambar 7.12. Skematik Alat <i>Homemade</i> DC Magnetic Spetturing (Marwoto, et al., 2010) .....	177
Gambar 7.13. Skema Reaksi <i>DC Magnetron Sputtering</i> (Hughes, 2016) .....	178
Gambar 7.14. Hasil Karakterisasi <i>Photoluminiscence</i> Sampel Film Tipis ZnO:Al dengan Variasi Daya Plasma (Astuti <i>et al.</i> , 2019) .....	181
Gambar 7.15. Spektrum <i>Photoluminescence</i> Kristal Film Tipis ZnO:Al dengan Daya Plasma 33W .....	183
Gambar 7.16. Skema Proses Rekombinasi Film Tipis ZnO:Al yang Ditumbuhkan Dengan Daya Plasma 33W .....	185
Gambar 7.17. Spektrum XRD Film Tipis ZnO:Al pada Daya Plasma 26, 28 dan 33W .....	186
Gambar 8.1. Skema Proses <i>Metalizing Plastic</i> pada <i>Vacuum</i> <i>Chamber</i> (Bayus, 2015) .....	198
Gambar 8.2. Hasil Uji XRD pada Limbah <i>Evaporation Boats</i> .....	199
Gambar 8.3. Penggunaan <i>Crucible</i> pada Dapur Induksi .....	202
Gambar 8.4. Penggunaan <i>Crucible</i> pada <i>Microwave Furnace</i> .....	203
Gambar 8.5. Limbah <i>Evaporation Boats</i> .....	204
Gambar 8.6. Mesin <i>Crusher</i> .....	205
Gambar 8.7. Ayakan <i>Mesh</i> 80 .....	205
Gambar 8.8. Serbuk Limbah <i>Evaporation Boats</i> .....	206
Gambar 8.9. Mesin <i>Mixer</i> untuk Mencampurkan Bahan Baku ....	207
Gambar 8.10. Geometri Spesimen Pengujian .....	207
Gambar 8.11. Spesimen <i>Crucible</i> Setelah Proses Kompaksi .....	208

Gambar 8.12. Proses <i>Sintering</i> pada Spesimen <i>Crucible</i> .....	209
Gambar 8.13. Kamera Cannon 600D .....	209
Gambar 8.14. Proses Uji <i>Impact</i> Menggunakan Alat Mesin <i>Impact Gotech</i> .....	210
Gambar 8.15. Pengaruh Komposisi Terhadap Kekuatan <i>Impact</i> pada Spesimen <i>Crucible</i> .....	210
Gambar 8.16. Pengaruh Komposisi Grafit sebagai Aditif Terhadap Kekuatan <i>Impact</i> (Ando, 2018).....	212
Gambar 8.17. Pengaruh Komposisi Kaolin Terhadap Kekuatan <i>Impact</i> (Yang et al., 2017).....	214
Gambar 8.18. Foto Makro dengan Perbesaran 100x pada (a) Spesimen A, (b) Spesimen B, dan (c) Spesimen C.....	216
Gambar 8.19. Foto Makro dengan Perbesaran 100x pada (a) spesimen D, (b) spesimen E, dan (c) spesimen F .....	217
Gambar 8.20. Foto Permukaan <i>Cleavage</i> pada Material Keramik (Poznyak <i>et al.</i> , 2012).....	217
Gambar 8.21. Skema Terjadinya <i>Transgranular Fracture</i> .....	217
Gambar 8.22. Foto Permukaan pada <i>Brittle Fracture</i> .....	218
Gambar 9.1. Skala Ruang Warna L*a*b .....	244
Gambar 9.2. Maserat Kulit Ubi Ungu .....	245



# **BAB I. PEMBUATAN KITIN DAN KITOSAN DARI LIMBAH CANGKANG UDANG SEBAGAI UPAYA MEMANFAATKAN LIMBAH MENJADI MATERIAL MAJU**

**F. W. Mahatmanti<sup>1</sup>, E. Kusumastuti<sup>1</sup>, Jumaeri<sup>1</sup>, M. Sulistyani<sup>1</sup>,  
A. Susiyanti<sup>1</sup>, U. Haryati<sup>1</sup>,  
P. S. Dirgantari<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang  
fwidhi\_kimia@mail.unnes.ac.id, ella.kusuma@mail.unnes.ac.id,  
jumaeri.kimia@mail.unnes.ac.id, martin@mail.unnes.ac.id,  
asihsusiyanti7@gmail.com, Umiharyati99@gmail.com,  
ptrsucidirgantari@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.15294/ik.v1i1.60>

## **Abstrak**

Abstrak pada Bab ini menyajikan tentang pembuatan kitin dan kitosan dari limbah cangkang udang. Cangkang udang merupakan bagian dari udang yang sering dibuang atau dibuat sebagai campuran pakan ternak. Penggunaan limbah cangkang udang sebagai bahan dasar pembuatan kitin dan kitosan sebagai upaya untuk meningkatkan nilai ekonomi cangkang udang. Dalam pembuatan kitin dan kitosan paling banyak dilakukan menggunakan limbah cangkang udang yang mengandung tiga komponen utama yaitu protein (25%-44%), kalsium karbonat (45%-50%) dan kitin (20%-30%). Karakterisasi kitin dan kitosan meliputi penentuan kadar air menggunakan metode gravimetri, penentuan kadar abu, perhitungan derajat deasetilasi menggunakan metode *Base Line* pada spektrum hasil pengujian menggunakan spektrometri infra merah yang dibandingkan dengan metode titrimetri. Kitin dan kitosan dari cangkang udang berhasil disintesis dan memiliki karakteristik sesuai dengan Protan Laboratories dan SNI 7949:2013. Hasil karakterisasi kitin meliputi kadar air sebesar 1,92%, kadar abu 2,06% serta nilai derajat deasetilasi sebesar 51,55%. Hasil karakterisasi kitosan meliputi

kadar air sebesar 1,92%, kadar abu 2,06% serta nilai derajat deasetilasi sebesar 71,20%.

Kata kunci: Limbah, Cangkang Udang, Material Maju,

## PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu negara pengekspor udang terbesar di dunia, selama periode Januari – April 2021 dengan nilai ekspor udang mencapai USD725,98 juta atau 41,56 % terhadap total nilai ekspor (KKP, 2021). Pengolahan udang di Indonesia diekspor dalam bentuk udang beku, yaitu udang yang telah mengalami proses pembuangan bagian kepala, ekor dan cangkang dan hasil buangan ini dianggap sebagai limbah. Selama ini limbah udang hanya dimanfaatkan oleh masyarakat sekitar pabrik pengolahan udang sebagai bahan campuran makanan, misalnya pada proses pembuatan terasi, krupuk udang, petis udang atau dapat juga dijadikan sebagai bahan campuran makanan ternak.

Limbah cangkang udang terdiri dari tiga komponen utama yaitu protein (25%- 44%), kalsium karbonat (45%-50%), dan kitin (15%-20%). Kandungan kitin pada limbah cangkang udang sekitar 20%-50% berat kering (Dompeipen *et al.*, 2016). Dalam cangkang udang, kitin terdapat sebagai muko polisakarida yang berikatan dengan garam-garam anorganik, terutama kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), protein dan lipida termasuk pigmen-pigmen. Metode yang paling banyak diadopsi untuk isolasi polimer kitin dari limbah cangkang adalah dengan proses kimia. Untuk memperoleh kitin dari cangkang udang melibatkan proses-proses pemisahan protein (deproteinasi) dan pemisahan mineral (demineralisasi). Reaksi pembentukan kitosan dari kitin merupakan reaksi hidrolisa suatu amida oleh suatu basa. Kitin bertindak sebagai amida dan NaOH sebagai basanya.

Kitin dan kitosan memiliki kegunaan yang sangat luas dalam kehidupan sehari-hari misalnya sebagai adsorben limbah logam berat dan zat warna, pengawet, anti jamur, kosmetik, farmasi, flokulan, anti kanker, dan anti bakteri. Sifat afinitas antimikroba dari kitosan dalam melawan bakteri atau mikroorganisme tergantung dari berat molekul dan derajat deasetilasi. Berat

molekul dan derajat deasetilasi yang lebih besar menunjukkan aktifitas antimikroba yang lebih besar. Kitosan memiliki gugus fungsional amina ( $-NH_2$ ) yang bermuatan positif yang sangat reaktif, sehingga mampu berikatan dengan dinding sel bakteri yang bermuatan negatif. Ikatan ini terjadi pada situs elektronegatif di permukaan dinding sel bakteri. Selain itu, karena  $-NH_2$  juga memiliki pasangan elektron bebas, maka gugus ini dapat menarik mineral  $Ca^{2+}$  yang terdapat pada dinding sel bakteri dengan membentuk ikatan kovalen koordinasi. Bakteri gram negatif dengan lipopolisakarida dalam lapisan luarnya memiliki kutub negatif yang sangat sensitif terhadap kitosan. Dengan demikian kitosan dapat digunakan sebagai bahan anti bakteri/pengawet pada berbagai produk pangan karena aman, dan tidak berbahaya. Selain itu kitosan sendiri memiliki beberapa manfaat bagi manusia, sehingga merupakan bahan perdagangan yang memiliki nilai ekonomi yang tinggi. Pada Bab 1 ini akan dibahas mengenai cara melakukan sintesis dan mengkarakterisasi kitin dan kitosan dari limbah cangkang udang sebagai upaya memanfaatkan limbah menjadi material maju.

## **MATERIAL MAJU**

Menurut *Advanced Material Sector Report* (2014), Material Maju adalah modifikasi dari jenis material yang sudah ada untuk memperoleh performa yang superior pada satu karakter atau lebih. Dalam hal ini, bila suatu material maju diolah dengan baik, akan dihasilkan nilai (value) yang lebih besar dan unggul. Material ini dikembangkan hingga tiba di titik di mana material memiliki fungsi unik yang telah diidentifikasi serta cukup besar bagi para pengembang untuk menguji dan memvalidasi agar dapat menciptakan produk yang baru. Material ini dapat berupa material yang memang baru ditemukan atau material yang sudah ada, namun dengan perkembangan teknologi dikaji kembali sifat-sifat material tersebut hingga menghasilkan modifikasi tertentu yang baru. Di Indonesia sendiri, kebutuhan akan material jenis ini sangat besar. Material Maju merupakan bagian paling penting untuk mendukung industri manufaktur di Indonesia hingga masuk ke

dalam 8 fokus pembangunan Iptek. Terbukti dengan dicanangkannya 6 bidang fokus industri meliputi material di bidang kesehatan dan obat, energi, pangan, teknologi informasi dan komunikasi, transportasi, dan pertahanan dan keamanan di mana material jenis ini sangat dibutuhkan. Selama ini, kebanyakan kebutuhan material tersebut dapat dipenuhi dengan memesan lewat luar negeri. Padahal pembangunan industri material maju ini bertujuan untuk memenuhi segala kebutuhan dasar segala bidang teknologi.

### *1. Kualifikasi Material Maju.*

Suatu material dapat digolongkan dalam material cerdas jika memenuhi kualifikasi yang terkait dalam 5 sifat berikut ini :

1. Sifat teknis, yaitu termasuk dalam karakteristik mekanis seperti aliran listrik, kelelahan dan kekuatan peluruhan dan karakteristik perilaku seperti listrik, memulihkan kerusakan, panas, dan tahan api;
2. Sifat teknologi, yaitu meliputi kemampuan pengelasan, manufaktur, pengolahan termal, kapasitas tingkat limbah, otomatisasi dan perbaikan;
3. Kriteria ekonomi, terkait dengan bahan baku dan biaya produksi, biaya pasokan dan ketersediaan;
4. Karakteristik lingkungan, yaitu termasuk fitur seperti toksisitas dan polusi; dan
5. Kriteria pembangunan berkelanjutan, yaitu penggunaan kembali dan kapasitas daur ulang.

Material maju dapat dihasilkan melalui modifikasi bentuk struktur ataupun ikatan molekul suatu unsur alam hingga sifatnya menjadi jauh lebih baik, bahkan superior.

### *2. Penggolongan Material Maju*

Berikut adalah penggolongan material maju yang sering digunakan:

1. Besi dan alloy seperti biasanya dipergunakan untuk pesawat terbang dan digunakan sebagai bahan dasar mobil di industri pertahanan. Selain itu dikembangkan juga pada besi amorf berdasar campuran (alloys) yang dikombinasikan dengan liquid metal yang menghasilkan

kekuatan yang lebih besar, diestimasi akan menjadi dua sampai tiga kali lebih kuat daripada besi terbaik. Dan juga lebih ringan daripada aluminium atau titanium akan tetapi lebih murah daripada material komposit.

2. *Structural ceramic*, jika keramik konvensional merupakan isolator maka keramik oksida dapat menghasilkan superkonduktor contohnya intan dan silikon karbida yang mempunyai konduktivitas termal tinggi daripada aluminium atau tembaga.
3. Polimer bermanfaat dalam mengurangi noise industri aerospace, transportasi, konstruksi, medis, marine
4. Komposit maju merupakan perpaduan dari satu atau dua material yang berbeda baik dari sifat fisik dan kimianya dan menghasilkan material dengan sifat yang sangat berbeda. Biasanya komposit ini dipergunakan untuk material bangunan yaitu semen.
5. Elektronik, magnetik dan material optik seperti semikonduktor dimanfaatkan sebagai elektronik circuit yang terintegrasi, peralatan optoelektronik dan juga untuk photovoltaik.
6. Medis dan dental material seperti alumina, kalsium fosfat dan komposit asam laktat yang diperkuat dengan serat karbon.
7. Material katalis terdiri dari material katalis homogen meliputi: silika, alumina, silika-alumina, zeolit, clay (lempung), dan MCM-41. Material katalis heterogen, zeolit terapan logam dan clay (lempung) terapan logam. Titanium oksida dan modifikasinya dijelaskan sebagai material fotokatalis.
8. Material untuk bahan bangunan. Bahan bangunan adalah setiap bahan yang digunakan untuk tujuan konstruksi. Banyak bahan alami, seperti tanah liat, pasir, kayu dan batu, bahkan ranting dan daun telah digunakan untuk membangun bangunan. Selain dari bahan alami, produk buatan banyak digunakan, dan beberapa lagi kurang sintetis

Material maju merupakan material yang dikembangkan untuk memenuhi kebutuhan spesifik dalam memenuhi persyaratan baru

akibat dari perubahan yang spesifik dalam pasar ataupun faktor lain. Perubahan yang menunjang material maju sangat dibutuhkan antara lain untuk kemajuan ilmu pengetahuan dan teknologi sehingga dapat meningkatkan kualitas teknologi yang berbasis nanomaterial dan nanoteknologi. Nanoteknologi adalah teknologi yang didasarkan pada rekayasa sifat-sifat material yang berukuran nanometer.

### *3. Pemanfaatan Material Cerdas*

Berikut adalah pemanfaatan dan pengaplikasian material cerdas:

1. Bidang energi, dalam bentuk sel surya, reactor nuklir dan peralatan penyimpan energi.
2. Bidang manufaktur meliputi: nanomaterial, Superkonduktor dan semikonduktor untuk, dan alloy, komposit, polimer untuk keperluan kendaraan (mobil listrik, pesawat terbang, kapal).
3. Teknologi Kesehatan, untuk keperluan gigi palsu, pemantauan kesehatan struktural.
4. Teknologi pangan, Di bidang pengolahan pangan, teknologi nano paling banyak dan paling cepat perkembangan penerapannya untuk kemasan pangan. Dalam hal ini penerapan teknologi nano memungkinkan perbaikan sifat fisik dan mekanis kemasan, di antaranya gas barrier, daya serap air, kekuatan, ringan, dan dekomposisi, serta pengembangan kemasan aktif dan pintar yang dilengkapi antimikroba nano, sensor nano, dan nano-barcodes yang dapat mempertahankan mutu (di antaranya kesegaran) dan keamanan produk pangan, membantu keterlacakan, dan monitoring kondisi produk selama distribusi dan penyimpanan, serta mempermudah deteksi cemaran dan kerusakan sebelum dikonsumsi.
5. Teknologi ruang angkasa, dikembangkan para Peneliti dari Australia. Material nanometer yang dikembangkan akan memberikan perlindungan bagi para astronot dari radiasi berbahaya luar angkasa.
6. Teknologi nuklir, pemanfaatan aplikasi isotop dan radiasi pada material oligo kitosan, polimer, plastik mudah urai dan juga material penyerap air. Pemanfaatan teknologi nuklir untuk

- pembuatan material oligo kitosan yang dimanfaatkan di bidang pertanian yaitu sebagai promotor pada tumbuhan.
7. Teknologi rekayasa structural, sebagai contoh: metode sol-gel untuk pembuatan zeolite X44, metode sol-gel untuk pembuatan nanopartikel PbS, metode sol-gel untuk pembuatan spinel litium mangan oksida ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ).
  8. Dalam bidang biomedis. Biomaterial memainkan peran utama dalam mengganti atau memperbaiki fungsi dari setiap sistem utama tubuh seperti implan perangkat ortopedik, implan jantung (seperti katup jantung buatan dan alat pacu jantung), implan jaringan lunak (seperti implan payudara dan suntik kolagen), implan gigi untuk mengganti gigi/sistem akar dan jaringan tulang di rongga mulut, termasuk juga seperti peredaran darah dan saraf

Material maju yang juga meluas aplikasinya adalah polimer dan keramik oksida, di antaranya digunakan membuat membran atau sistem penyaring. Pengembangan teknologi itu, antara lain, menghasilkan sistem penyaring air laut dalam sistem destilasi dan alat cuci darah. Berbagai aplikasi membran itu ditunjang pada pembuatan pori ukuran nanometer (Ristek, 2013).

## KITIN

Kata "kitin" berasal dari bahasa Yunani, yaitu "*chiton*", yang berarti baju rantai besi. Kata ini menggambarkan fungsi dari material kitin sebagai jaket pelindung pada invertebrata. Kitin pertama kali diteliti oleh Bracant pada tahun 1811 dalam residu ekstrak jamur yang dinamakan "*fugine*". Pada tahun 1823, Odier mengisolasi suatu zat dari kutikula serangga jenis *elytra* dan mengusulkan nama "kitin". Pada umumnya kitin dialam tidak berada dalam keadaan bebas, akan tetapi berikatan dengan protein, mineral, dan berbagai macam pigmen.

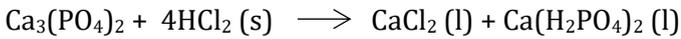
Kitin di alam dapat ditemui pada alga, nematoda, kelompok arthropoda, crustaceae, mollusca, protozoa, dan fungi. Kitin adalah bahan structural dalam endoskeleton artropoda (serangga, udang, kepiting) dan *cephalopoda* (sotong, cumi-cumi). Sumber kitin terbanyak diperoleh dari kelas crustaceae seperti udang, rajungan, dan kepiting. Sumber kitin terdapat pula pada bagian kulit ulat

hongkong. Kandungan kitin dari beberapa spesies diantaranya pada kepiting sebesar 60 %, udang 42-57 %, cumi-cumi 40%, dan kerang 14-35%, serta ulat hongkong sebesar 12,8%. Proporsi kitin tertinggi ditemukan pada krustasea hingga 30%, dan juga ditemukan di beberapa jamur dan alga. Kitin terletak di serat cangkang krustasea dan dicampur dengan garam mineral (kalsium karbonat), protein, pigmen, dan lipid. Polimer kitin tersusun dari monomer 2-asetamida-2-deoksi-D-glukosa (N-asetilglukosamin). Ikatan antara monomer kitin adalah posisi  $\beta$ -(1-4). Struktur molekul kitin adalah rantai lurus yang panjang. Dalam pembuatan kitin dan kitosan paling banyak dilakukan menggunakan limbah cangkang udang yang mengandung tiga komponen utama yaitu protein (25%-44%), kalsium karbonat (45%-50%) dan kitin (20%-30%). Oleh karena itu, untuk mendapatkan kitin dari limbah cangkang udang melibatkan proses pemisahan seperti pemisahan protein (deproteinasi) dan pemisahan mineral (demineralisasi), sedangkan untuk mendapatkan kitosan membutuhkan proses deasetilasi. Berdasarkan penelitian Dompeipen *et al.*, (2016), proses deproteinasi bertujuan untuk memutuskan ikatan antara protein dan kitin dengan menambahkan natrium hidroksida. Pada reaksi deproteinasi akan terbentuk gelembung-gelembung pada permukaan larutan, larutan pada ekstraktor akan menjadi sedikit mengental dan berwarna kemerahan. Pengentalan larutan pada ekstraktor disebabkan oleh kandungan protein pada *crude* kitin yang dilepaskan dan dikombinasikan dengan ion  $\text{Na}^+$  dalam larutan untuk membentuk natrium proteinat. Pada tahap deproteinasi, protein diekstraksi berbentuk ikatan Na-protein, dimana ion  $\text{Na}^+$  mengikat ujung rantai protein yang bermuatan negatif dan menyebabkan pengendapan. Proses demineralisasi bertujuan untuk menghilangkan garam atau mineral anorganik dari cangkang udang. Kandungan mineral utama adalah  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  dalam jumlah kecil, mineral yang terdapat pada cangkang udang lebih mudah dipisahkan daripada protein karena hanya melekat secara fisik. Proses demineralisasi yaitu dengan mencampurkan limbah cangkang udang dengan larutan HCl 1 N di dalam ekstraktor yang akan membentuk banyak busa dan gelembung, hal ini

dikarenakan pembentukan gas karbon dioksida dan H<sub>2</sub>O di permukaan larutan. Reaksi demineralisasi ditunjukkan dengan persamaan (1) dan (2).

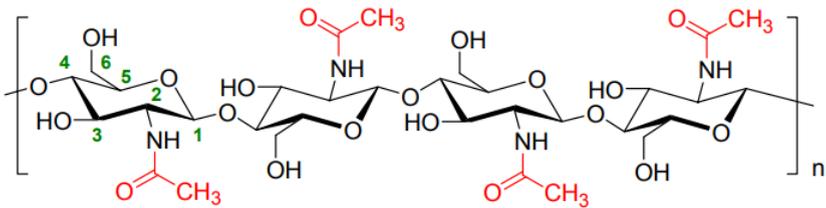


(1)



(2)

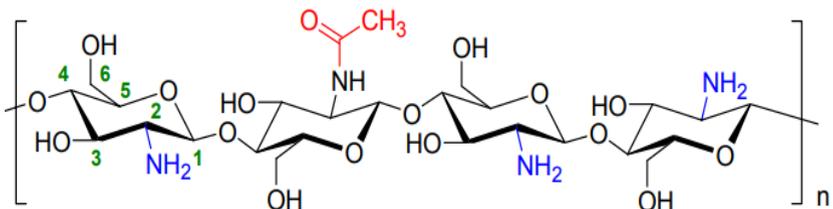
Crude kitin pada tahap demineralisasi dicuci dengan air berlebih untuk menghilangkan HCl yang masih ada dalam kitin, sehingga kitin tidak hancur saat bereaksi dengan basa kuat NaOH pada tahap deproteinasi. Terbentuknya gas CO<sub>2</sub> menunjukkan reaksi terus menerus antara asam klorida dengan garam mineral yang terkandung dalam limbah cangkang udang. Dalam proses ini, protein, lemak, fosfor, magnesium dan besi turut terbang. Menurut Dompeipen *et al* (2016), dari sudut pandang kimia, asam atau basa dapat digunakan untuk reaksi deasetilasi kitin, tetapi ikatan glikosidik sangat sensitif terhadap asam, sehingga basa lebih umum digunakan untuk reaksi deasetilasi. Reaksi deasetilasi kitin dilakukan secara heterogen dan homogen. Reaksi deasetilasi kitin pada dasarnya merupakan reaksi pengubahan gugus asetil (-NHCOCH<sub>3</sub>) pada kitin menjadi gugus amina (-NH<sub>2</sub>). Mekanisme deasetilasi kitin terjadi dalam larutan alkali. Karbon karbonil dari senyawa ester dalam larutan alkali dapat diserang oleh nukleofil baik tanpa sebelum protonasi. Proses deasetilasi gugus asetil dalam asetamida kitin dapat dijelaskan sebagai berikut: gugus karbon karbonil diserang oleh nukleofil OH- sehingga terjadi reaksi adisi membentuk zat antara, kemudian zat antara mengalami reaksi eliminasi sehingga gugus asetil pada asetamida kitin membentuk asetat. Proses deasetilasi ini yang membentuk kitosan. Struktur kitin disajikan pada Gambar 1.1.



Gambar 1.1. Struktur Kitin

## KITOSAN

Kitosan merupakan polisakarida turunan kitin deasetilasi yang paling banyak terdapat di alam selain selulosa (Kumari *et al.*, 2017). Kitosan merupakan satu-satunya polisakarida basa di alam, sedangkan selulosa, dekstan, pectin, asam alginat, agar-agar, pati, karagenan, dan lain-lain bersifat netral atau asam. Kitosan tidak beracun, tidak berasa, biokompatibel, dan *biodegradable* (Bakshi *et al.*, 2020). Kitosan [(poli-(2-amino-2-deoxy-β-(1-4)D-glukopiranos)] adalah senyawa poli aminosakarida yang disintesis untuk menghilangkan sebagian 2-asetil dari kitin [poli(2-asetilamina)-2-deoxy-β-(1-4)D-glukopiranos)], bipolimer linear dengan 2000-5000 unit monomer dan glikosida β-(1-4). Kitosan (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> adalah senyawa dalam bentuk padatan amorf berwarna kuning-putih, merupakan polielektrolit, biasanya larut dalam asam organik, memiliki pH sekitar 4-6,5 tetapi tidak larut pada nilai pH yang lebih rendah atau lebih tinggi. Kelarutan dipengaruhi oleh berat molekul dan derajat deasetilasi (Dompeipen *et al.*, 2016). Struktur kitosan disajikan pada Gambar 1.2.



Gambar 1.2. Struktur Kitosan

Kitosan mempunyai kegunaan yang sangat luas, tercatat sekitar 200 jenis penggunaannya, dari industri pangan, bioteknologi, farmasi, dan kedokteran, serta lingkungan. Di industri penjernihan air, kitosan telah banyak dikenal sebagai bahan penjernih. Kitosan juga banyak digunakan di dunia farmasi dan kosmetik, misalnya sebagai penurun kadar kolesterol darah, mempercepat penyembuhan luka, dan pelindung kulit dari kelembaban. Sifat kitosan sebagai polimer alami mempunyai sifat menghambat absorpsi lemak, penurun kolesterol, pelangsing tubuh, atau pencegahan penyakit lainnya. Sifat khas kitosan yang lain adalah kemampuannya untuk menurunkan kandungan LDL kolesterol sekaligus mendorong meningkatkan HDL kolesterol dalam serum darah. Peneliti Jepang menjuluki kitosan sebagai suatu senyawa yang menunjukkan zat hipokolesterolemik yang sangat efektif. Dengan kata lain, kitosan mampu menurunkan tingkat kolesterol dalam serum dengan efektif dan tanpa menimbulkan efek samping.

Kitosan dapat dimodifikasi menjadi berbagai bentuk seperti, a) bentuk serpihan, b) hidrogel kitosan. Melarutkan kitosan dalam asam asetat merupakan cara sederhana untuk membentuk hidrogel kitosan. Hidrogel kitosan yang dibentuk oleh penambahan bahan senyawa pengikat silang disebut hidrogel kitosan kovalen atau ionik. Pengikat silang yang digunakan merupakan molekul berbobot molekul lebih rendah dari pada bobot molekul kedua rantai polimer yang akan diikat silang, c) kitosan berbentuk membran. Membran dapat disiapkan dengan menggunakan beberapa metode antara lain pelelehan, pengepresan, Trac-etching, dan pembalikan fase. Pembalikan fase adalah proses yang mengubah polimer dari bentuk larutan menjadi bentuk padatan secara terkontrol. Mahatmanti *et al* (2014) membuat membran kitosan dengan penambahan silika yang diisolasi dari abu sekam padi, d). Kitosan berbentuk butiran (*beads*). Kitosan dapat dibuat menjadi bentuk butiran dengan pelarutan 3 g kitosan dalam 100 mL larutan asam asetat 1% yang diteteskan pada larutan NaOH 4% maka diperoleh butiran berbentuk bola. Kitosan berbentuk butiran yang terbentuk dikumpulkan dan dicuci dengan aquades

(Susilowati, *et al* 2018). Semakin kecil ukuran kitosan, maka luas permukaan kitosan akan semakin besar.

## **SINTESIS KITIN DAN KITOSAN**

Sintesis kitin dan kitosan berdasarkan penelitian Mahatmanti *et al.*, 2010 dan Nurmala *et al.*, 2018, sampel cangkang udang setelah dipreparasi akan melalui tahapan demineralisasi, deproteinasi dan deasetilasi.

### **1. Preparasi Sampel Cangkang Udang**

Limbah cangkang udang yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari salah satu penjual udang di Pasar Kobong, Kota Semarang. Jenis udang yang digunakan yaitu udang windu. Cangkang udang diperlakukan dengan cara dicuci menggunakan air mengalir dengan tujuan untuk menghilangkan pengotor yang ada dalam cangkang udang. Cangkang udang dijemur di bawah sinar matahari selama 12 jam sehingga dihasilkan tekstur cangkang yang kering dan mudah dihancurkan. Setelah itu dihaluskan dengan cara di tumbuk sampai halus lalu dilakukan pengayakan 50 mesh. Serbuk halus cangkang udang yang dihasilkan berwarna coklat kemerahan dengan ukuran 50 mesh dapat dilihat pada Gambar 1.3. Cangkang udang tersebut kemudian akan melalui proses sintesis kitosan yang terdiri dari 3 tahap yaitu tahap demineralisasi, deproteinasi, dan deasetilasi.



Gambar 1.3. Cangkang Udang Halus Ukuran 50 Mesh

## 2. Sintesis Kitin

Proses sintesis kitin meliputi: 1) proses demineralisasi dilakukan dengan melarutkan serbuk cangkang udang dalam larutan HCl 1 M dengan perbandingan 1:10 (g serbuk/mL HCl). Campuran dipanaskan pada suhu 75°C di atas *hotplate* selama 4 jam sambil diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik pada kecepatan 500 rpm kemudian disaring. Residu (padatan) yang didapat dicuci dengan aquades hingga pH netral. Padatan tersebut dikeringkan dalam oven selama 6 jam pada suhu 70°C. Setelah itu, residu didinginkan dalam desikator selama 5 menit, 2) proses deproteinasi, serbuk hasil proses demineralisasi ditambahkan dengan larutan NaOH 3,5% dengan perbandingan 1:10 (g serbuk/mL NaOH). Campuran dipanaskan selama 4 jam pada suhu 68°C sambil diaduk pada kecepatan 500 rpm kemudian larutan disaring. Residu berbentuk padatan yang didapat dicuci dengan aquades hingga pH netral. Padatan tersebut dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 6 jam dan kemudian didinginkan dalam desikator. Setelah kering dilakukan karakterisasi dengan spektroskopi infra merah, uji kadar air dan uji kadar abu.

### a. Proses Demineralisasi

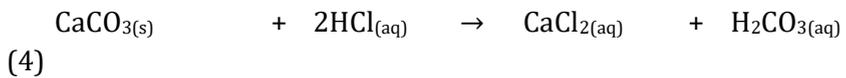
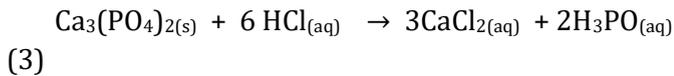
Tahap demineralisasi bertujuan untuk menghilangkan kandungan mineral, utamanya  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  dalam jumlah kecil yang terkandung dalam cangkang udang (Agustina *et al.*, 2015). Secara umum tahap demineralisasi menggunakan larutan asam klorida (HCl) atau asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dalam keadaan tertentu. Dalam penelitian ini menggunakan larutan HCl dikarenakan dalam melarutkan kalsium tingkat keefektifan HCl lebih tinggi 10% daripada  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pada tahap ini, serbuk udang hasil preparasi sebanyak 260,55 g dilarutkan ke dalam larutan HCl 1 M sebanyak 2605,53 mL menghasilkan larutan terbentuk gelembung gas berupa  $\text{CO}_2$ . Hal tersebut mengindikasikan berlangsungnya reaksi pemisahan mineral antara asam klorida dengan garam mineral yang terkandung dalam cangkang udang. Gelembung gas dan buih yang terbentuk dalam jumlah volume

yang cukup besar hingga memenuhi gelas kimia seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.4.



Gambar 1.4. Tahap Penambahan Larutan HCl Menghasilkan Buih yang Cukup Banyak

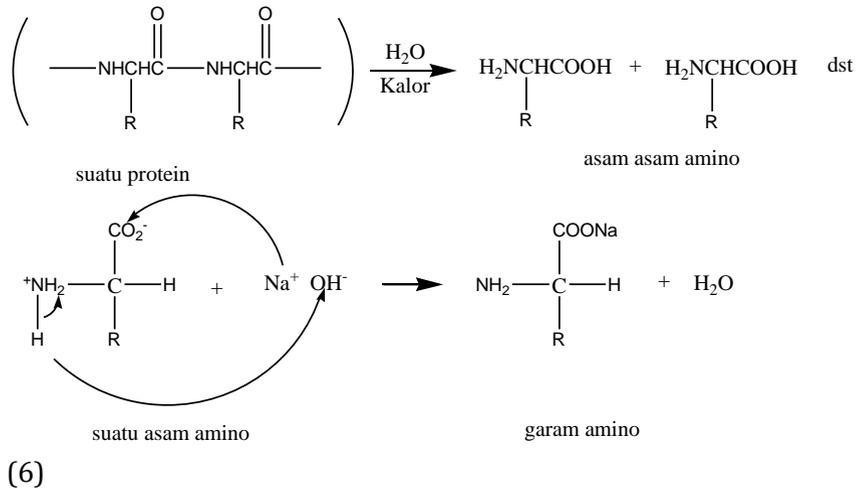
Penambahan larutan HCl dilakukan secara bertahap agar reaksi yang terjadi lebih merata. Reaksi yang terjadi seperti yang ditunjukkan pada persamaan (3), (4) dan (5).



Tahap ini memegang peranan penting dalam isolasi kitin yaitu pada kualitas kitin dalam hal kadar abu. Semakin rendah kadar abu kitin yang diperoleh maka semakin bagus kitin yang dihasilkan. Besarnya rendemen yang dihasilkan pada tahap demineralisasi sebesar 53,08%.

### b. Proses Deproteinasi

Reaksi yang terjadi selama proses deproteinasi disajikan persamaan (6). Gambar 1.5. menunjukkan keadaan larutan yang terjadi selama proses deproteinasi.



Gambar 1.5. Keadaan Larutan selama Proses Deproteinasi

Serbuk hasil proses demineralisasi selanjutnya dilakukan proses deproteinasi dengan tujuan untuk menghilangkan atau melepaskan ikatan protein pada cangkang udang. Protein yang

terkandung dalam cangkang udang larut dalam larutan basa. Pada tahap deproteinasi ini serbuk udang sebanyak 138,2950 g direaksikan dengan larutan NaOH 3,5 % sebanyak 1382,950 mL dan dipanaskan selama 4 jam pada suhu 68°C sambil diaduk pada kecepatan 500 rpm. Tujuan dilakukan pengadukan dan pemanasan adalah agar proses degradasi dan pengendapan protein berlangsung secara sempurna dengan mempercepat pengikatan larutan NaOH dengan ujung rantai protein pada cangkang udang (Agustina *et al.*, 2015).

Pada reaksi deproteinasi ini terjadi pemutusan ikatan protein ditandai dengan larutan berubah menjadi sedikit mengental dan berwarna kemerahan (Gambar 1.5). Hal ini sesuai dengan penelitian Tobing *et al* (2011) bahwa dalam proses deproteinasi bukti protein yang terkandung dalam kitin terlepas yaitu larutan akan berubah menjadi mengental dan berwarna kemerahan. Protein tersebut terlepas dan berikatan dengan Na<sup>+</sup> membentuk natrium proteinat yang dapat larut dalam proses pencucian. Serbuk kitin yang dihasilkan pada proses ini sebanyak 45,96 g dengan rendemen sebesar 53,08%

### 3. Sintesis Kitosan

Kitin kemudian dihilangkan gugus asetilnya dengan cara merefluks serbuk kitin dalam NaOH 60% selama 4 jam pada temperature 120°C. Residu hasil deasetilasi kemudian dicuci dengan aquades hingga netral kemudian disaring, lalu dikeringkan dengan oven. Kitosan dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometri infra merah untuk melihat gugus fungsi dan derajat deasetilasi, serta dilakukan uji kadar air dan kadar abu

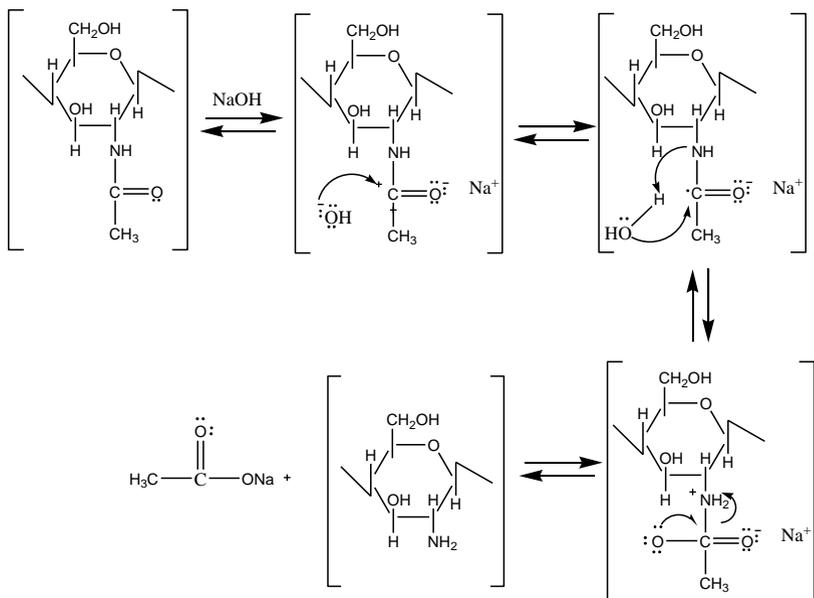
#### Proses Deasetilasi

Proses perubahan kitin menjadi kitosan melalui proses deasetilasi dimana pada proses ini mengalami penghilangan gugus-gugus asetil (-COCH<sub>3</sub>) yang terkandung dalam kitin melalui reaksi dengan larutan alkali. Penambahan larutan alkali ini bertujuan untuk memutus ikatan antara gugus asetil dengan gugus nitrogen agar berubah menjadi gugus amina (-NH<sub>2</sub>). Pada penelitian ini

menggunakan serbuk hasil deproteinasi sebanyak 45,96 g yang direaksikan dengan larutan alkali NaOH 60% sebanyak 459,61 mL dengan pemanasan pada suhu refluks 120°C selama 4 jam, seperti disajikan pada Gambar 1.6. Reaksi yang terjadi pada proses deasetilasi disajikan pada persamaan 7.



Gambar 1.6. Proses Deasetilasi



(7)

Tingginya konsentrasi larutan alkali dan suhu pada proses deasetilasi mempengaruhi besarnya derajat deasetilasi yang dihasilkan. Konsentrasi tinggi larutan NaOH yang digunakan menyebabkan depolimerisasi pemutusan ikatan rangkap pemutusan ikatan rangkap pada gugus karboksil dengan nitrogen sehingga akan meningkatkan besarnya derajat deasetilasi. Besarnya konsentrasi NaOH ini juga sebagai parameter keberhasilan proses deasetilasi. Eliminasi gugus asetil akan meningkat jika konsentrasi NaOH yang digunakan tinggi sehingga interaksi antara ion dengan gugus asetamida pada kitin akan meningkat dan akan semakin banyak gugus amina yang terbentuk.

Faktor lain yang mempengaruhi keberhasilan proses deasetilasi yaitu waktu reaksi. Semakin lama waktu reaksi maka proses deasetilasi bisa berlangsung sempurna. Hal tersebut dikarenakan reaksi adisi hidroksil NaOH membutuhkan waktu yang cukup untuk melepaskan gugus asetil sehingga semakin lama waktu reaksi maka semakin banyak gugus asetil yang tereliminasi. Selain itu juga suhu berpengaruh pada keberhasilan proses deasetilasi suhu yang tinggi dapat mempercepat proses deasetilasi berjalan lebih cepat. Hal ini dikarenakan gerak molekul meningkat saat suhu meningkat sehingga proses tumbukan antar partikel akan lebih cepat dan gugus asetil mengalami pemutusan lebih cepat.

Pada proses ini larutan menjadi keruh yang disebabkan terbentuknya natrium asetat dalam larutan. Reaksi yang terjadi yaitu reaksi adisi dan eliminasi. Gugus  $\text{OH}^-$  masuk ke dalam gugus  $\text{NHCOCH}_3$  yang kemudian terjadi reaksi eliminasi gugus  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  menghasilkan kitosan. Hasil dari proses ini yaitu serbuk kitosan berwarna putih keruh sebanyak 29,43 g sehingga didapatkan randemen sebesar 64,22%.

## **KARAKTERISASI KITIN DAN KITOSAN**

### *1. Penentuan Kadar Abu*

Sampel sebanyak 2-5 g ditimbang dalam krus porselin kering yang sudah diketahui beratnya, kemudian pijarkan dalam

*muffle* sampai didapatkan abu berwarna keputih-putihan sambil diaduk. Krus dan abu didinginkan dalam eksikator selama 30 menit. Setelah dingin abu ditimbang. Perhitungan kadar abu dilakukan dengan rumus pada persamaan (8) (AOAC., 1999):

$$\% \text{ kadar abu} = \frac{x-y}{z} \times 100\%$$

(8)

Keterangan :

x : berat krus dan sampel awal (g)

y : berat krus dan abu kering (g)

z : berat sampel awal (g)

Kadar abu pada kitin dan kitosan merupakan parameter keberhasilan proses demineralisasi yang dilakukan dan untuk mengetahui kandungan mineral yang ada dalam suatu bahan. Selain itu juga, kadar abu digunakan untuk menunjukkan kemurnian kitin dan kitosan yang dihasilkan. Semakin rendah kadar abu yang dihasilkan maka semakin rendah juga kandungan mineralnya sehingga mutu dan tingkat kemurnian kitin dan kitosan akan semakin tinggi. Proses pengadukan (aglitasi) mempengaruhi penghilangan mineral. Proses pengadukan yang konstan mendistribusikan panas secara merata sehingga pelarut HCl mengikat mineral sepenuhnya. Jika pengadukan tidak konstan maka panas yang dihasilkan tidak merata, sehingga reaksi penyatuan mineral oleh pelarut juga tidak sempurna.

Selain itu, proses pencucian yang baik untuk mencapai nilai pH netral juga mempengaruhi kadar abu. Mineral yang terpisah dari bahan dan terikat pada pelarut dapat dihilangkan dan dilarutkan dengan air. Pencucian yang tidak sempurna berarti mineral yang dilepaskan dapat menempel kembali ke permukaan molekul kitin atau kitosan. Hasil kadar abu pada kitin sebesar 1,89% sedangkan untuk besarnya kadar abu pada kitosan sebesar 1,52%. Dari hasil tersebut mengindikasikan bahwa kandungan mineral yang tersisa pada kitin dan kitosan sangat sedikit. Hal ini mengindikasikan bahwa proses demineralisasi pada proses sintesis kitin berjalan dengan baik sehingga kandungan mineral

yang tersisa tidak banyak. Menurut SNI 7949:2013 kadar abu kitin dan kitosan maksimal 5%. Presentase kandungan kadar abu kitosan hasil sintesis memenuhi standar SNI 7949:2013 sehingga dapat digunakan untuk aplikasi komersil.

## 2. Penentuan Kadar Air

Sampel sebanyak 1-2 g ditimbang dalam cawan porselin atau gelas arloji yang telah diketahui beratnya. Setelah itu dimasukkan dalam oven selama 1-2 jam pada suhu 100-105°C. Kemudian didinginkan dalam eksikator selama kurang lebih 30 menit dan ditimbang beratnya. Dipanaskan lagi dalam oven dan didinginkan dalam eksikator hingga berat konstan. Perhitungan kadar air dapat dilakukan dengan rumus pada persamaan (2)(Sudarmadji *et al.*, 1994):

$$\% \text{ kadar air} = \frac{x-y}{z} \times 100\%$$

(9)

Keterangan:

x : berat cawan dan sampel awal (g)

y : berat cawan dan sampel kering (g)

z : berat sampel awal (g)

Analisis kadar air bertujuan untuk mengetahui jumlah kandungan air yang ada dalam kitin dan kitosan dimana dapat diketahui dari banyaknya air yang menguap pada proses pemanasan menggunakan oven. Berdasarkan data SNI 7949:2013, standar maksimal kadar air pada kitin dan kitosan sebesar 12%. Kitosan mudah menyerap udara dan uap air disekitarnya dimana gugus amina, N-asetil dan hidroksil akan pada kitosan akan berikatan hidrogen dengan H<sub>2</sub>O di udara. Oleh karena itu, kadar air kitosan dipengaruhi oleh kelembapan relatif udara pada sekeliling tempat penyimpanan. Konsentrasi NaOH dan suhu deasetilasi tidak mempengaruhi kadar air. Faktor lain yang mempengaruhi kadar air yaitu metode pengeringan, lama pengeringan dan permukaan tempat pengeringan kitosan. Kadar air kitin yang didapatkan

sebesar 5,21% sedangkan untuk kadar air kitosan sebesar 2,37%. Hal ini menunjukkan bahwa kadar air kitin dan kitosan telah memenuhi standar mutu untuk kadar air kitin dan kitosan yaitu  $\leq 10\%$ . Hasil karakteristik kitin dan kitosan disajikan pada Tabel 1.1.

Tabel 1.1. Karakteristik Kitin dan Kitosan

Parameter	Standar Protan Laboratory	SNI	Kitin	Kitosan
Kadar air	$\leq 10\%$	$\leq 12\%$	5,21%	2,37%
Kadar abu	$\leq 2\%$	$\leq 5\%$	1,89	1,52%
Bentuk partikel	Serbuk	Serbuk	Serbuk	Serbuk
Warna	Putih sampai kuning pucat	Putih kekuningan	Coklat	Putih kekuningan




### 3. Penentuan Derajat Deasetilasi

Sifat fisikokimia kitosan yang penting adalah Derajat Deasetilasi (DD). Banyak metode untuk menentukan DD kitosan, diantaranya spektrometri infra merah, spektrometri uv-vis, spektrometri  $^1\text{H-NMR}$ , spektrometri  $^{13}\text{C-NMR}$ , analisis unsur, differential scanning calorimetry (DSC), potentiometric titration, and titrimetric (dos Santos *et al.*, 2009., de Moura *et al.*, 2011., Weißpflog *et al.*, 2021). Metode-metode tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing, tergantung dari tujuan pengujian. Metode spektrometri infra merah digunakan untuk mengkarakterisasi struktur dan gugus fungsi. Spektrometri NMR adalah metode terbaik dan paling akurat yang tersedia saat ini, dan teknik sederhana, tetapi metode ini lebih cocok untuk laboratorium

umum, tidak memerlukan akses dan peralatan mahal untuk analisis rutin. Metode spektrometri UV-Vis memberikan hasil yang baik dengan sensitivitas, akurasi, dan presisi yang tinggi, namun metode ini memiliki sensitivitas dalam memberikan penyerapan pengotor, membutuhkan waktu yang lama dalam preparasi sampel dan seri standar, dan interferensi D-glukosamin pada panjang gelombang N-asetil-D-glukosamin optimum. Spektrometri inframerah merupakan metode analisis yang cepat, namun metode ini memiliki reproduktifitas yang dipengaruhi oleh penentuan baseline dalam menghitung karakteristik absorbansi persik kitosan, dan adanya residu air memberikan puncak serapan  $-NH_2$  dan  $-OH$  sulit dibedakan dalam spektrum inframerah.

Volumetrik adalah sederhana, handal, mudah dilakukan, dan metode murah untuk penentuan DD untuk analisis rutin dengan sensitivitas tinggi, akurasi, dan presisi. Metode-metode tersebut membutuhkan ketelitian dan membutuhkan indikator yang dikenal untuk menentukan titik akhir, namun titrasi potensiometri adalah pilihan dalam menentukan titik akhir Metode titrasi potensiometri lebih mudah dan murah, meskipun interferensi dari residu asam dan alkali. Titrimetri merupakan metode konvensional yang sederhana, reliabel, mudah, biaya rendah, sensitivitas tinggi, akurasi, dan presisi. Kitosan dilarutkan dengan air suling dan direaksikan dengan asam klorida berlebih dan sisanya dititrasi dengan natrium hidroksida. Pengamatan titik akhir titrasi dilakukan dengan indikator visual seperti bromokresol hijau, metil oranye, Fenolftalein atau dengan titrasi potensiometri (Rohyami & Sari, 2021).

Spektrometri inframerah adalah metode yang banyak digunakan untuk menentukan DD kitin dan kitosan, tetapi aspek kuantitatif metode ini dipengaruhi oleh penentuan garis dasar yang digunakan untuk menghitung nilai absorbansi gugus fungsi. Khan *et al.* (2002) telah menguraikan metode penentuan DD kitin dan kitosan berdasarkan tampilan spektra infra merah yang diperoleh. Metode ini sangat umum dan banyak digunakan karena cukup praktis, sederhana dan relative murah namun hasilnya cukup representative untuk dipakai. Metode penentuan DD kitin dan

kitosan berdasarkan spektra infra merah pertama kali dikemukakan oleh Moore dan Robert pada tahun 1978 yang disempurnakan oleh Domszy dan Robert pada tahun 1985 serta Baxter dan kawan-kawan pada tahun 1992 yang mengusulkan perhitungan DD melalui teknik penarikan *baseline*. Penentuan DD dihitung berdasarkan perbandingan rasio absorbansi pita karbonil asetamida (sekitar  $1665\text{ cm}^{-1}$ ) dengan pita hidroksi (sekitar  $3450\text{ cm}^{-1}$ ). Penentuan DD ditentukan dengan persamaan (10)

$$DD (\%) = \left(1 - \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times \frac{1}{1,33}\right) \times 100\%$$

(10)

#### Hasil Uji Gugus Fungsi dan Penentuan DD menggunakan Spektrometri Infra Merah

Spektroskopi adalah studi mengenai interaksi antara cahaya dengan materi. Absorpsi cahaya oleh materi dapat menyebabkan terjadinya perubahan energi translasi, rotasi, vibrasi atau transisi electron dalam molekul. Penyerapan sinar IR menyebabkan terjadinya perubahan vibrasi ikatan atom-atom dalam molekul tersebut. Frekuensi vibrasi ikatan tertentu dalam atom memberi gambaran gugus fungsi dalam suatu molekul. Frekuensi vibrasi ikatan tertentu bersifat khas dan spesifik sehingga memungkinkan pendeteksian jenis ikatan atau gugus fungsi dalam molekul. Spektrum IR bukan satu-satunya sarana penentuan struktur molekul karena hanya mampu memberikan jenis ikatan atau gugus fungsi.

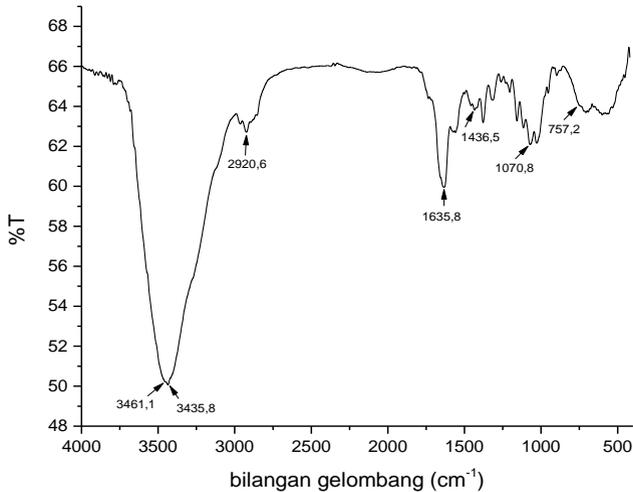
Analisis spektrum infra merah dapat dilakukan dengan cara: a) daerah sidik jari; b) analisis dengan identifikasi gugus fungsi. Daerah sidik jari merupakan spektrum vibrasi molekul. Bentuk spektrumnya rumit dan bermanfaat untuk membandingkan spektrum senyawa yang dianalisis. Jika spektrum vibrasi “yang dicari” sama dengan sidik jari standar maka senyawa dapat diketahui. Sebagai pembanding adalah spektrum infra merah dari berbagai senyawa pada literatur. Cara ini kurang praktis karena ada ribuan senyawa organik.

Analisis identifikasi gugus fungsi dilakukan dengan mengidentifikasi karakteristik spektrum ikatan tertentu, misalnya spektrum ikatan C=O terletak pada  $1700\text{ cm}^{-1}$ , bentuknya runcing (tajam) atau dikatakan spektrum kuat. Spektrum Vibrasi -OH terletak sekitar  $3500\text{ cm}^{-1}$ , pada umumnya berikatan hidrogen sehingga melebar. Spektrumnya tidak tajam. Bila ada ikatan C=O dan gugus -OH maka dimungkinkan senyawa adalah asam.

Patokan umum untuk identifikasi gugus fungsi:

1. Cari daerah frekuensi di atas  $1400\text{ cm}^{-1}$  dan dibawah  $900\text{ cm}^{-1}$
2. Pita vibrasi suatu gugus lebih berarti dari pita ikatan
3. Bedakan pita vibrasi antara keton, asam dan ester serta amida. Di samping melihat vibrasi C=O juga harus dilihat frekuensi C-N dan N-H.
4. Ada atau tidaknya pita vibrasi tertentu keduanya bermanfaat untuk identifikasi, missal tidak ada pita C=O maka asam, ester dan keton serta aldehida tidak mungkin tetapi jika C=O masih perlu bantuan pita yang lain sehingga gugus fungsi dapat diidentifikasi.

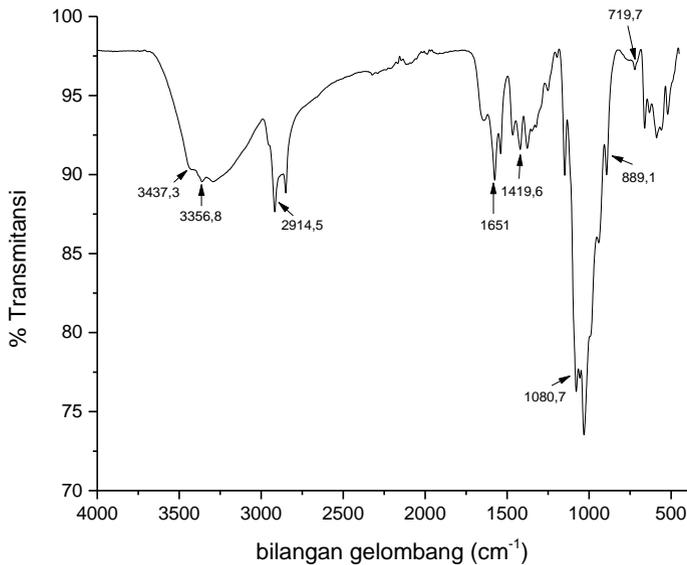
Karakterisasi gugus fungsi yang terdapat pada kitin menggunakan spektrometri infra merah disajikan pada Gambar 1.7.



Gambar 1.7. Spektrum Infra Merah Kitin

Spektrum infra merah kitin hasil isolasi seperti disajikan pada Gambar 1.7., diperoleh pita serapan pada bilangan gelombang 3448,5  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan serapan gugus  $-\text{OH}$ . Menurut Fessenden (1999) vibrasi  $\text{N}-\text{H}$  menimbulkan serapan di sebelah kiri absorpsi  $\text{C}-\text{H}$  alifatik, yaitu pada 3125-3570  $\text{cm}^{-1}$ , dan untuk amida sekunder ( $\text{RCONHR}'$ ) hanya memiliki satu ikatan  $\text{N}-\text{H}$ . Oleh karena itu, pada 3125-3570  $\text{cm}^{-1}$  hanya menunjukkan satu puncak, dari spektra yang diperoleh berarti serapan 3271,0  $\text{cm}^{-1}$  merupakan serapan dari  $\text{N}-\text{H}$ . Pita serapan pada bilangan gelombang 2885,3  $\text{cm}^{-1}$  dan 3109,0  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi rentangan dari  $\text{C}-\text{H}$  pada gugus metil  $-\text{CH}_3$  dan  $-\text{CH}_2-$ , adanya gugus metil diperkuat dengan munculnya pita serapan bengkokan  $-\text{CH}^3$  pada bilangan gelombang 1380,9  $\text{cm}^{-1}$ . Pita serapan pada bilangan gelombang 1658,7  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan serapan  $\text{C}=\text{O}$  pada gugus  $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ , sedang serapan pada bilangan gelombang 1558,4  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk  $\text{N}-\text{H}$ . Vibrasi rentangan  $\text{C}-\text{N}$  teridentifikasi pada bilangan gelombang 1311,5  $\text{cm}^{-1}$ . Rentangan  $\text{C}-\text{O}$  ikatan teridentifikasi di bilangan gelombang 1157,2  $\text{cm}^{-1}$ , 1072,3  $\text{cm}^{-1}$  dan 1026,1  $\text{cm}^{-1}$ , rentangan  $\text{C}-\text{O}$  bisa berasal dari  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  atau  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ .

Karakterisasi gugus fungsi yang terdapat pada kitosan menggunakan spektrometri infra merah disajikan pada Gambar 1.8.



Gambar 1.8. Spektrum Infra Merah Kitosan

Spektrum infra merah kitosan seperti disajikan pada Gambar 1.8., menunjukkan adanya pergeseran beberapa gugus ke bilangan gelombang yang lebih kecil akibat proses deasetilasi yang juga sekaligus berfungsi sebagai proses deproteinisasi. Proses ini menyebabkan gugus-gugus kitosan lebih terbebas dari pengotor. Ulur -OH teramati pada bilangan gelombang 3433,8 cm<sup>-1</sup> yang memunculkan pita yang lebar sehingga menutupi uluran N-H yang seharusnya juga muncul pada daerah ini. Adanya ulur N-H diperjelas dengan adanya tekukan N-H pada bilangan gelombang 1563 cm<sup>-1</sup>. Tekukan N-H ini mengalami pergeseran ke daerah bilangan gelombang yang lebih besar akibat adanya proses deasetilasi yang mengubah sebagian gugus amida menjadi gugus amina. Lepasnya gugus amida menyebabkan massa tereduksi N-H semakin kecil sehingga bilangan gelombang bergeser ke bilangan

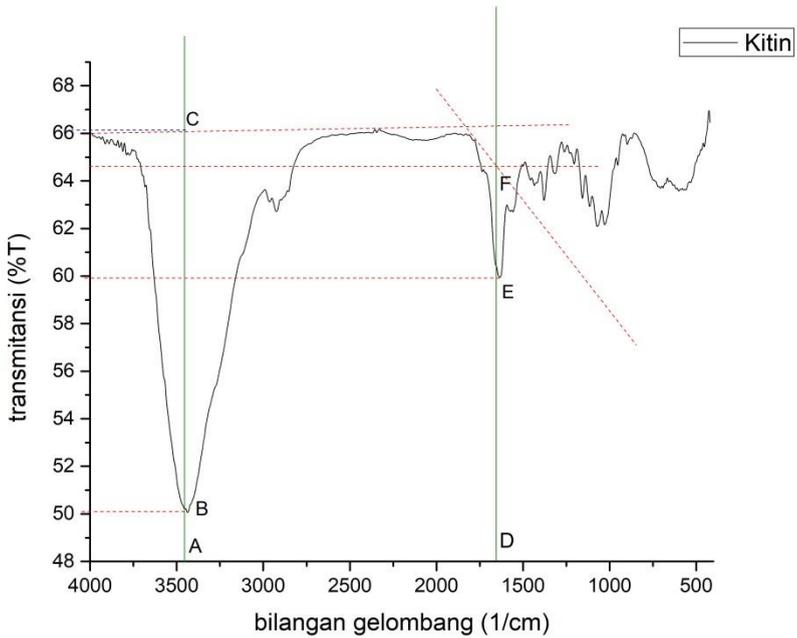
gelombang yang lebih besar. Serapan pada bilangan gelombang 1655,3  $\text{cm}^{-1}$  adalah untuk rentang C=O yang berasal dari gugus amida (-NHCO-) yang menunjukkan bahwa pada kitosan masih adanya gugus amida yang belum terdeasetilasi menjadi gugus amina. Pada bilangan gelombang ini terjadi sedikit peningkatan % transmisi yang menunjukkan melemahnya intensitas akibat berkurangnya kuantitas gugus C=O. Rentang C-H dari metilen (-CH<sub>2</sub>) juga muncul dari rantai utama kitosan yang berbentuk siklik pada bilangan gelombang 2916,9  $\text{cm}^{-1}$  rentang C-H dari metilen (-CH<sub>2</sub>) dari rantai utama kitin yang berbentuk siklik. Adanya vibrasi ini diperjelas dengan adanya tekuk C-H dari metil maupun metilen pada bilangan gelombang 1378  $\text{cm}^{-1}$ . Serapan pada bilangan gelombang 1310  $\text{cm}^{-1}$  menandakan ulur untuk C-N dari amina maupun amida yang tersisa. Rentang C-O yang terdapat pada bilangan gugus metanol yang melekat pada rantai kitosan. Rentang ini mengalami pergeseran ke bilangan gelombang yang lebih besar menunjukkan semakin banyaknya ikatan hidrogen yang terbentuk pada kitosan. Hasil spektra kitin dan kitosan selengkapnya disajikan pada Tabel 1.2.

Tabel 1.2. Hasil Uji Spektra Kitin dan Kitosan

No.	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Interpretasi	Literatur
1.	3379,29-3425,58	Vibrasi ulur -OH dan -NH <sub>2</sub> pada kitosan	Olanipekun <i>et al.</i> , 2021
2.	2877,79	Vibrasi ulur dari -CH dan -CH <sub>2</sub> pada kitosan	Olanipekun <i>et al.</i> , 2021
3.	1651,07	Vibrasi tekuk C=O dari amida pada kitin	Lucas <i>et al.</i> , 2021
4.	1581,63	Vibrasi tekuk -NH dari gugus -NH <sub>2</sub> pada kitosan	Olanipekun <i>et al.</i> , 2021

Penentuan derajat deasetilasi (DD) kitin dan kitosan: dilakukan dengan menghitung derajat deasetilasi dengan menggunakan

metode *Base Line* yang digunakan Khan *et al.* (2002), disajikan pada Gambar 1.9. dan 1.10.



Gambar 1.9. Penentuan DD Kitin Menggunakan Metode *Base Line*

Perhitungan DD kitin menggunakan persamaan (10) diperoleh

$$A_{1655} = \log \left( \frac{DF}{DE} \right)$$

$$A_{1655} = \log \left( \frac{15}{3,8} \right)$$

$$A_{1655} = 0,59$$

$$A_{3450} = \log \left( \frac{AC}{AB} \right)$$

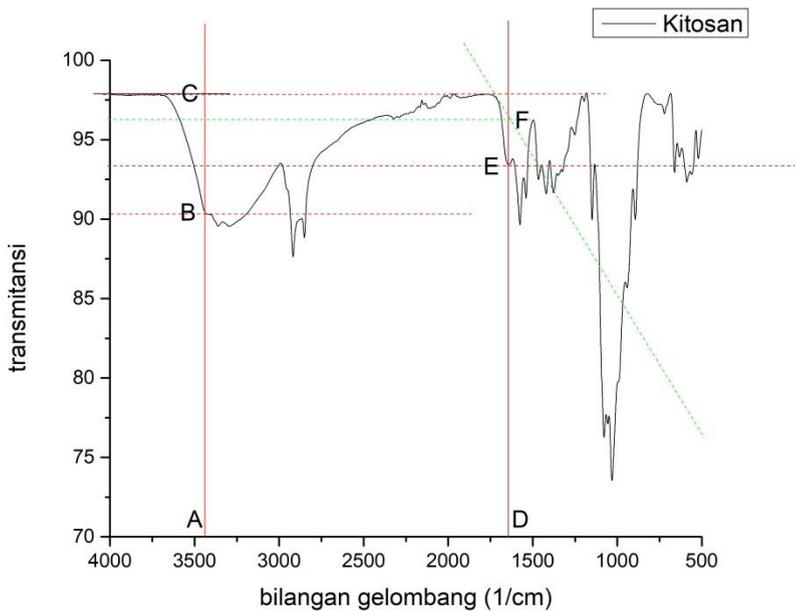
$$A_{3450} = \log \left( \frac{16}{1,9} \right)$$

$$A_{3450} = 0,925$$

$$DD \text{ Kitin} = 100 - \left[ \left( \frac{0,59}{0,93} \right) \times (75,1879) \right]$$

$$DD \text{ Kitin} = 100 - 48,45$$

$$D \text{ Kitin} = 51,55\%$$



Gambar 1.10. Penentuan DD Kitosan Menggunakan Metode *Base Line*

Perhitungan DD kitosan menggunakan persamaan (10) diperoleh

$$A_{1655} = \log \left( \frac{DF}{DE} \right)$$

$$A_{1655} = \log \left( \frac{96,3}{93,4} \right)$$

$$A_{1655} = 0,0133$$

$$A_{3450} = \log \left( \frac{AC}{AB} \right)$$

$$A_{3450} = \log \left( \frac{97,8}{90,3} \right)$$

$$A_{3450} = 0,0347$$

$$DD \text{ Kitosan} = 100 - \left[ \left( \frac{0,0133}{0,0347} \right) \times (75,1879) \right]$$

$$DD \text{ Kitosan} = 100 - 28,80$$

$$\mathbf{DD \text{ Kitosan} = 71,20\%}$$

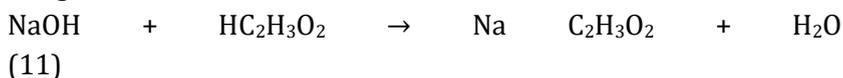
Penentuan DD menggunakan Metode Titrimetri (Titration Asam Basa)

Titration asam basa adalah penentuan kadar suatu larutan basa dengan larutan asam yang diketahui kadarnya. Atau

sebaliknya, penentuan kadar suatu larutan asam dengan larutan basa yang diketahui, dengan didasarkan pada reaksi netralisasi. Titrasi harus dilakukan hingga mencapai titik ekuivalen, yaitu keadaan saat asam dan basa tepat habis bereaksi secara stoikiometri. Titik ekuivalen umumnya dapat ditandai dengan perubahan warna dari indikator. Sementara itu, keadaan saat titrasi harus dihentikan tepat pada saat indikator menunjukkan perubahan warna disebut titik akhir titrasi. Untuk memperoleh hasil titrasi yang tepat, maka selisih antara titik akhir titrasi dengan titik ekuivalen harus diusahakan seminimal mungkin. Hal ini dapat diupayakan dengan memilih indikator yang tepat pada saat titrasi, yakni indikator yang mengalami perubahan warna atau trayek pH di sekitar titik ekuivalen (Alauhdin, 2020).

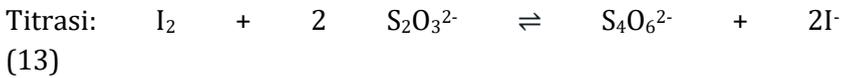
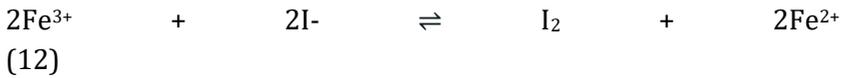
Berdasarkan reaksi yang terjadi, titrasi dapat digolongkan menjadi: 1) Titrasi asidi-alkalimetri/ titrasi asam-basa/ titrasi penetralan. Titrasi ini melibatkan reaksi antara asam dan basa. Titran dapat berupa asam dengan titratnya basa, atau sebaliknya; 2) Titrasi pengendapan, yaitu titrasi yang melibatkan pembentukan endapan; 3) Titrasi kompleksometri, yaitu titrasi yang melibatkan pembentukan senyawa kompleks logam-ligan; 4) Titrasi redoks, yaitu titrasi yang melibatkan terjadinya reaksi redoks antara titran dan titrat.

Sementara itu, berdasarkan prosesnya, terdapat titrasi langsung, titrasi tidak langsung, dan titrasi balik/ titrasi Kembali. Titrasi langsung, pada titrasi ini analit secara langsung digunakan sebagai penitrasi atau sebagai zat yang dititrasi Contoh: titrasi  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  dengan  $\text{NaOH}$

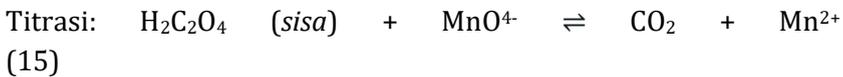
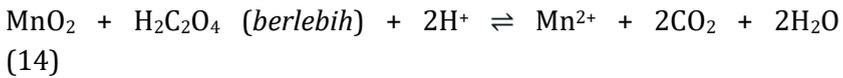


Titrasi tidak langsung, analit direaksikan dengan pereaksi berlebih, lalu hasil reaksinya dititrasi.

Contoh: penentuan kadar besi ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Analit,  $\text{Fe}^{3+}$  direaksikan dengan  $\text{I}^-$  berlebih sehingga menghasilkan  $\text{I}_2$ . Selanjutnya  $\text{I}_2$  yang terbentuk dititrasi dengan larutan standar tiosulfat ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ). Jadi, yang dititrasi bukan analit secara langsung, namun hasil reaksi antara analit dengan suatu pereaksi.



Titrasi balik/titrasi kembali: analit direaksikan dengan pereaksi berlebih yang diketahui jumlahnya, kemudian kelebihan/sisa pereaksi dititrasi. Titrasi ini dapat pula dikategorikan sebagai titrasi tidak langsung. Contoh: penentuan  $\text{MnO}_2$ . Analit,  $\text{MnO}_2$  direaksikan dengan  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  berlebih dan diketahui jumlahnya. Selanjutnya,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sisa atau yang tidak bereaksi dengan analit dititrasi dengan larutan standar  $\text{MnO}_4^-$ .



Titrasi balik dilakukan apabila titik akhir titrasi balik lebih jelas/lebih mudah diamati dibandingkan jika dilakukan secara titrasi langsung, atau apabila kondisi berlebih dari reagen pertama diperlukan agar reaksi berlangsung sempurna/berkesudahan. Tidak semua zat/senyawa yang ada dalam bentuk larutannya dapat ditentukan dengan metode titrasi. Terdapat beberapa hal (syarat) agar titrasi dapat dilakukan. Syarat-syarat tersebut antara lain:

1. Reaksi antara titran dengan analit harus stoikiometri. Artinya reaksi keduanya dapat ditulis dalam persamaan reaksi yang telah diketahui dengan pasti. Jadi produk reaksi antara titran dan analit diketahui secara pasti sehingga reaksinya dapat ditulis dan disetarakan. Sebagai contoh reaksi antara HCl dengan NaOH dapat ditulis secara pasti sebagai berikut:



2. Reaksi antara titran dan analit harus berlangsung dengan cepat, hal ini untuk memastikan proses titrasi cepat berlangsung dan titik ekuivalen cepat diketahui.

3. Tidak ada reaksi lain yang mengganggu reaksi antara titran dan analit. Bila ada zat-zat pengganggu maka zat tersebut harus

dihilangkan. Sebagai contoh, apabila kita melakukan titrasi asam asetat dengan NaOH maka tidak boleh ada asam lain yang nantinya akan mengganggu reaksi antara asam asetat dan NaOH

4. Bila reaksi antara titran dengan analit telah berjalan dengan sempurna (artinya titran dan analit sama-sama habis bereaksi) maka harus ada sesuatu yang dapat dipergunakan sebagai penanda keadaan ini. Penanda dapat berupa perubahan warna larutan atau perubahan sifat fisik larutan lain yang dapat diamati.

5. Kesetimbangan reaksi harus mengarah jauh ke pembentukan produk (konstanta kesetimbangannya tinggi) sehingga dapat diukur secara kuantitatif. Bila reaksi tidak mengarah jauh ke pembentukan produk maka akan sulit untuk menentukan titik akhir titrasi. Dalam titrasi asam-basa, indikator digunakan untuk menentukan titik akhir titrasi melalui perubahan warna larutan, meskipun ini bukan satu-satunya cara. Indikator asam basa merupakan asam atau basa organik yang spesies-spesies terprotonasinya memiliki warna yang berbeda sehingga pada kondisi pH yang berbeda dapat memiliki warna yang berbeda. Fenolftalin adalah salah satu contohnya. Indikator fenolftalin akan menunjukkan perubahan dari tak berwarna menjadi merah muda. Pada pH di bawah 8, fenolftalin tak berwarna, dan pada pH di atas 9,6 akan berwarna merah muda. pH antara 8,0 – 9,6 merupakan pH transisi atau disebut juga trayek pH untuk fenolftalin. Pada pH transisi akan teramati perubahan intensitas warna yang terjadi dari tak berwarna menjadi merah muda. Tabel 1.3. menunjukkan beberapa indikator asam-basa yang penting.

Tabel 1.3. Beberapa Indikator Titrasi Asam Basa

Indikator	Trayek transisi (pH)	Warna*	
		Asam	Basa
Metil violet	0,0-0,16	kuning	ungu
Merah kresol	0,2-1,8	merah	kuning
Biru timol	1,2-2,8	merah	kuning
Ungu kresol	1,2-2,8	merah	kuning
Metil jingga	3,1-4,4	merah	kuning
Hijau bromkresol	3,8-5,4	kuning	biru

Metil merah	4,8-6,0	merah	kuning
Biru bromtimol	6,0-7,6	kuning	biru
Merah kresol	7,2-8,8	kuning	merah
Ungu kresol	7,6-9,2	kuning	ungu
Biru timol	8,0-9,6	kuning	biru
Fenolftalin	8,0-9,6	tak berwarna	merah
Timolftalin	8,3-10,5	tak berwarna	biru
Kuning alizarin	10,1-12,0	kuning	jingga merah

\*warna asam dan warna basa tidak selalu menunjukkan pH kurang atau lebih dari 7. Warna asam berarti pH lebih rendah dari trayek indikator dan basa berarti pH lebih besar dari trayek indikator.

Suatu indikator dapat digunakan untuk menunjukkan titik akhir titrasi apabila trayek indikatornya mencakup pH pada titik ekuivalen titrasi yang dimaksud atau berada pada bagian yang sangat curam dari kurva titrasi (lihat kurva titrasi). Dengan demikian perubahan warna akan terjadi pada titik ekuivalen. Pemilihan indikator yang sesuai untuk suatu titrasi didasarkan pada pH titik ekuivalen titrasi dan trayek pH atau perubahan warna dari indikator. Semakin dekat perubahan warna dengan titik ekuivalen, akan semakin akurat indikator tersebut mendeteksi titik akhir titrasi. Indikator dapat bereaksi dengan analit ataupun titran. Oleh karena itu, penggunaannya cukup beberapa tetes saja, dengan asumsi bahwa mol indikator dapat diabaikan atau sangat kecil dibandingkan dengan mol analit, dan ini sudah cukup untuk melihat perubahan warna yang terjadi.

Prosedur menentukan DD menggunakan metode titrasi

Sebanyak 0,1 g kitosan kering ditimbang dan ditambahkan 30 mL HCl 0,1 M, membentuk larutan yang diaduk terus menerus selama 30 menit. Selanjutnya 30 mL diaduk sampai sampel benar-benar larut. Larutan kitosan yang dibuat kemudian ditrasi menggunakan NaOH 0,1 M menggunakan indikator fenoflatin sampai terjadi perubahan warna dari tidak berwarna menjadi merah muda. Titrasi dilakukan 3 kali pengulangan. Volume NaOH yang dibutuhkan untuk menetralkan HCl dicatat. Data yang

diperoleh saat titrasi disajikan pada Tabel 1.4. Harga DD dihitung menggunakan persamaan: (Yan *et al.*, 2019)

$$DD = \frac{203n}{42n+m(100-w)} \times 100\% \quad (17)$$

$$n = C(v1-v2) \quad (18)$$

Keterangan:

C = konsentrasi NaOH

w = kadar air dalam sampel (%)

m = berat sampel (g)

n = jumlah mol NaOH yang dibutuhkan

angka 203 = Mr residu kitin

angka 42 = Mr gugus asetil

V1 = volume HCl

V2 = volume NaOH

Tabel 1.4. Volume NaOH yang Dibutuhkan Untuk Menetralkan HCl 0,1M

Sampel	Volume HCl 0,1 M (mL)	Volume NaOH 0,1 M 9(mL)
Kitin 1	30	27,9
Kitin 2	30	27,8
Kitin 3	30	27,7
Volume rata-rata	30	<b>27,8</b>
Kitosan 1	30	26,0
Kitosan 2	30	25,9
Kitosan 3	30	25,8
Volume rata-rata	30	<b>25,9</b>

Berdasarkan hasil titrasi yang disajikan pada Tabel 1.3. diperoleh hasil perhitungan DD kitin dan kitosan menggunakan persamaan (17) dan (18), didapatkan DD kitin = 50,77% dan DD kitosan = 70,88%. Menurut Rohyami & Sari (2021), penentuan DD kitin dan kitosan berdasarkan pada netralisasi gugus amina dengan HCl sebagai asam kuat, HCl berlebih dititrasi dengan NaOH sebagai

basa kuat menggunakan indikator fenoftalin diperoleh hasil pengamatan akhir yang kurang valid. Pada pengamatan titik akhir titrasi didapatkan hasil yang kurang valid akibat hasil akhir titrasi kemungkinan didapatkan kitosan sebagai endapan karena indikator fenoflatin memiliki perubahan warna pada pH yang cukup tinggi. Berdasarkan hasil perhitungan DD kitin dan kitosan menggunakan persamaan (17) dan (18) didapatkan hasil yang tidak jauh berbeda dengan perhitungan DD menggunakan metode *Base Line*.

## **SIMPULAN**

Kitin dan kitosan dari cangkang udang berhasil disintesis dan memiliki karakteristik sesuai dengan Protan Laboratories dan SNI. Hasil karakterisasi kitin meliputi kadar air sebesar 1,92%, kadar abu 2,06% serta nilai derajat deasetilasi sebesar 51,55%. Hasil karakterisasi kitosan meliputi kadar air sebesar 1,92%, kadar abu 2,06% serta nilai derajat deasetilasi sebesar 71,20%.

## **UCAPAN TERIMA KASIH**

Kami mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat yang telah memberikan pendanaan Penelitian ini melalui Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Universitas Negeri Semarang Nomor: SP DIPA-023.17.2.677507/2021, tanggal 23 November 2020, sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Dana DIPA UNNES Tahun 2021 Nomor 349.26.4/UN37/PPK.3.1/2021, tanggal 26 April 2021

## **Daftar Pustaka**

- (AOAC), A., of O.A.C., 1999. *Official Methods of Analysis of Association Analytical Chemist* (English). Washington, D.C.: AOAC.
- Agustina, S., Swantara, I., & Suartha, I., 2015. Isolasi Kitin, Karakterisasi, Dan Sintesis Kitosan Dari Cangkang Udang. *Jurnal Kimia*, 9(2), pp.271–278.
- Alauhdin, M., 2020. *Buku Ajar: Kimia Analitik Dasar*. Penerbit

UNNES Press, Semarang, Indonesia

- Bakshi, P.S., Selvakumar, D., Kadirvelu, K., & Kumar, N.S., 2020. Chitosan as an Environment Friendly Biomaterial – A Review on Recent Modifications and Applications. In *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, pp.1072–1083.
- Dompeipen, E.J., Kaimudin, M., & Dewa, R.P., 2016. Isolasi Kitin dan Kitosan dari Limbah Cangkang Udang. *Majalah Biam*. 12(1), pp. 32-39.
- de Moura, C.M., Jaqueline, M.d-M., Niege, M.S., & Luiz, A.d-A.P., 2011, Evaluation of Molar Weight and Deacetylation Degree of Chitosan During Chitin Deacetylation Reaction: Used to Produce Biofilm. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, pp.351-355.
- dos-Santos, Z.M., A, L.P.F., Caroni, M.R., Pereira, D.R.d-S., & Fonseca, J.L.C., 2009, Determination of Deacetylation Degree of Chitosan: A Comparison Between Conductometric Titration and CHN Elemental Analysis. *Carbohydrate Research*, 344, pp.2591–2595.
- Direktorat Jendral Penguatan Daya Saing Produk Kelautan dan Perikanan, 2021.
- Khan, T.A., Kok, K.P., & Hung, S.C., 2002, Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan: The Influence of Analytical Method. *Journal Pharmacy Pharmaceut Science*, 5(3), pp.205-212.
- Kumari, S., Annamareddy, S.H.K., Abanti, S., & Rath, P.K., 2017. Physicochemical Properties and Characterization of Chitosan Synthesized from Fish Scales, Crab and Shrimp Shells. *International Journal of Biological Macromolecules*. 104, pp.1697-1705.
- Lucas, A.J., da-Silva, E.Q., Oreste, H., Le~ao, G., Costa, A., H´ector, M., L´opez, C.C.D., Medeiros, S.A., & Prentice, C., 2021. Extraction, Physicochemical Characterization, and Morphological Properties of Chitin and Chitosan from Cuticles of Edible Insects. *Food Chemistry*, 343, pp.128550.
- Mahatmanti, F.W., Sugiyo, W., & Sunarto, W., 2010. Sintesis Kitosan Dan Pemanfaatannya Sebagai Anti Mikrobia Ikan Segar. *Jurnal*

- Sainsteknol LPPM UNNES*, 8(2), pp.101–111.
- Mahatmanti, F.W., Nuryono., & Narsito., 2014, Physical Characteristics of Chitosan based Film Modified with Silica and Polyethylene Glycol, *Indonesian Journal of Chemistry*, 14(2), pp.131-137.
- Nurmala, N.A., Susatyo, E.B., & Mahatmanti, W., 2018. Sintesis Kitosan dari Cangkang Rajungan Terkomposit Lilin Lebah dan Aplikasinya sebagai Edible Coating pada Buah Stroberi. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 7(3), pp.278–284.
- Olanipekun E.O., Ayodele, O., Olalekan, C., Olatunde, S., & Olusegun, J., 2021. Comparative Studies of Chitosan and Carboxymethyl Chitosan Doped with Nickel and Copper: Characterization and Antibacterial Potential. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, pp.1971-1977.
- Protan Laboratories Inc., 1987. *Protan Biopolymers*. Norway [NO]: Protan Laboratoris, Inc.
- Ristek., 2013. *Material Maju, Advanced Materials*.
- Rohyami, Y., & Sari, N.A., 2021. Simple Method on Determination of Deacetylation Degree for Chitosan. *AIP Conf. Proc.* pp.2370.
- SNI 7949., 2013. *Kitosan - Syarat Mutu dan Pengolahan*. 298/KEP/BSN/12/2013. tanggal Penetapan 24 Desember 2013.
- Susilawati, E., Mahatmanti, F.W., & Haryani, S., 2018, Sintesis Kitosan-Silika *Bead* sebagai Pengadsorpsi Ion Logam Pb(II) pada Limbah Cair Batik, *Indonesian Journal of Chemical Science*, 7(2), pp.123-131.
- Tobing, M.T.L., Prasetya, N.B.A., & Khabibi, K., 2011. Peningkatan Derajat Deasetilasi Kitosan dari Cangkang Rajungan dengan Variasi Konsentrasi NaOH dan Lama Perendaman. *Jurnal Kimia Sains Dan Aplikasi*, 14(3), pp.83–88.
- Weißpflog, J., David, V., Martin, M., Benjamin, K., Ulrich, S., Susanne, B., & Simona, S., 2021, Characterization of Chitosan with Different Degree of Deacetylation and Equal Viscosity in Dissolved and Solid State – Insights by Various Complimentary Methods. *International Journal of Biological Macromolecules*, 171, pp.242-261

Yan, N., Xiao-Fang, W., & Xin-Sheng, C., 2019. Rapid Determination of Degree of Deacetylation of Chitosan by a Headspace Analysis Based Titrimetric Technique. *Polymer Testing*, 76, pp.340-343.

## BAB II. PENGARUH DURASI PENCAMPURAN TERHADAP *MECHANICAL PROPERTIES CRUCIBLE* PELEBURAN ALUMINIUM

Rusiyanto<sup>1</sup>, D.F. Fitriyana<sup>1</sup>, R.D. Widodo<sup>1</sup>, W. Widayat<sup>1</sup>, S.  
Triyanto<sup>1</sup>, M.S. Ilham<sup>1</sup>, Casminto<sup>1</sup>, dan I. Sanubari<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Negeri

Semarang

me\_rusiyanto@mail.unnes.ac.id,

deniifa89@mail.unnes.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.15294/ik.v1i1.61>

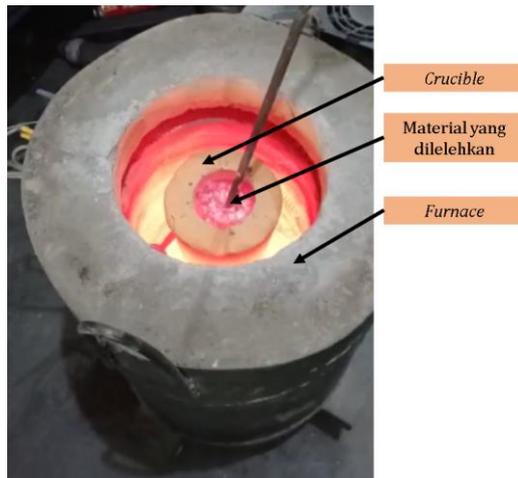
### Abstrak

Proses pencampuran perlu dilakukan untuk mencegah terjadinya *agglomeration* sehingga dapat meningkatkan kualitas dari produk *crucible*. Pencampuran adalah proses mencampurkan satu atau lebih bahan dengan menambahkan satu bahan ke bahan lainnya sehingga membuat suatu bentuk yang seragam. Oleh sebab itu, diperlukan suatu kajian untuk mengetahui pengaruh durasi pencampuran terhadap sifat mekanik pada material *crucible* yang dihasilkan. Spesimen *crucible* dibuat dengan mencampurkan semen tahan api, limbah *evaporation boats*, dan kaolin dengan komposisi tertentu. Proses pencampuran bahan dilakukan selama 30, 60 dan 90 menit dengan penambahan air sebanyak 15% dari total berat material. Proses kompaksi dilakukan dengan tekanan sebesar 40 kg/cm<sup>2</sup>. Spesimen yang terbentuk didiamkan pada suhu 30°C selama 7 hari sebelum di sintering. Proses sintering dilakukan pada suhu 1000°C selama 2 jam menggunakan *furnace* untuk menghasilkan produk akhir. Proses karakterisasi pada penelitian ini menggunakan pengujian kekerasan dan foto makro. Hasil penelitian ini menunjukkan spesimen dengan durasi *mixing* yang paling lama (90 menit) memiliki kekerasan yang paling tinggi dikarenakan campuran bahan yang dihasilkan lebih homogen dibandingkan spesimen yang lain.

Kata Kunci: Pencampuran, *Evaporation Boats*, *Crucible*

## PENDAHULUAN

Kowi atau *crucible* merupakan sebuah wadah yang digunakan untuk meleburkan atau mencairkan logam pada proses pengecoran atau dapat juga digunakan untuk memanaskan bahan dalam proses perlakuan panas (Hendronursito *et al.*, 2019). Dalam pengertian lain, Kowi atau *crucible* adalah wadah yang terbuat dari keramik atau logam yang digunakan untuk meleburkan atau memurnikan material logam dan paduannya pada suhu yang sangat tinggi (Przylucki *et al.*, 2018). Gambar 2.1 menunjukkan penggunaan material *crucible* yang digunakan dalam proses peleburan logam. Daya tahan (*durability*) atau masa pakai (*lifetime*) dari suatu material *crucible* tergantung pada kualitas agregat yang tidak hanya harus tahan terhadap suhu tinggi, tetapi juga harus bersifat *inert* atau tidak bereaksi secara kimia dengan material yang dileburkan. Kegagalan *crucible* pada disebabkan adanya kontak panas dari bahan yang dilelehkan sehingga menyebabkan penetrasi, korosi dan erosi pada material *crucible*. Faktor lain yang menyebabkan kegagalan pada materil *crucible* adalah adanya suhu dan pemanasan berlebih atau suhu yang berubah dengan sangat cepat selama operasi yang terjadi secara terus menerus (Hendronursito *et al.*, 2019).



Gambar 2.1. Penggunaan *Crucible* untuk Peleburan Logam

Seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya, idealnya sebuah material *crucible* harus memiliki kemampuan untuk mencegah menempelnya material yang dilebur pada dinding *crucible* (*melt wetting*) sehingga mudah saat dilakukan proses pelepasan material (*unmolding*), memiliki *thermal shock resistance* yang tinggi, dan tidak bereaksi dengan logam yang dilelehkan. Jika persyaratan ini tidak terpenuhi, akan mengakibatkan kerusakan *crucible* saat proses *unmold* material yang dilebur (Gambar 2.2), terjadi retak pada *crucible* selama proses *cooling* (Gambar 2.3), atau kerusakan pada material *crucible* karena bereaksi dengan material yang dileburkan (Gambar 2.4) (Ilias, 2018).



Gambar 2.2. *Fracture* pada *Crucible* karena *Melt Wetting* pada *Crucible* Berbahan (a) *Glassy Carbon* dan (b) *Zirconia* (Ilias, 2018)



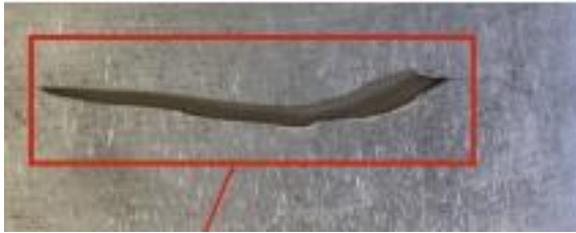
Gambar 2.3. *Fracture* pada *Crucible* Selama Proses *Cooling* (*Thermal Shock Resistance* yang Rendah) (Ilias, 2018)



Gambar 2.4. *Fracture* pada *Crucible* karena Bereaksi dengan Logam yang Dileburkan (Ilias, 2018).

Kegagalan material *crucible* juga dapat disebabkan karena proses produksi. *High performance* pada material keramik seperti *crucible* dapat dihasilkan apabila proses produksi yang dilakukan dapat meminimalkan adanya pori dengan *uniform microstructures*. Secara umum, fabrikasi material keramik meliputi preparasi serbuk, membentuk *green compact*, dan proses sintering untuk menghasilkan produk akhir. Tahapan preparasi serbuk atau *powder preparation* yang meliputi *chemical precipitation*, *drying* dan *calcination*, adalah tahapan yang sangat krusial karena berhubungan dengan kualitas *crucible* atau keramik yang dihasilkan. Selama proses produksi *crucible*, *powder preparation* harus dapat memastikan tidak terbentuknya *agglomeration* (Ciftcioglu *et al.*, 1986).

Hal ini dilakukan karena *agglomeration* tidak akan hilang selama proses kompaksi, dan mengakibatkan *nonuniform pore size distribution* yang semakin banyak pada *green compact*. Hal inilah yang menyebabkan adanya porositas setelah dilakukan sintering dan menghasilkan final produk dengan densitas yang tidak seragam (Ciftcioglu *et al.*, 1986). Porositas adalah parameter yang sangat penting untuk menentukan kualitas dari sebuah *crucible*. Peningkatan porositas menghasilkan keterbasahan permukaan (*wetting*) dan infiltrasi lelehan yang lebih tinggi sehingga mengintensifkan proses erosi selama proses peleburan dan menyebabkan *crack* yang prematur pada *crucible* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.5 (Fashu *et al.*, 2020).



Gambar 2.5. Crack yang Terjadi pada Crucible (Hendawi et al., 2020)

Kegagalan pada material *crucible* seperti yang sudah dijelaskan dapat dihindari dengan mekanisasi proses produksi terutama pada tahapan *powder preparation*. Hal ini perlu dilakukan untuk mencegah *agglomeration* sehingga dapat meningkatkan kualitas dari produk *crucible*. Tahapan *powder preparation* pada proses produksi *crucible* yang dilakukan secara manual berakibat pada waktu produksi yang tidak tentu dan terbentuk adanya *agglomeration* yang dapat menurunkan kualitas dari material *crucible* yang dihasilkan. Alternatif solusi untuk mekanisasi proses *powder preparation* saat produksi *crucible* adalah menggunakan mesin *mixer*. Mesin *mixer* yang digunakan pada penelitian ini bertipe *moveable* yang dilengkapi dengan *handle* untuk memutar dan menuangkan adonan agar memudahkan pemakai dalam proses produksi. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh durasi penggunaan mesin *mixer* pada proses produksi material *crucible* terhadap kualitas produk akhir yang dihasilkan.

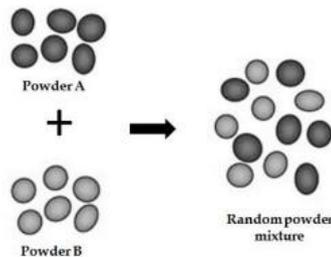
### **MIXING (PENCAMPURAN)**

*Mixing* adalah proses mencampurkan satu atau lebih bahan dengan menambahkan satu bahan ke bahan lainnya sehingga membuat suatu bentuk yang seragam dari beberapa bahan baik cair-padat, padat-padat, maupun cair-gas (Bhatt & Agrawal, 2007). Sedangkan *mixer* adalah alat mekanis yang digunakan untuk melakukan *mixing*. Tingkat homogenitas bahan baku yang dihasilkan tergantung pada parameter *mixing* yang digunakan. *Nonhomogeneous* pada bahan yang dicampur dapat

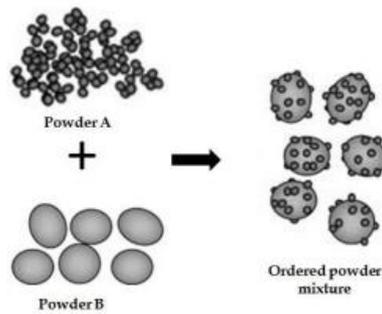
mengakibatkan kerusakan pada material *crucible* seperti *distortion*, *cracks*, dan *voids*.

Beberapa factor yang berpengaruh terhadap homogenitas pada proses *mixing* adalah kecepatan, durasi, geometri dari *blade*, suhu, karakteristik bahan yang dicampur, komposisi dan viskositas bahan (Arifin & Sulong, 2017).

Pada proses pembuatan *crucible*, proses *mixing* dilakukan pada bahan baku yang sudah diolah menjadi serbuk. *Powder mixing* diklasifikasikan sebagai *random mixing* dan *orderd mixing*. *Random mixing* adalah proses berulang kali membelah dan menggabungkan kembali lapisan setiap partikel hingga berada pada titik tertentu dalam campuran pada satu waktu. Sebaliknya, pada *orderd mixing* partikel halus cenderung untuk mengisi dan menempel pada permukaan partikel kasar selama proses *mixing*. Hal ini akan menghasilkan partikel halus yang menempel pada partikel yang lebih besar. *Orderd mixing* berurutan dapat menghasilkan lebih banyak sistem yang homogen dan stabil dibandingkan dengan *mixing* acak. Ilustrasi *random mixing* dan *orderd mixing* ditunjukkan pada Gambar 2.6 dan Gambar 2.7 (Conway & Ghori, 2018).

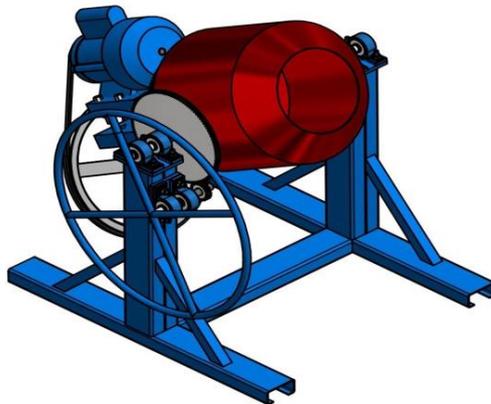


Gambar 2.6. Ilustrasi *Random Mixing*



Gambar 2.7. Ilustrasi *Orderd Mixing*

Peningkatan kecepatan dan suhu selama proses *mixing* mengakibatkan homogenitas pada campuran bahan yang semakin cepat. Hal ini menyebabkan proses *mixing* lebih efektif dan efisien (Arifin & Sulong, 2017). Sementara itu, semakin lama durasi *mixing* akan berakibat pada peningkatan *tensile*, *flexural* dan *impact strength* pada material komposit. Hal ini terjadi karena material *filler* tersebar secara merata pada matrik (Pattanaik *et al.*, 2015). Kecepatan dan durasi *mixing* yang semakin besar akan meningkatkan sifat *mechanical* dan *physical* pada material *laminated ceramic plates* (De Lima Santana *et al.*, 2003). Selain itu, peningkatan durasi *mixing* akan berakibat pada kualitas multi-component *granular mixtures* yang semakin baik. Sehingga kualitas produk yang dihasilkan juga semakin meningkat (Krolczyk, 2016).



Gambar 2.8. Mesin *Mixer*

Pada penelitian ini menggunakan mesin *mixer* yang dihasilkan pada penelitian sebelumnya. Mesin *mixer* yang digunakan pada penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 2.8 dengan spesifikasi sebagai berikut (Anam, 2020):

- Kapasitas tabung *mixer* sebesar 40 kg setiap pengadukan.
- Menggunakan motor listrik 1400 Rpm sebagai penggerak utamanya dan putaran poros utama sebesar 48 Rpm.
- Spesifikasi mesin yang ergonomis dengan dimensi yang nyaman bagi operator dan mudah disesuaikan dengan ruang kerja mesin
- Panjang, lebar dan tinggi *mixer* masing-masing sebesar 850 mm, 725 mm, dan 750 mm.

## PEMBUATAN DAN PENGUJIAN MATERIAL *CRUCIBLE*

### 1) Persiapan Bahan



Gambar 2.9. Limbah *Evaporation Boats*

Bahan yang digunakan untuk penelitian ini adalah limbah *evaporation boats*, kaolin, dan semen tahan api. Limbah *evaporation boats* yang diperoleh dari PT 3M (Gambar 2.9) dihaluskan menggunakan mesin *crusher* (Gambar 2.10). Proses pengayakan atau *meshing* dilakukan dengan mesh 80 (Gambar

2.11) untuk menghasilkan serbuk limbah *evaporation boats* (Gambar 2.12). Serbuk *evaporation boats* yang dihasilkan dilakukan uji XRD untuk mengetahui kandungan fasa kristal. Hasil uji XRD (Gambar 2.13) menunjukkan boron nitride (BN) dan titanium diboride ( $TiB_2$ ) adalah material penyusun pada limbah *evaporation boats*. Kombinasi dari BN dan  $TiB_2$  mengakibatkan limbah *evaporation boats* memiliki sifat *chemical*, *mechanical* dan *electrical* yang sesuai untuk aplikasi *crucible* (Fajri *et al.*, 2021).



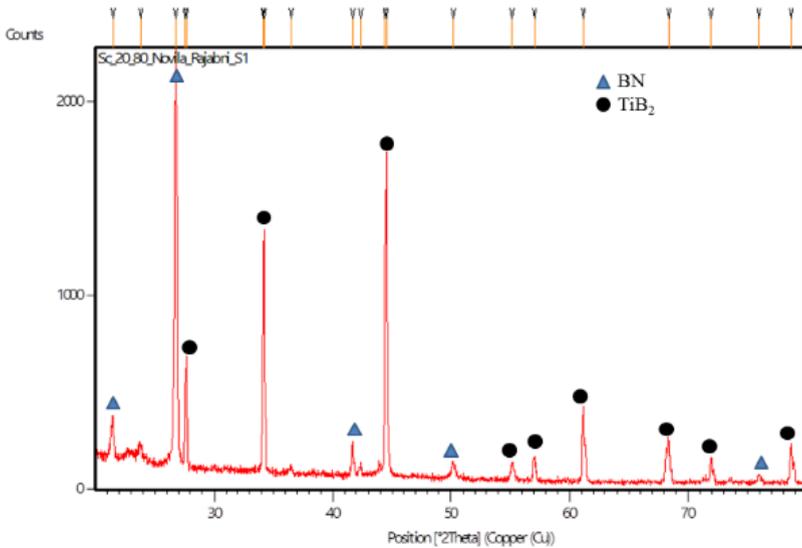
Gambar 2.10. Mesin *Crusher* untuk Limbah *Evaporation Boats*



Gambar 2.11. Mesh 80



Gambar 2.12. Serbuk Limbah *Evaporation Boats*



Gambar 2.13. Hasil Uji XRD pada Limbah *Evaporation Boats* (Fajri *et al.*, 2021)

Selain limbah *evaporation boats*, pada penelitian ini juga menggunakan material semen tahan api, dan kaolin, sebagai campuran untuk membuat spesimen *crucible*. Semen tahan api yang digunakan adalah SK-34 yang banyak digunakan pada aplikasi perekat batu tahan api, *furnace*, tungku peleburan, *incenerator*, cerobong, *ducting*, dan *rotary kilns*. Sedangkan lempung kaolin asli

Belitung diperoleh dari toko kimia Indrasari, Kota Semarang, Jawa Tengah.

## 2) Pencampuran bahan-bahan

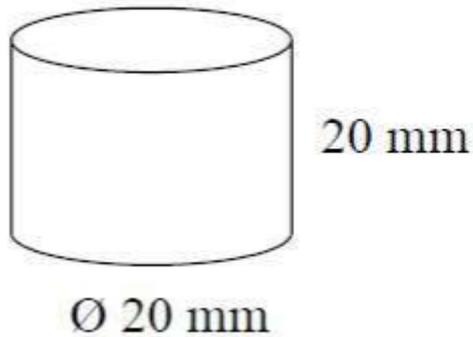
Pada penelitian menggunakan campuran limbah *evaporation boats*, kaolin, dan semen tahan api dengan berat total 4 kg. Komposisi limbah *evaporation boats*, kaolin, dan semen tahan api masing-masing 70%, 15%, dan 15%. Proses *mixing* dilakukan dengan variasi 30 menit, 60 menit dan 90 menit menggunakan mesin *mixer* yang ditunjukkan pada Gambar 2.14. Selama proses *mixing*, dilakukan penambahan air sebanyak 15% dari total berat material dan diaduk sampai material kalis atau tidak lengket.



Gambar 2.14. Mesin *Mixer*

## 3) Pembuatan spesimen *crucible*

Bahan – bahan yang telah dicampur, dimasukkan dalam cetakan dan dilakukan proses kompaksi menggunakan dengan gaya sebesar  $40 \text{ kg/cm}^2$ . Proses kompaksi pada penelitian ini dilakukan untuk menghasilkan spesimen berbentuk silinder dengan dimensi yang ditunjukkan pada Gambar 2.15.



Gambar 2.15. Dimensi Spesimen *Crucible*

Spesimen yang telah dilakukan kompaksi didiamkan pada suhu ruang selama satu minggu sebelum di sintering seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.16.



Gambar 2.16. Spesimen *Crucible* setelah Proses Kompaksi

#### 4) Proses sintering

Proses sintering dilakukan pada spesimen *crucible* yang telah didiamkan pada suhu ruang selama satu minggu. Sintering adalah suatu proses pemadatan dari sekumpulan serbuk pada suhu tinggi mendekati titik leburnya hingga terjadi perubahan struktur mikro, pengurangan jumlah dan ukuran pori, pertumbuhan butir, dan peningkatan densitas. Pada penelitian ini proses sintering dilakukan pada suhu 1000°C selama 2 jam didalam *furnace* atau tungku pemanas seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.17.



Gambar 2.17. Foto produk *crucible* dengan beda durasi pencampuran setelah proses sintering

#### 5) Proses karakterisasi

Penelitian ini menggunakan metode kekerasan Vickers dengan alat Microhardness FM-800.

Proses pengujian kekerasan dilakukan dengan pembebanan sebesar 10 gf selama 10 detik. Pengujian kekerasan ditunjukkan pada Gambar 2.18 (a). Pengujian struktur makro menggunakan mikroskop yang ada di laboratorium jurusan teknik mesin yang dapat di perbesar 100-1000x. Pengujian struktur makro ditunjukkan pada Gambar 2.18 (b).



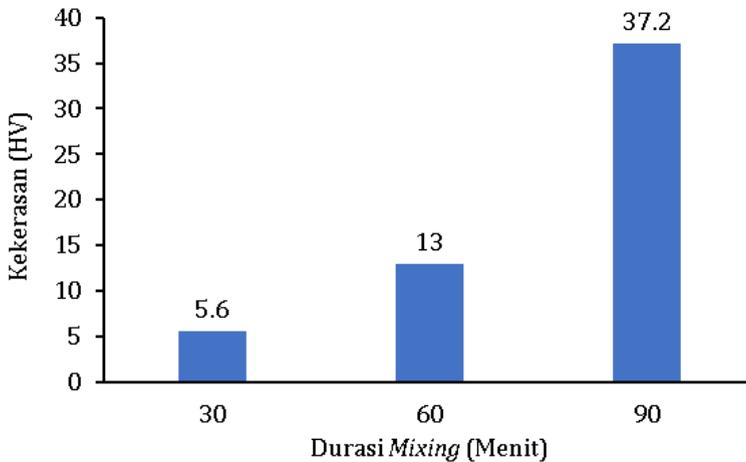
(a)



(b)

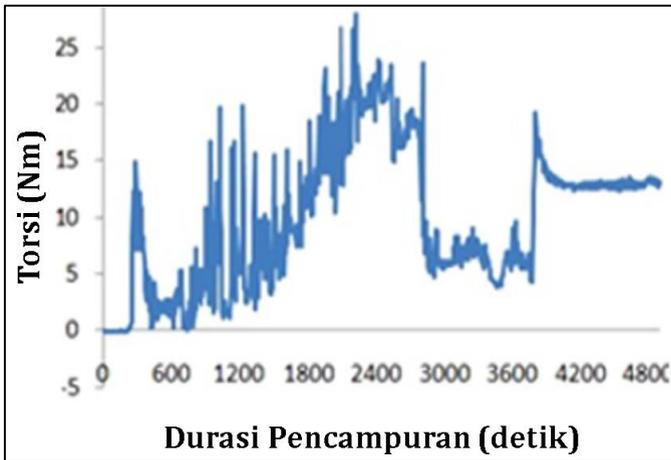
Gambar 2.18. Proses Pengujian (a) Kekerasan dan (b) Struktur Makro

### Peningkatan Kualitas *Crucible* Dengan Proses Pencampuran



Gambar 2.19. Pengaruh Durasi *Mixing* terhadap Kekerasan Spesimen *Crucible*

Hasil penelitian ini menunjukkan nilai kekerasan pada material *crucible* yang dihasilkan semakin meningkat dengan peningkatan durasi *mixing*. Gambar 2.19 menunjukkan pengaruh durasi *mixing* terhadap kekerasan pada spesimen *crucible* yang dihasilkan pada penelitian ini. Spesimen *crucible* dengan durasi *mixing* yang paling cepat 30 menit menghasilkan nilai kekerasan yang paling kecil yaitu sebesar 5,6 HV. Nilai kekerasan yang paling besar ditemukan pada spesimen *crucible* yang dihasilkan dengan durasi *mixing* yang paling lama selama 90 menit yaitu sebesar 37,2 HV. Peningkatan durasi *mixing* akan meningkatkan kekerasan spesimen *crucible* yang dihasilkan. Hal ini terjadi karena peningkatan durasi *mixing* mengakibatkan material atau bahan untuk pembuatan spesimen *crucible* tercampur secara homogen.

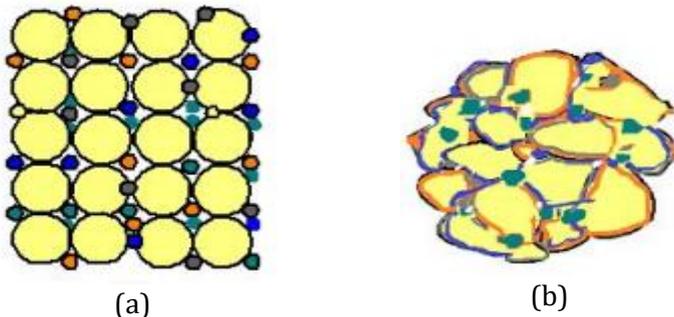


Gambar 2.20. Pengaruh Durasi *Mixing* terhadap Torsi (Arifin & Sulong, 2017)

Fenomena ini ditunjukkan pada Gambar 2.20 menunjukkan torsi yang terjadi selama proses *mixing* pada setiap durasi tertentu. Pada umumnya, proses *mixing* dapat dibagi menjadi tiga tahap. Pada tahap pertama material dimasukkan ke dalam *mixing chamber* sehingga nilai torsi yang dihasilkan masih 0. Pada tahap kedua, terjadi fluktuasi nilai torsi yang sangat besar ketika bahan baku (serbuk) ditambahkan air atau perekat. Jumlah dan besarnya *peak* yang menunjukkan nilai torsi selama proses *mixing* tergantung pada *loading process* bahan baku. Tahap ketiga atau *final stage*, bahan baku yang dilakukan *mixing* mencapai tingkat homogenitas yang ditunjukkan dengan nilai torsi yang konstan pada setiap durasi *mixing*. *Initial peaks* pada Gambar 2.20 disebabkan karena proses pengisian material yang di *mixing* pada *mixer chamber*. *Last peak* digunakan sebagai indikator bahan baku yang di *mixing* sudah homogen. Semakin lama durasi *mixing*, bahan atau material semakin homogen (Arifin & Sulong, 2017).

Semakin homogen material yang tercampur selama proses *mixing*, maka kekerasan material yang dihasilkan semakin besar (Kargul *et al.*, 2018; Triyanto *et al.*, 2021). Ketika campuran serbuk memiliki distribusi ukuran partikel yang seragam dengan tingkat homogenitas yang tinggi digunakan sebagai bahan baku pada

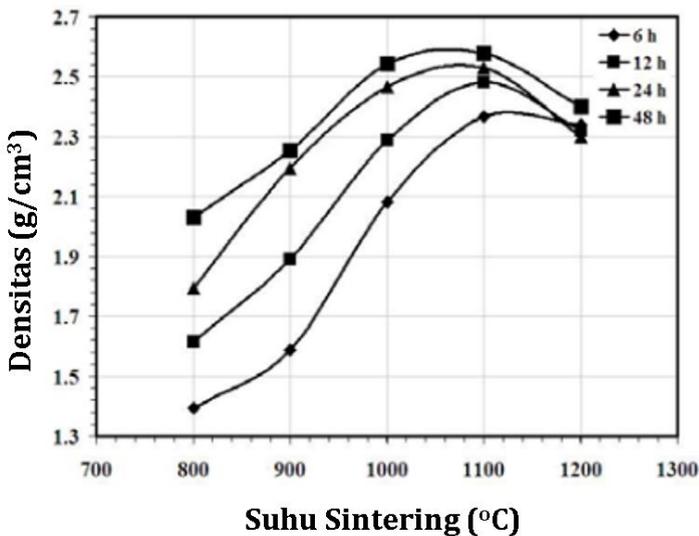
pembuatan komposit atau keramik, akan menghasilkan *mechanical strength* yang tinggi dan struktur mikro yang terdistribusi secara homogen (Oh *et al.*, 1998). Semakin lama durasi *mixing, particle size* pada bahan baku akan menurun sampai pada poin *lattice defect*. Peningkatan durasi *mixing* mengakibatkan jumlah porositas menurun. Proses *mixing* yang singkat pada bahan baku akan menghasilkan campuran dengan ukuran partikel yang lebih besar. Ketika durasi *mixing* diperpanjang, dihasilkan campuran yang homogen dengan banyak pori yang telah tertutup oleh bahan dengan ukuran partikel yang lebih kecil (Gambar 2.21a). Oleh sebab itu, *sintering* yang dilakukan akan lebih efisien dan menghasilkan porositas yang semakin sedikit (Gambar 2.21b) (Aripin *et al.*, 2014).



Gambar 2.21. Ilustrasi pada Proses (a) *Mixing* dan Kompaksi (b) Sintering (Singh *et al.*, 2019)

Semakin homogen campuran material yang dihasilkan dari proses *mixing*, maka semakin sedikit jumlah porositas *green body* yang dihasilkan. Dengan proses *sintering*, jumlah porositas semakin menurun. Semakin sedikit porositas, maka *bulk density* yang dihasilkan pada produk akhir atau spesimen *crucible* semakin meningkat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.22 (Aripin *et al.*, 2014). Gambar 2.22 menunjukkan pengaruh suhu *sintering* yang dilakukan pada setiap durasi *milling (mixing)* terhadap nilai *bulk density*. Pada semua variasi durasi *mixing*, nilai *bulk density* akan meningkat dengan peningkatan suhu sintering hingga mencapai

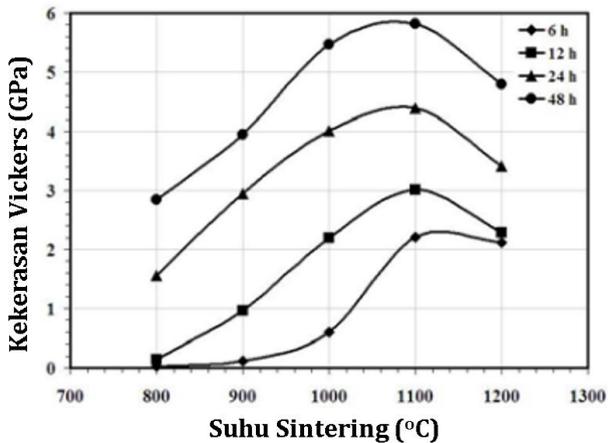
suhu 1100°C. Penurunan *bulk density* pada suhu sintering yang lebih dari 1100°C disebabkan adanya *pore volume expansion*, yang terjadi karena peningkatan tekanan gas yang terjebak di dalam *closed pores*. Hasil penelitian tersebut menunjukkan, semakin lama durasi *mixing* maka *bulk density* yang dihasilkan akan semakin tinggi pada semua variasi suhu sintering. Hal ini terjadi karena durasi *mixing* yang semakin lama menyebabkan tingkat homogenitas campuran yang semakin baik, sehingga jumlah pori yang dihasilkan semakin menurun dan nilai *bulk density* semakin tinggi (Aripin *et al.*, 2014).



Gambar 2.22. Pengaruh Suhu Sintering terhadap *Bulk Density* yang Dihasilkan pada Setiap Variasi Durasi *Mixing* (Aripin *et al.*, 2014)

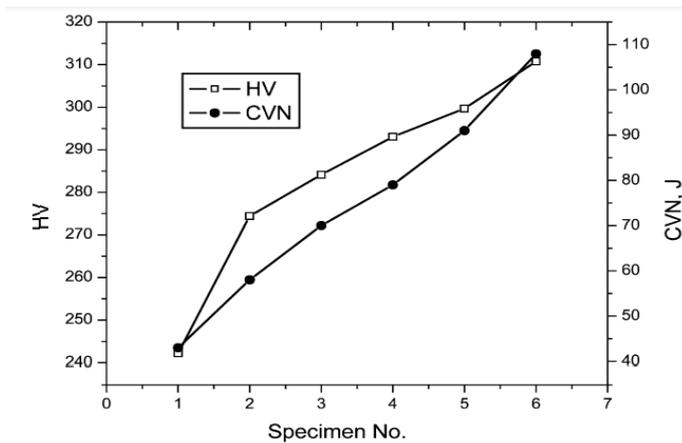
Gambar 2.22 menunjukkan *bulk density* yang paling tinggi, ditemukan pada spesimen dengan durasi *mixing* yang paling lama dengan suhu sintering sebesar 1100°C. Semakin besar *bulk density* yang dihasilkan, maka kekerasan yang dihasilkan pada material juga semakin besar (Aripin *et al.*, 2014; D. F. Fitriyana *et al.*, 2020; Deni Fajar Fitriyana *et al.*, 2021; Gunduz *et al.*, 2009). Gambar 2.23 menunjukkan spesimen yang memiliki nilai kekerasan tertinggi

dihasilkan dengan durasi *mixing* paling lama dan dilakukan sintering pada suhu 1100°C [18].

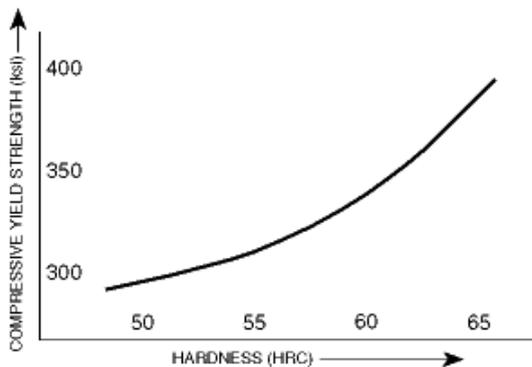


Gambar 2.23. Pengaruh Suhu Sintering terhadap Kekerasan yang Dihasilkan pada Setiap Variasi Durasi *Mixing* (Aripin *et al.*, 2014)

Sesuai dengan penjelasan sebelumnya, nilai kekerasan spesimen *crucible* berbahan *evaporation boats*, kaolin dan semen tahan api yang dihasilkan pada penelitian ini akan semakin meningkat dengan durasi *mixing* yang semakin lama. Semakin lama durasi *mixing* mengakibatkan material tercampur secara homogen. Hal ini akan mengakibatkan porositas yang dihasilkan semakin kecil setelah dilakukan kompaksi dan sintering pada kondisi yang sama. Porositas yang semakin kecil mengakibatkan densitas spesimen *crucible* semakin besar, sehingga kekerasan yang dihasilkan pada spesimen juga semakin besar (Mania *et al.*, 2020). Pada penelitian ini, spesimen dengan durasi *mixing* selama 90 menit memiliki nilai kekerasan yang paling tinggi dibandingkan pada spesimen yang lain.



Gambar 2.24. Hubungan *Impact Energy* dan Kekerasan (Wang *et al.*, 2004)



Gambar 2.25. Hubungan *Compressive Strength* dan Kekerasan (Crucible.com, 2021)

Kekerasan adalah kemampuan untuk menahan indentasi / penetrasi/abrasi atau dengan definisi lain adalah ketahanan logam terhadap deformasi plastis. Semakin tinggi nilai kekerasan pada suatu material maka nilai kekuatan *impact* material tersebut juga semakin besar seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.24. Kekuatan *impact* dinyatakan sebagai kemampuan material untuk menerima beban kejut/tiba-tiba (Wang *et al.*, 2004). Selain itu, nilai kekerasan pada material juga akan berpengaruh terhadap kekuatan *compressive* pada suatu material.

Semakin besar nilai kekerasan pada material mengakibatkan kekuatan *compressive* pada suatu material meningkat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.25 (Crucible.com, 2021). *Compressive strength* suatu material adalah kemampuan material itu untuk mempertahankan keutuhannya di bawah tekanan atau kemampuan material untuk menahan tekanan langsung dari gaya tekan yang diterapkan (Marković *et al.*, 2016).

Selain pengujian kekerasan, untuk mengetahui pengaruh durasi *mixing* terhadap kualitas material *crucible* yang dihasilkan dari campuran bahan kaolin, semen tahan api dan *evaporation boats* juga dilakukan pengujian foto makro. Hasil pengujian foto makro pada spesimen *crucible* terhadap durasi *mixing* ditunjukkan pada Gambar 2.26, 2.27, 2.28. Foto struktur makro yang di dapatkan pada setiap spesimen *crucible* yang dihasilkan memiliki perbedaan morfologi yang sangat dipengaruhi oleh durasi *mixing*.



Gambar 2.26. Foto Makro pada Permukaan Spesimen dengan Durasi *Mixing* 30 Menit

Foto makro pada permukaan spesimen dengan durasi *mixing* selama 30 menit yang ditunjukkan pada Gambar 2.26 dengan didominasi warna gelap yang menunjukkan material limbah *evaporation boats*. Namun pada spesimen ini material kaolin dan

semen tahan api masih belum tercampur secara homogen. Hal ini dapat dilihat dengan adanya struktur yang berwarna terang dan putih dalam jumlah yang cukup banyak.

Struktur yang berwarna terang dan putih merepresentasikan material kaolin dan semen tahan api yang digunakan masih belum tercampur secara homogen dengan material limbah *evaporation boats*.



Gambar 2.27. Foto Makro pada Permukaan Spesimen dengan Durasi *Mixing* 60 Menit

Foto makro pada permukaan spesimen dengan durasi *mixing* selama 60 menit ditunjukkan pada Gambar 2.27. Foto makro pada spesimen tersebut didominasi warna gelap yang menunjukkan material limbah *evaporation boats*. Pada spesimen ini material kaolin dan semen tahan api masih belum tercampur secara homogen. Namun, jika dibandingkan dengan spesimen yang dihasilkan dengan durasi *mixing* selama 30 menit, spesimen yang dihasilkan dengan durasi *mixing* selama 60 menit memiliki tingkat homogenitas yang lebih baik. Hal ini dapat dilihat dengan jumlah struktur yang berwarna terang dan putih yang lebih sedikit dibandingkan dengan spesimen yang dihasilkan dengan durasi *mixing* selama 30 menit.



Gambar 2.28. Foto Makro pada Permukaan Spesimen dengan Durasi *Mixing* 90 Menit

Foto makro pada permukaan spesimen dengan durasi *mixing* selama 90 menit yang ditunjukkan pada Gambar 2.28. Foto makro pada spesimen tersebut didominasi warna gelap yang menunjukkan material limbah *evaporation boats*. Jika dibandingkan dengan spesimen yang dihasilkan dengan durasi *mixing* selama 30 menit dan 60 menit, spesimen yang dihasilkan dengan durasi *mixing* selama 90 menit memiliki tingkat homogenitas yang lebih baik. Hal ini dapat dilihat dengan jumlah struktur yang berwarna terang dan putih yang lebih sedikit dibandingkan dengan spesimen yang dihasilkan dengan durasi *mixing* selama 30 menit dan 60 menit. Selain itu, pada spesimen dengan durasi *mixing* selama 90 menit menunjukkan warna terang (kaolin) dan putih (semen tahan api) tersebar secara merata dan tidak terjadi penggumpalan (*agglomerates*). Hasil penelitian ini menunjukkan, semakin lama durasi *mixing*, bahan atau material semakin homogen. Semakin homogen material yang tercampur selama proses *mixing*, maka kekerasan material pada spesimen *crucible* yang dihasilkan juga semakin besar.

## SIMPULAN

Limbah *evaporation boats* memiliki potensi yang besar untuk diaplikasikan sebagai material *crucible*. Kandungan BN dan  $TiB_2$  pada limbah *evaporation boats* mampu meningkatkan kekuatan *impact* pada material *crucible*.

Spesimen *crucible* yang terbuat dari campuran kaolin, serbuk limbah *evaporation boats* dan semen tahan api dengan komposisi masing-masing sebesar 15%, 70% dan 15% menghasilkan nilai kekerasan yang paling besar pada material yang dilakukan *mixing* selama 90 menit. Semakin lama durasi *mixing*, bahan atau material yang dicampur semakin homogen. Semakin homogen material yang tercampur selama proses *mixing*, maka kekerasan material pada spesimen *crucible* yang dihasilkan juga semakin besar. Hasil foto makro pada semua spesimen menunjukkan adanya campuran kaolin, serbuk limbah *evaporation boats* dan semen tahan api. Pada spesimen dengan durasi *mixing* selama 90 menit menunjukkan warna terang (kaolin) dan putih (semen tahan api) tersebar secara merata dan tidak terjadi penggumpalan (*agglomerates*).

### Daftar Pustaka

- Anam, M.K., 2020. *Rancang Bangun Mesin Mixer Untuk Pengaduk Bahan Crucible Berbahan Limbah Evaporation Boats*. Universitas Negeri Semarang.
- Arifin, A., & Sulong, A.B., 2017. Effect of Mixing Parameters on the Mixing Time and Density of Composite HA/Ti6Al4V Feedstock for Powder Injection Molding. *MATEC Web of Conferences*, 101.
- Aripin, H., Mitsudo, S., Rahmat, B., Tani, S., Sako, K., Fujii, Y., Kikuchi, K., Saito, T., Idehara, T., & Sabchevski, S., 2014. Formation of Porous Clay Ceramic Using Sago Waste Ash as a Prospective Additive Material with Controllable Milling. *Science of Sintering*, 46(1), pp.55–64.
- Bhatt, B., & Agrawal, S.S., 2007. Mixing. *Pharmaceutical Engineering*, pp.1–24.
- Ciftcioglu, M., Akinc, M., & Burkhart, L., 1986. Measurement of Agglomerate Strength Distributions in Agglomerated Powders. *American Ceramic Society Bulletin*, 65(12), pp.1591–1596.
- Conway, B.R., & Ghorri, M.U., 2018. Triboelectrification of

- Pharmaceutical Powders: A Critical Review. *British Journal of Pharmacy*, 3(1).
- Crucible.com., 2021. *Crucible Tool Steel and Specialty Alloy General Information*. part1.html
- De-Lima-Santana, L.N., Nadal, J.J., Da-Rosa, F.G., Fredel, M.C., & Alarcon, O.E., 2003. Influence of the Mixing Speed and Time of the Mechanical and Physical Properties of Laminated Ceramic Plates. *Materials Science Forum*, 416–418(1), pp.543–548.
- Fajri, N.R., Rusiyanto, R., Widodo, R.D., Sumbodo, W., & Fitriyana, D. F., 2021. Pengaruh Thermal Shock dan Komposisi Evaporation Boats, Semen Tahan Api, dan Pasir Silika terhadap Kekuatan Impact dan Foto Makro Lining Refractory. *Jurnal Rekayasa Mesin*, 12(1), pp.11.
- Fashu, S., Lototsky, M., Davids, M. W., Pickering, L., Linkov, V., Tai, S., Renheng, T., Fangming, X., Fursikov, P.V, & Tarasov, B.P., 2020. A Review on Crucibles for Induction Melting of Titanium Alloys. *Materials & Design*, 186, pp.108295.
- Fitriyana, D.F., Caesarendra, W., Nugroho, S., Haryadi, G.D., Herawan, M.A., Rizal, M., & Ismail, R., 2020. The Effect of Compressed Air Pressure and Stand-off Distance on the Twin Wire Arc Spray (TWAS) Coating for Pump Impeller from AISI 304 Stainless Steel. *Springer Proceedings in Physics*, 242, pp.119–130.
- Fitriyana, D.F., Nugroho, S., & Barutama, M.R., 2021. Pengaruh Tekanan Udara Pada Proses Pelapisan 95MXC Dengan Metode Twin Wire Arc Spray Terhadap Kekerasan dan Ketahanan Aus Pada Stainless Steel 304. *Rotasi*, 23(1), pp.59–63.
- Gunduz, G., Korkut, S., Aydemir, D., & Bekar, İ., 2009. The Density, Compression Strength and Surface Hardness of Heat Treated Hornbeam (*Carpinus betulus*) Wood. *Maderas: Ciencia y Tecnologia*, 11(1), pp.61–70.
- Hendawi, R., Ciftja, A., Stokkan, G., Arnberg, L., & Di Sabatino, M., 2020. The Effect of Preliminary Heat Treatment on the Durability of Reaction Bonded Silicon Nitride Crucibles for Solar Cells Applications. *Journal of Crystal Growth*, 542, pp.125670.
- Hendronursito, Y., Isnugroho, K., & Birawidha, D.C., 2019. Analysis of Crucible Performance for Aluminum Scrap Casting at Small and Medium Enterprises (SMEs) Foundry. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 478(1).
- Ilias, P., 2018. *Thermoelectric On-Board Power Generation from*

- Exhaust Heat* (Issue August).
- Kargul, M., Borowiecka-Jamrozek, J., & Konieczny, M., 2018. The Effect of Reinforcement Particle Size on the Properties of Cu-Al 2 O 3 composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 461(1), pp.0–6.
- Krolczyk, J.B., 2016. The Effect of Mixing Time On The Homogeneity Of Multi-Component Granular Systems. *Transactions Of Famena*, 1(2016), pp.45–56.
- Mania, P., Wróblewski, M., Wójciak, A., Roszyk, E., & Moliński, W., 2020. Hardness of Densified Wood in Relation to Changed Chemical Composition. *Forests*, 11(5), pp.1–12.
- Marković, D., Četenović, B., Vuković, A., Jokanović, V., & Marković, T., 2016. Chapter 11 - Nanosynthesized Calcium-Silicate-Based Biomaterials in Endodontic Treatment of Young Permanent Teeth. In A. M. B. T.-N. in D. Grumezescu (Ed.), *Nanobiomaterials in Dentistry*, William Andrew Publishing, pp. 269–307.
- Oh, S.T., Sekino, T., & Niihara, K., 1998. Effect of Particle Size Distribution and Mixing Homogeneity on Microstructure and Strength of Alumina/Copper Composites. *Nanostructured Materials*, 10(2–8), pp.327–332.
- Pattanaik, A., Mohanty, M.K., & Sathpathy, M.P., 2015. Effect of Mixing Time on Mechanical Properties of Epoxy-Fly Ash Composite. *Journal of Materials & Metallurgical Engineering*, 5(2), pp.11–17.
- Przylucki, R., Golak, S., Bulinski, P., Smolka, J., Palacz, M., Siwiec, G., Lipart, J., & Blacha, L., 2018. Analysis of the Impact of Modification of Cold Crucible Design on the Efficiency of the Cold Crucible Induction Furnace. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 355(1).
- Singh, P., Chauhan, N.R.R., & Rajesha, S., 2019. Influence of Cobalt, Iron And Copper on Microstructure and Mechanical Properties of Alumina/SiC Nano-ceramic Composite. *Materials Research Express*, pp.0–12.
- Triyanto, S., Rusiyanto., Widodo, R.D., Anis, S., & Fitriyana, D.F., 2021. Pengaruh Waktu Pencampuran Terhadap Kekerasan Vickers Material Crucible Berbahan Limbah Evaporation Boats, Kaolin Dan Semen Tahan Api. *Rekayasa Mesin, July*, pp.325–330.
- Wang, J.P., Yang, Z.G., Bai, B.Z., & Fang, H.S., 2004. Grain Refinement and Microstructural Evolution of Grain Boundary

Allotriomorphic Ferrite/Granula Bainite Steel after Prior Austenite Deformation. *Materials Science and Engineering A*, 369(1-2), pp.112-118.

# **BAB III. PEMODELAN SISTEM PEMBANGKIT HYBRID DIESEL GENERATOR-PV MICROGRID INTERAKTIF (Kajian *Smart Hybrid*)**

**Said Sunardiyo<sup>1</sup>, Agus Suryanto<sup>1</sup>, Yohanes Primadiyono<sup>1</sup>,  
Edi Sarwono<sup>1</sup>, Asriningati<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Program Studi Teknik Elektro Universitas Negeri Semarang  
saidelektro@mail.unnes.ac.id  
agusku2@mail.unnes.ac.id  
DOI: <https://doi.org/10.15294/ik.v1i1.62>

## **Abstrak**

Pemanfaatan sumber energi terbarukan dalam bentuk sistem pembangkit *hybrid* saat ini menjadi salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk mengurangi penggunaan bahan bakar fosil. Sistem interaktif grid yang memanfaatkan *photovoltaic array* dan *diesel generator* sebagai sumber energi dapat diaplikasikan di Indonesia dimana saat ini masih mengandalkan sumber energi fosil. Perangkat lunak yang digunakan dalam pemodelan sistem ini yaitu *software Electric Transient and Analysis Program (ETAP)*. Tujuan dari pemodelan sistem ini yaitu mempermudah analisa sistem pembangkit hybrid *photovoltaic (PV)* dan *diesel generator* agar performanya sesuai dengan yang diinginkan. Pemodelan dan simulasi tersebut dapat digunakan sebagai alat bantu dalam merancang, membangun dan menganalisis sistem pembangkit energi hybrid *photovoltaic (PV)* dan *diesel generator*. Sistem interaktif grid ini merupakan penggabungan antara *photovoltaic array*, *diesel generator* dan juga jaringan listrik PLN. Tegangan keluaran dari *photovoltaic (PV)* diubah dari DC menjadi AC dengan menggunakan inverter. Ketika *photovoltaic (PV)* belum bisa menyuplai beban sepenuhnya maka jaringan listrik PLN dan *diesel generator* masuk untuk membantu menyuplai beban. Desain sistem hybrid dengan memanfaatkan sumber energi matahari dapat dijadikan opsi yang lebih baik dari sistem sebelumnya.

**Kata Kunci:** *Pembangkit Hybrid, Photovoltaic Array, Diesel Generator, Interaktif Grid.*

## PENDAHULUAN

Energi listrik merupakan salah satu energi utama untuk menunjang berbagai kegiatan masyarakat baik dalam lingkup rumah tangga, kelembagaan, perkantoran ataupun industri. Setiap bangunan di dunia memanfaatkan energi listrik. Tidak hanya untuk pencahayaan, melainkan digunakan juga untuk menggerakkan alat-alat elektronik. Seiring berkembangnya kemajuan ilmu pengetahuan dan teknologi, banyak alat-alat elektronik sederhana yang diciptakan untuk mempermudah pekerjaan manusia. Selain karena mudah dalam penyaluran dan pemanfaatannya, energi listrik juga dapat dengan mudah dikonversi ke dalam bentuk energi lain. Oleh karena itu, energi listrik menjadi kebutuhan pokok masyarakat di era modern ini.

Ketersediaan tenaga listrik dituntut dapat mencukupi kebutuhan sarana dan prasarana yang mendukung laju pertumbuhan pembangunan. Kebutuhan listrik rumah tangga, kelembagaan maupun industri yang semakin hari kian pesat baik tegangan rendah ataupun tegangan menengah. Menurut Kementerian ESDM, (2017) pembangkit listrik milik negara yaitu Perusahaan Listrik Negara (PLN) menggunakan lebih banyak energi tidak terbarukan (93,8%) daripada energi terbarukan (6,2%) untuk mensuplai kebutuhan pengguna listrik di Indonesia.

Pembangkit listrik dengan energi tidak terbarukan menggunakan bahan bakar fosil sebagai sumber energi. Mengingat ketersediaan energi fosil semakin hari semakin menipis bahkan lama kelamaan mengalami kepunahan (Harmini & Nurhayati, 2018). Selain persediaannya yang terbatas penggunaan bahan bakar fosil juga menimbulkan banyak masalah. Beberapa diantaranya yaitu dampak lingkungan, juga kestabilan harga dan pasar yang menyebabkan bahan bakar fosil di pusat pergeseran ekonomi karbon menjadi rendah (Aprillia et al., 2019). Emisi gas yang dihasilkan dari bahan bakar fosil dan dibuang ke lingkungan menjadi salah satu penyebab adanya pemanasan global dan hujan asam.

Melihat kondisi tersebut, maka perlu adanya sumber energi alternatif. Banyak negara di belahan dunia saat ini

mengembangkan sumber daya energi baru terbarukan karena selain ramah lingkungan, ketersediaannya di alam juga melimpah dan mudah didapatkan. Sumber daya energi terbarukan memiliki banyak jenis diantaranya surya, angin, pasang surut, panas bumi, dll. Sumber daya energi terbarukan yang dinilai cukup efisien dan menjanjikan untuk dikembangkan di Indonesia yaitu tenaga surya (Abdillah, 2018).

### **PEMANFAATAN ENERGI TERBARUKAN**

Istilah energi berasal dari bahasa Yunani, yaitu *energia* yang berarti aktivitas (*energias* yang berarti aktif). Energi merupakan sumber daya yang mampu memberikan daya (kekuatan) dalam berbagai proses kegiatan diantaranya bahan bakar, listrik, energi mekanik dan panas (Azhar & Satriawan, 2018). Sumber energi dapat diperoleh dengan cara langsung maupun melalui proses konversi atau transformasi.

Pada saat ini energi listrik menjadi salah satu energi yang tidak dapat dilepaskan dari kehidupan sehari-hari. Namun terdapat beberapa masalah dalam penyediaan energi listrik tersebut. Kebutuhan energi listrik di Indonesia diproyeksikan meningkat sebesar 8,65% tiap tahunnya (Setiawan et al., 2014). Sedangkan sumber energi fosil seperti minyak bumi, saat ini menyumbang 87,7% dari total kebutuhan energi dunia (Hasyim & Jatmiko, 2012). Dimana ketersediaan energi fosil semakin menipis dan lama kelamaan mengalami kepunahan. Dalam mengatasi kebutuhan energi listrik yang pesat tersebut pemerintah menerbitkan beberapa regulasi, seperti penerapan pemanfaatan sumber energi terbarukan (Setiawan et al., 2014).

Energi terbarukan merupakan energi yang berasal dari alam di sekitar kita, seperti contohnya adalah angin, air, geotermal, biomasa dan matahari. Berbeda dengan energi fosil yang memerlukan waktu bertahun-tahun agar terbentuk energi lagi, energi ini dapat diperbaharui dalam kurun waktu yang singkat sehingga disebut energi terbarukan (Haryanto, 2018).

Permasalahan lingkungan dan ekonomi menjadi salah satu faktor pendorong yang cepat dalam pemanfaatan energi

terbarukan di seluruh dunia (Juwito et al., 2012). Banyak negara di belahan dunia saat ini mengembangkan sumber daya energi baru terbarukan karena selain ramah lingkungan, ketersediaannya di alam juga melimpah dan mudah didapatkan.

Beberapa kebijakan mengenai energi terbarukan diantaranya:

### 1. *Konservasi Energi*

Konservasi energi merupakan upaya pemanfaatan energi secara efisien dan rasional tanpa mengurangi pemakaian energi yang dibutuhkan (Lubis, 2007). Upaya ini dapat dilakukan dengan cara mengganti peralatan yang tidak efisien, mengatur waktu pemakaian peralatan listrik dan mengurangi pemakaian listrik yang hanya bersifat keindahan.

### 2. *Diversifikasi Energi*

Diversifikasi energi dilakukan dengan cara pengembangan energi baru terbarukan dalam jumlah besar (Nabila, 2016). Pada diversifikasi energi, penggunaan *non-renewable energy* diubah ke *renewable energy*. Contohnya upaya mengganti BBM dengan Biodiesel, mengurangi peran pembangkit BBM lalu menggantikannya dengan pembangkit non-BBM dan pembangunan PLTS.

### 3. *Intensifikasi Energi*

Intensifikasi energi merupakan upaya pencarian sumber energi baru dalam rangka meningkatkan cadangan energi yang nantinya digunakan untuk menghasilkan energi listrik (Lubis, 2007).

## **ENERGI SURYA SEBAGAI SUMBER ENERGI ALTERNATIF**

Energi terbarukan merupakan sumber energi yang tidak dapat habis secara alamiah, sehingga dapat menjadi energi alternatif untuk mengurangi penggunaan energi fosil. Energi terbarukan didapat dari elemen-elemen alam yang tersedia di bumi (Artiningrum et al., 2019). Potensi energi terbarukan, seperti biomassa, panas bumi energi surya, energi air, energi angin, energi samudra, hidro power pada saat ini masih belum banyak dimanfaatkan, padahal energi terbarukan ini memiliki potensi yang

sangat besar untuk dikembangkan khususnya di Indonesia (Widayana, 2012).

Dari banyaknya sumber energi terbarukan yang ada, salah satu sumber energi alternatif yang dapat dikembangkan yaitu sumber energi dengan pemanfaatan energi surya. Energi surya merupakan sumber energi alternatif yang cukup potensial untuk dikembangkan. Potensi energi matahari di Indonesia cukup tinggi dengan radiasi rata-rata (*insolasi*) sebesar 4,5 kWh/m<sup>2</sup>/hari (Salman, 2013). Hal ini menjadikan sumber daya energi terbarukan dengan tenaga surya dinilai cukup efisien dan menjanjikan untuk dikembangkan di Indonesia (Abdillah, 2018). Hal ini karena Indonesia terletak pada garis khatulistiwa sehingga memungkinkan sinar matahari tersebar di seluruh wilayah Indonesia sepanjang tahun. Iradiasi cahaya matahari di Indonesia relatif konstan pertahunnya dikarenakan hanya terdapat dua musim, dibandingkan negara-negara dengan empat musim dimana pada musim-musim tertentu energi radiasi yang diterima akan berkurang (Artiningrum et al., 2019).

Energi surya merupakan energi yang dikumpulkan secara langsung dari cahaya matahari. Energi surya diperoleh langsung dari matahari yang kemudian diubah menjadi energi listrik. Dalam pemanfaatan energi surya terdapat 2 macam teknologi yang sudah diterapkan diantaranya, energi surya fotovoltaik dan energi surya termal (Julisman et al., 2017).

### 1. Surya Termal

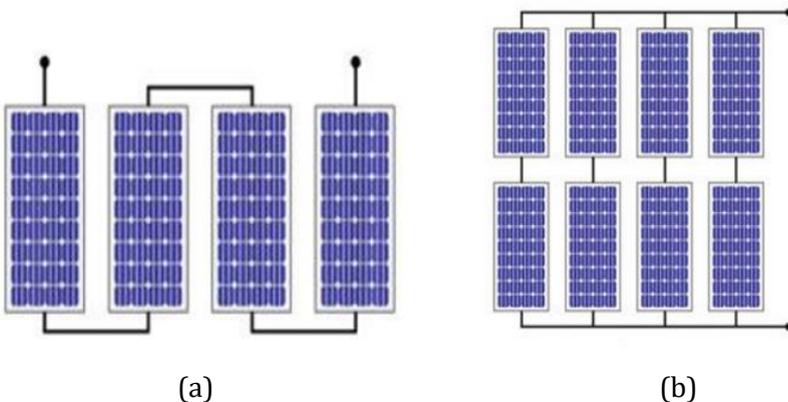
Surya termal memanfaatkan panas (termal) dari sinar matahari sebagai sumber energi. Secara komersial energi surya termal banyak dimanfaatkan sebagai penyedia air panas rumah tangga, khususnya di kawasan perkotaan. Di sisi non-komersial dan tradisional, energi surya termal digunakan dalam proses pengeringan berbagai komoditas pertanian, perikanan, perkebunan dan industri kecil (Lubis, 2007). Dalam pengembangan energi surya termal di Indonesia, dapat digunakan beberapa strategi berikut :

- a. Mengarahkan pemanfaatan energi surya termal untuk kegiatan produktif, khususnya untuk kegiatan agro industri,
- b. Mendorong keterlibatan swasta dalam pengembangan teknologi surya termal,
- c. Mendorong terciptanya sistem dan pola pendanaan yang efektif.

## 2. Photovoltaic (PV)

Pada teknologi ini menggunakan sel surya untuk mengubah sinar matahari menjadi energi listrik (Bello, 2017). Sumber energi ini memanfaatkan sinar matahari dengan mengubah radiasi sinar tersebut menjadi energi listrik melalui *solar cells*.

Karena tegangan listrik yang dihasilkan oleh sel surya sangat kecil, photovoltaic (PV) biasanya tersusun dari rangkaian seri atau paralel beberapa sel surya dapat dilihat pada gambar 3.1.



Gambar 3.1. Susunan Panel Surya Secara (a) Seri dan (b) Paralel (Stapleton & Neill, 2012)

Pada umumnya sebuah sel surya hanya menghasilkan tegangan yang tidak terlalu besar. Modul surya yang sering dicari adalah modul dengan tegangan keluaran  $>12\text{VDC}$  (tegangan  $48\text{ V} - 120\text{ VDC}$ ). Setiap jenis sel PV mempunyai keunikan dan karakteristik yang berbeda. Meskipun karakteristik tiap sel PV berbeda, namun sel PV terbuat dari bahan utama yang sama yaitu

material semikonduktor. Secara umum struktur penyusun material panel surya dapat dilihat pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2. Struktur Penyusun Panel Surya  
(Halme, 2002)

a. Substrat

Substrat merupakan bahan yang menopang seluruh komponen panel surya. Material ini berfungsi sebagai kontak termal positif panel surya, sehingga komponen ini harus mempunyai konduktifitas listrik yang baik. Pada umumnya material yang digunakan merupakan jenis metal atau logam seperti aluminium atau molybdenum. Substrat juga berfungsi sebagai tempat masuknya cahaya pada panel surya organik dan panel surya dye-sensitized (DSSC).

b. Lapisan Antireflektif

Material anti-refleksi merupakan lapisan tipis material dengan besar indeks reaktif optik antara semikonduktor dan udara. Hal ini menyebabkan cahaya belok ke arah semikonduktor sehingga meminimalisir cahaya yang dipantulkan kembali.

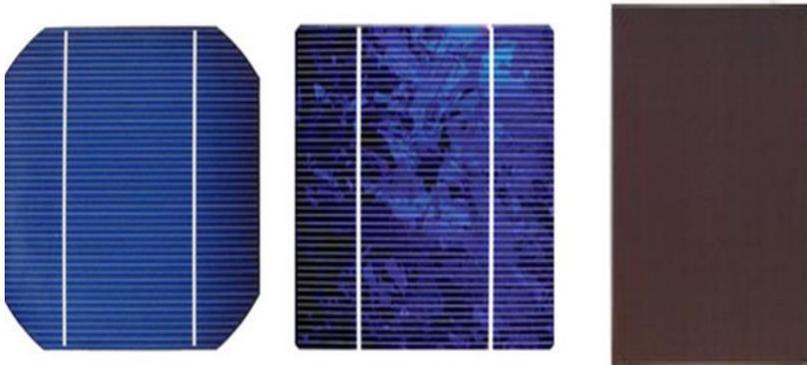
c. Enkapsulasi

Enkapsulasi adalah bagian yang berfungsi sebagai pelindung modul surya dari hujan atau kotoran. Struktur inilah yang menjadikan panel surya menjadi mudah untuk dibersihkan dan tidak memerlukan perawatan oleh ahli khusus.

d. Bahan Semikonduktor

Bahan semikonduktor adalah bagian inti dari panel surya. Semikonduktor merupakan material yang menghantarkan listrik pada kondisi tertentu dimana bahan ini tidak termasuk ke dalam isolator atau konduktor. Fungsi dari material ini yaitu untuk menyerap cahaya dan sinar matahari. Bahan semikonduktor tersusun dari gabungan dua material semikonduktor (junction) yaitu semikonduktor tipe-p (+) dan tipe-n (-) yang membentuk p-n junction.

Pada permukaan material semikonduktor biasanya dilapisi oleh contact grid yaitu material metal transparan sebagai kontak termal negatif panel surya. Salah satu bahan semikonduktor yang sering digunakan dan banyak dijumpai dalam produksi sel PV adalah silikon. Beberapa jenis bahan yang digunakan dalam pembuatan sel PV diantaranya:



(a) Monocrystalline

(b) Multicrystalline

(c) Thin film

Gambar 3.3. Jenis-jenis Sel PV

(<http://suryautamaputra.co.id/blog/2016/04/20/mengenal-kelebihan-dan-kelemahan-penggunaan-panel-surya/>)

### 1) Monocrystalline silicon

*Monocrystallin silicon* berasal dari kristal biji silikon tunggal yang diletakan dalam wadah silikon cair kemudian ditarik keluar secara perlahan sambil di putar. Jenis ini merupakan silikon yang paling efisien dan umumnya paling mahal. Efisiensi tertinggi untuk sel PV monocrystal silicon mencapai 25%.

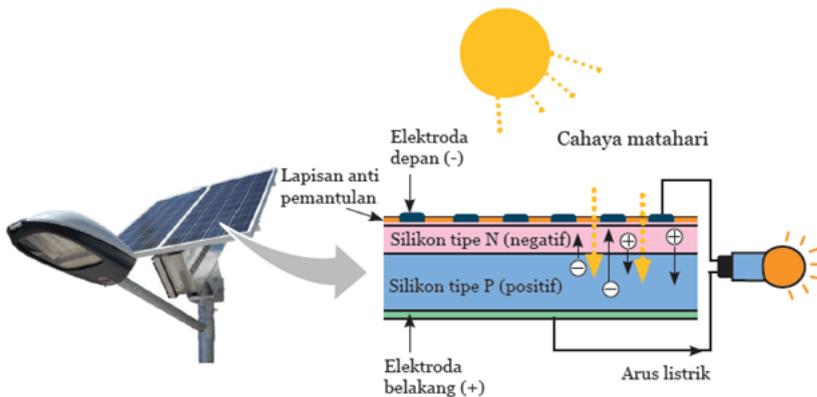
### 2) *Multicrystalline/ polycrystalline silicon*

Jenis silikon ini diproduksi dengan pembentukan blok silikon cair, sehingga terdiri dari beberapa kristal kecil yang tumbuh dalam orientasi acak saat bahan cair mengeras. Bahan ini memiliki efisiensi yang lebih rendah dibandingkan bahan dari sel monocrystalline.

### 3) Thin film solar cells

*Thin film solar cells* terbuat dari bahan yang cocok untuk area pengendapan yang lebih luas. Dinamakan thin film karena jenis ini hanya memerlukan ketebalan 1 mikron. *Thin film* memiliki harga yang lebih terjangkau jika dibandingkan dengan *monocrystal* ataupun *multicrystalline*. Efisiensi sel surya jenis ini mencapai 20,1%.

Panel surya bekerja pada saat radiasi sinar matahari mengenai sel surya, foton menghantam bahan semikonduktor dan menyebabkan pergerakan elektron di sisi tipe-n dan lubang di sisi tipe-p (Bello, 2017). Energi listrik yang dihasilkan oleh panel surya merupakan listrik *Direct Current* (DC), aka harus diubah menjadi listrik *Alternating Current* (AC) melalui inverter agar dapat dengan mudah digunakan ke beban.



Gambar 3.4. Penambahan Elektron di Tipe-N dan Lubang di Tipe-P (<https://teknologisurya.wordpress.com/dasar-teknologi-sel-surya/prinsip-kerja-sel-surya/>)

Daya yang akan dibutuhkan untuk mengoperasikan peralatan elektronik (Wh) dilakukan dihitung dengan cara mengalikan Watt (AC atau DC) dengan waktu (jam). Kilowatt-hours (kWh) biasanya digunakan untuk menggambarkan energi listrik yang dihasilkan oleh sistem PV. Daya diukur dalam Watt (W) atau joule/sekon (J/s). Daya adalah hasil kali dari arus (I) dan tegangan (V).

#### *Pembangkit Listrik Tenaga Surya (PLTS)*

Salah satu cara penyediaan energi listrik alternatif yang siap untuk diterapkan secara masal pada saat ini adalah menggunakan suatu sistem teknologi yang diperkenalkan sebagai Sistem Energi Surya Fotovoltaik (SESF) atau secara umum dikenal sebagai Pembangkit Listrik Tenaga Surya (PLTS) (Widayana, 2012).

Pembangkit Listrik Tenaga Surya (PLTS) adalah salah satu jenis pembangkit listrik yang memanfaatkan tenaga surya sebagai sumber energi. PLTS terdiri dari berbagai perangkat yang di dalam kinerjanya dipengaruhi oleh kondisi sumber energi matahari/radiasi matahari (Artiningrum et al., 2019). Sistem PLTS dapat dibagi berdasarkan aplikasi dan konfigurasi. Secara umum PLTS dapat dibagi menjadi dua, yaitu sistem PLTS yang terhubung dengan jaringan (on-grid PV system) dan sistem PLTS

yang tidak terhubung dengan jaringan (off-grid PV system) atau PLTS yang berdiri sendiri (Pangaribuan et al., 2020).

Sistem *On Grid* (disebut juga *Grid Tie/ Grid Interactive*), menggunakan solar panel untuk menghasilkan listrik yang ramah lingkungan dan bebas emisi. Sesuai namanya, rangkaian sistem ini tetap terhubung dengan jaringan PLN dengan mengoptimalkan pemanfaatan energi dari panel surya untuk menghasilkan energi semaksimal mungkin.

*Off Grid* atau disebut juga *stand alone PV (photovoltaic)* system pembangkit listrik yang hanya mengandalkan energi matahari sebagai satu-satunya sumber energi utama dengan menggunakan rangkaian panel surya untuk menghasilkan energi listrik sesuai kebutuhan (Putri et al., 2020).

PLTS merupakan perkembangan teknologi energi surya yang terjangkau, tidak habis, bersih dan memberikan keuntungan jangka panjang, sehingga banyak yang memanfaatkan energi surya sebagai sumber energi alternatif (Harahap, 2019). Pemanfaatan energi surya sebagai penyediaan tenaga listrik, dapat dilakukan melalui 3 cara alternatif yaitu:

- Penyediaan listrik individual per rumah (Solar Home System)
- Pembangkit Listrik Tenaga Surya (PLTS) hybrid dengan pembangkit listrik lainnya (angin dll.) dan
- PLTS terintegrasi dengan jaringan listrik PLN yang ada.

Dengan adanya pembangkit listrik tenaga surya, cukup banyak keuntungan yang bisa diperoleh. Keuntungan-keuntungan pembangkit dengan surya photovoltaic (PV), antara lain :

- a. Energi yang digunakan adalah energi yang tersedia secara gratis.
- b. Perawatannya murah dan sederhana.
- c. Tidak terdapat peralatan yang bergerak, sehingga tidak perlu penggantian suku cadang dan penyetulan pada pelumasan.
- d. Peralatan bekerja tanpa suara dan tidak berdampak negatif terhadap lingkungan.
- e. Dapat bekerja secara otomatis.

## **SISTEM PEMBANGKIT HYBRID DIESEL GENERATOR-PV MICROGRID INTERAKTIF**

Solar cell menghasilkan energi dalam jumlah yang tidak terlalu besar. Minimnya listrik yang dapat disediakan Solar Photovoltaic (PV) System memungkinkan PLTS yang menggunakan modul surya lebih dari 100Wp (output energi >400Wh) dan menggunakan system Alternating Current (AC). Listrik yang dapat digunakan setelah dikurangi losses dan *self consumption inverter* masih memadai termasuk kategori PLTS skala menengah-besar. PLTS pada skala ini umumnya tidak menggunakan sistem desentralisasi, tetapi menggunakan sistem sentralisasi dan dikombinasikan dengan sistem hybrid (Dzulfikar & Broto, 2016).

Pembangkit hybrid adalah suatu sistem pembangkit yang menggunakan lebih dari satu jenis sumber energi untuk mensuplai satu beban yang sama. Pembangkit listrik hybrid dalam sistem penggabungan sumber pembangkit listrik mempunyai model penggabungan sumber pembangkit. Model pembangkit listrik hybrid dengan kombinasi sumber energi yang dapat diperbaharui (*renewable*) dengan yang tidak dapat diperbaharui (*unrenewable*) (Ansori et al., 2019). Salah satu persyaratan utama untuk sistem hybrid adalah untuk memastikan aliran daya yang berkelanjutan dengan menyimpan kelebihan energi dari sumber energi terbarukan (Hendrayana, 2017).

Pada umumnya sistem pembangkit hybrid yang ada pada saat ini yaitu PLTS-mikrohydro, PLTS-genset dan PLTS-tenaga angin. Tujuan utama pengembangan sistem pembangkit hybrid yaitu untuk menjamin suplai energi primer pada pembangkit sehingga produksi listrik tetap terjamin untuk memenuhi kebutuhan konsumen (Hendrayana, 2017). Selain itu adanya pembangkit hybrid juga mengkombinasikan keunggulan dari setiap pembangkit sekaligus menutupi kelemahan masing-masing pembangkit untuk mengkondisikan situasi tertentu, sehingga secara keseluruhan sistem dapat beroperasi lebih ekonomis dan efisien. Mampu menghasilkan daya listrik secara efisien pada berbagai kondisi pembebanan (Kurniawan, 2021). Tipe pembebanan adalah

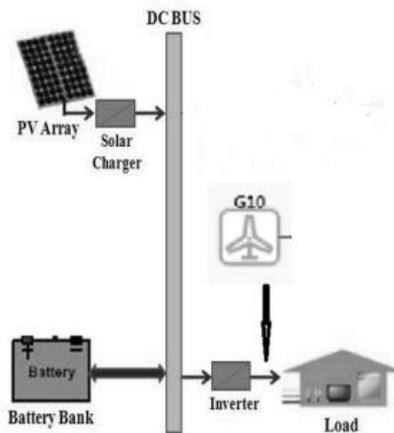
*keyword* penting dalam sistem hibrid, dimana untuk setiap load profile yang berbeda, akan diperlukan sistem hibrid dengan komposisi tertentu, supaya

dapat dicapai sistem yang optimum (Mansyur, 2017).

Konfigurasi sistem pembangkit hibrid terbagi menjadi 3 yaitu :

#### *Sistem Hybrid Seri*

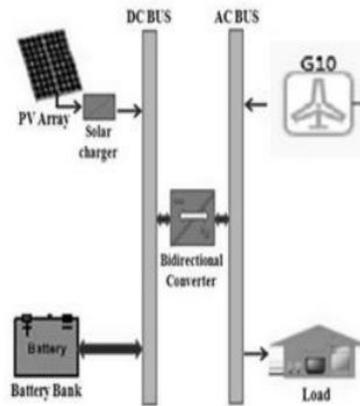
Pembangkit Hybrid dengan sistem ini mensuplai daya DC ke baterai, setiap komponen dilengkapi dengan charger controller agar dapat menjamin operasi sistem yang handal (Fikri & Yasri, 2017). Diesel generator dan inverter didesain untuk dapat memenuhi beban puncak. Daya dari PV menuju ke baterai dan inverter melalui DC bus kemudian disalurkan ke beban, sedangkan daya dari diesel generator langsung menuju ke beban, seperti pada gambar 3.6.



Gambar 3.5. Pembangkit Hybrid Sistem Seri  
(Mulyadi, 2018)

#### *Sistem Hybrid Switch*

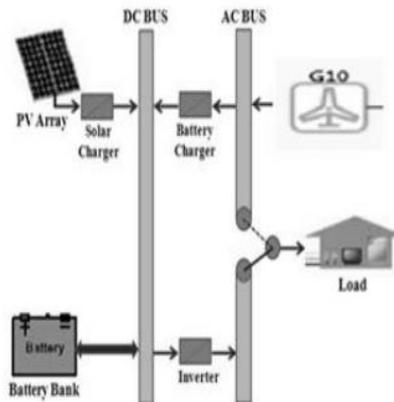
Pada sistem ini, diesel generator dan inverter dapat beroperasi sebagai sumber AC seperti yang ditunjukkan pada gambar 3.7. Sistem switch ini memungkinkan beban mendapat suplai langsung dari diesel generator, sehingga mampu meningkatkan efisiensi total. Kelebihan daya dari diesel generator dapat digunakan untuk mengisi baterai.



Gambar 3.6. Pembangkit Hybrid Sistem *Switch* (Mulyadi, 2018)

### *Sistem Hybrid Paralel*

Pada sistem hybrid paralel, beban dapat disuplai dari diesel generator ataupun inverter secara paralel. *Bidirectional inverter* (BDI) digunakan untuk menjembatani baterai dan sumber AC. BDI mampu mengisi baterai dari diesel generator (AC – DC *converter*) maupun sumber energi terbarukan. Selain itu BDI juga dapat beraksi sebagai DC – AC *converter*.

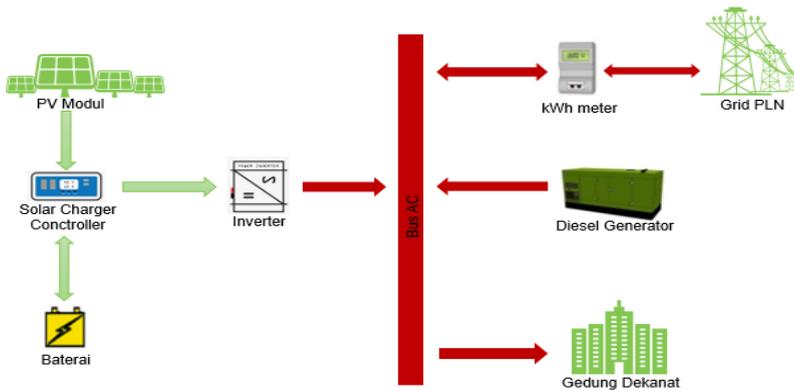


Gambar 3.7. Pembangkit Hybrid Sistem Paralel

Cara kerja dari pembangkit listrik sistem hibrid ini secara umum dan berurutan mulai dari semua energi yang dihasilkan oleh semua sumber pembangkit yang digunakan dapat berasal dari energi matahari dan dikombinasikan dengan diesel generator kemudian disalurkan kedalam unit kontrol (Tharo & Andriana, 2019). Diesel Generator, diperlukan sebagai kombinasi energi untuk dapat menyuplai daya pada pelayanan beban, terutama pada saat beban puncak atau jika kondisi energi yang disimpan di baterai sudah pada level bawah (Susilo et al., 2014).

Generator merupakan suatu peralatan yang mengubah energi mekanik menjadi energi listrik, kebanyakan generator digunakan sebagai pembangkit tenaga listrik. Diesel generator merupakan suatu pembangkit yang terdiri dari kombinasi mesin diesel dan juga generator listrik (alternator) yang berfungsi untuk menghasilkan energi listrik (Purnama & Nazir, 2015). Energi mekanik yang diperoleh dari generator dapat berasal dari motor bakar diesel. Prinsip kerja generator adalah dengan menggunakan rotor untuk memotong medan magnet yang dihasilkan oleh besi feromagnetik yang dialiri listrik. Untuk membuat besi feromagnetik menjadi magnet, dibutuhkan arus eksitasi atau arus pembangkit atau dapat dikatakan rotor diputar maka belitan kawatnya akan memotong gaya-gaya magnet pada kutub-kutub magnetnya sehingga menimbulkan perbedaan tegangan dan menghasilkan arus listrik.

Pembangkit hybrid yang menggabungkan diesel generator dan PV sebagai sumber energi pembangkit listrik dapat dilakukan dengan beberapa cara, salah satunya yaitu sistem interaktif grid.



Gambar 3.8. Skema Sistem Interaktif Grid

Gambar 3.8. menunjukkan sistem interaktif grid yang menggabungkan sistem photovoltaic dengan jaringan distribusi listrik (PLN). Ketika sumber energi listrik dari sistem PV telah mencukupi maka PV akan menyuplai semua peralatan, jaringan listrik dari PLN akan masuk ketika PV tidak mampu menyuplai beban (Azzahra et al., 2019).

Prinsip kerja pada sistem pembangkit hybrid diesel generator-PV interaktif grid adalah sebagai berikut:

- Pbeban < PPV Array + Baterai → PV Array + Baterai
- Pbeban puncak > PPV Array + Baterai → PV Array + Grid PLN
- Pbeban puncak > PPV Array + Baterai + (PLN Off) → PV Array + Diesel Generator

Pada kasus pertama, saat daya terpakai beban tidak melebihi daya yang dihasilkan PV dan baterai maka PV akan dibantu oleh baterai untuk menyuplai energi ke beban. Kasus kedua, pada beban puncak apabila daya dari PV dan baterai tidak mencukupi untuk menyuplai beban, jaringan listrik PLN akan masuk untuk memenuhi suplai beban yang dibutuhkan. Kasus ketiga, pada kondisi ini ketika jaringan listrik dari PLN padam dan daya dari PV belum mencukupi untuk menyuplai beban maka suplai beban akan dibantu oleh diesel generator.

## DESAIN SIMULASI SISTEM PEMBANGKIT HYBRID

Dalam pemanfaatan sistem pembangkit hybrid, pemanfaatan melalui pemodelan desain menggunakan perangkat lunak menjadi pilihan yang dapat mempermudah analisis sistem yang diinginkan (Purnama & Nazir, 2015). Desain sistem adalah proses menentukan desain peralatan yang akan dipakai agar dapat dicapai tujuan yang telah ditetapkan, agar peralatan satu dengan lainnya dapat berinteraksi dengan baik (Mansyur, 2017). Salah satu cara yang dapat dilakukan dalam desain sistem yaitu simulasi. Simulasi digunakan untuk melakukan pemodelan dalam mengevaluasi desain sistem pembangkit listrik tenaga hybrid yang memungkinkan. Simulasi pada umumnya membutuhkan perangkat lunak sebagai alat bantu untuk mengevaluasi sistem yang dirancang. Perangkat lunak akan melakukan perhitungan keseimbangan energi untuk setiap konfigurasi sistem yang akan pakai.

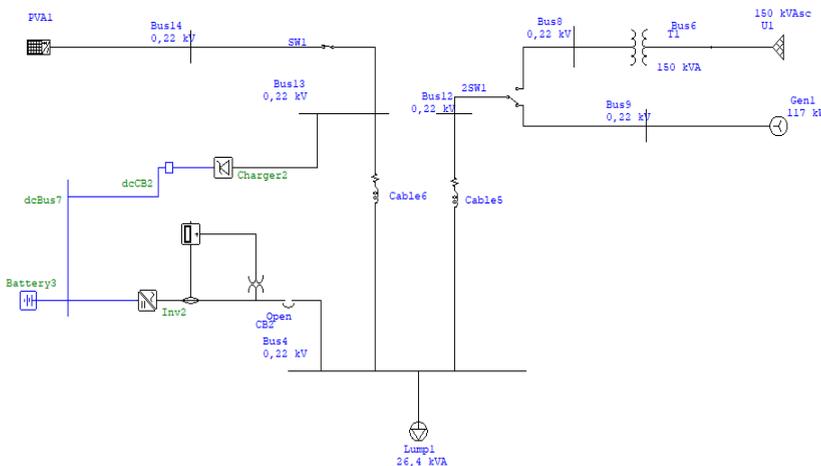
Salah satu perangkat lunak yang dapat digunakan untuk mendesain sistem pembangkit hibrid adalah *software* ETAP. ETAP merupakan salah satu software aplikasi yang biasa digunakan untuk membantu proses simulasi sistem tenaga listrik (Multa & Aridani, 2013). Terdapat berbagai macam fitur yang dapat digunakan di ETAP, antara lain fitur untuk pembangkitan tenaga listrik, sistem transmisi dan juga sistem distribusi. Beberapa analisis juga dapat dilakukan dengan menggunakan software ini misalnya, analisis aliran daya, analisa hubung singkat, analisis kestabilan transient dan lain sebagainya. Pada desain sistem pembangkit hybrid software ETAP dapat digunakan untuk melakukan 2 hal utama yaitu :

1. Simulasi

Perangkat lunak ini dapat mensimulasikan operasi sistem dengan membuat suatu rangkaian diagram saluran tunggal (*single line diagram*) dari sebuah sistem tenaga listrik. Simulasi ini merepresentasikan rangkaian sistem tenaga listrik yang mendapat suplai dari 3 sumber yaitu PV, *diesel generator* dan grid PLN. Elemen-elemen elektrik yang dibutuhkan pada sistem pembangkit

*hybrid* seperti PV, baterai, inverter, *diesel generator*, power grid maupun komponen lain dapat ditunjukkan dengan menggunakan simbol yang telah distandarisasi untuk diagram saluran tunggal. Kapasitas komponen-komponen disesuaikan dengan kebutuhan dalam perancangan sistem agar simulasi dapat dijalankan. Langkah-langkah yang dilakukan pada simulasi pembangkit hybrid adalah :

1. Pada simulasi ini langkah awal adalah menentukan komponen-komponen pembangkit hybrid yang akan di gunakan.
2. Mengecek kelengkapan komponen-komponen pada pembangkit hybrid.
3. Menentukan parameter masukan masing-masing komponen.
4. Menjalankan proses simulasi dengan ETAP.
5. Mendapatkan hasil simulasi.

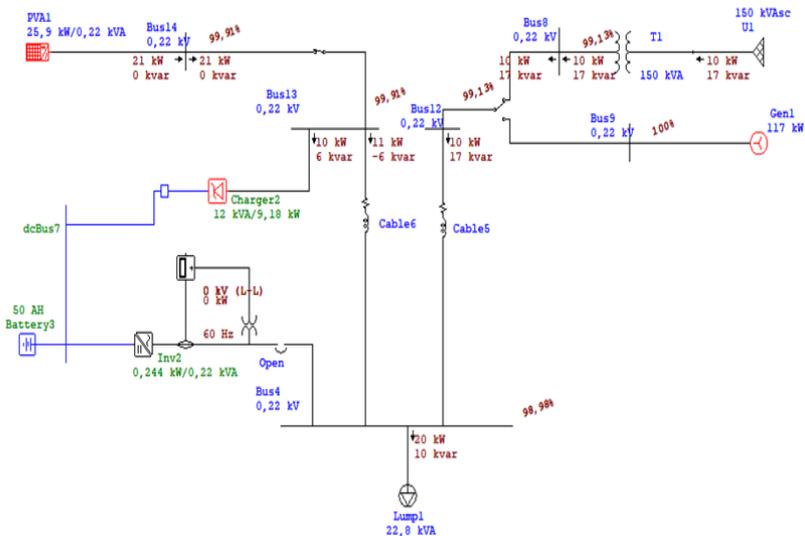


Gambar 3.9 . Single Line Diagram Pembangkit Hybrid

Simulasi akan berjalan dengan baik apabila elemen, parameter tiap komponen dan sambungan tiap elemen sudah sesuai. Ketika simulasi dijalankan, *single line diagram* akan merepresentasikan kinerja dari keseluruhan sistem yang telah didesain.

## 2. Analisis Aliran Daya

Percobaan load flow atau aliran daya bertujuan untuk mengetahui karakteristik aliran daya yang berupa pengaruh dari variasi beban. Aliran daya pada suatu sistem tenaga listrik secara garis besar adalah suatu peristiwa daya yang mengalir berupa daya aktif ( $P$ ) dan daya reaktif ( $Q$ ) dari suatu sistem pembangkit (sisi pengirim) melalui suatu saluran atau jaringan transmisi hingga sampai ke sisi beban (sisi penerima). Nilai daya keluaran dan arah arus yang mengalir di setiap komponen dapat terlihat pada saat percobaan *load flow*.



Gambar 3.10. Percobaan Load Flow atau Aliran Daya

Dengan adanya percobaan aliran daya, dapat diketahui seberapa besar daya yang dihasilkan oleh sumber energi khususnya PV sebagai penyuplai beban. Selain itu didapat juga besar daya yang mengalir ke beban dalam pemanfaatan sistem pembangkit hybrid.

## SIMPULAN

Penggunaan energi fosil sebagai sumber energi utama menimbulkan beberapa dampak yang serius seperti adanya permasalahan lingkungan dan ekonomi. Perlu adanya energi alternatif untuk mengurangi dampak dari penggunaan energi fosil. Energi surya merupakan sumber energi alternatif yang cukup potensial untuk dikembangkan. Kombinasi energi surya dengan diesel generator dalam bentuk sistem pembangkit *hybrid* saat ini menjadi salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk mengurangi penggunaan bahan bakar fosil. Sistem interaktif grid diterapkan agar sistem pembangkit *hybrid* dapat terkoneksi dengan jaringan listrik PLN sehingga mampu memenuhi kebutuhan daya beban. Salah satu upaya pemanfaatan sistem pembangkit *hybrid* dapat dilakukan melalui desain sistem. Pemanfaatan melalui pemodelan desain menggunakan perangkat lunak menjadi pilihan yang dapat mempermudah analisis sistem yang diinginkan. *Software* ETAP dapat dijadikan alat bantu dalam melakukan desain sistem pembangkit *hybrid* dengan cara simulasi yang dapat merepresentasikan daya keluaran dan aliran daya tiap komponen. Melalui ETAP komposisi suplai beban pada simulasi sistem pembangkit *hybrid* juga dapat dilihat. Desain sistem pembangkit *hybrid* dengan konsep Interaktif grid dapat dijadikan opsi dalam pemanfaatan sumber energi matahari yang dikombinasi dengan diesel generator untuk merancang sistem yang lebih baik dari sistem sebelumnya.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih peneliti sampaikan kepada Fakultas Teknik dan Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat Universitas Negeri Semarang yang telah membiayai penelitian ini hingga selesai.

## Daftar Pustaka

Abdillah, H., 2018. Pemanfaatan Sistem Pembangkit Hybrid Dengan Kendali Supply Beban. *Prosiding Seminar Nasional Teknologi*

- Elektro Terapan*, 2(1), pp.59–64.
- Ansori, A., Susila, I.W., Siregar, I.H., & Haryuda, S.I., 2019. Pembangkit Listrik Hybrid Solar Cell dan Turbin Angin di Pantai Tamban Kabupaten Malang. *Otopro*, 12(2), pp.74.
- Aprillia, B.S., Silalahi, D.K., Agung, M., & Rigoursyah, F., 2019. Desain Sistem Panel Surya On-Grid Untuk Skala Rumah Tangga Menggunakan Perangkat Lunak HOMER (On-Grid Photovoltaic Systems Design using HOMER Software for Residential Load). *Jurnal Teknologi Informasi dan Multimedia*, 1(3), pp.174–180.
- Artiningrum, T., Havianto, J., Lingkungan, S.T., Teknik, F., Mukti, U.W., Matahari, S., Listrik, P., & Surya, T., 2019. Meningkatkan Peran Energi Bersih Lewat Pemanfaatan Sinar Matahari (Improve The Role of Clean Energy Through The Utilization). *Geoplanart*, 2(2), pp.100–115.
- Azhar, M., & Satriawan, D.A., 2018. Implementasi Kebijakan Energi Baru dan Energi Terbarukan Dalam Rangka Ketahanan Energi Nasional. *Administrative Law and Governance Journal*, 1(4), pp.398–412.
- Fikri, M.J., & Yasri, I., 2017. Aspek Perancangan Sistem Listrik Hybrid. *Jom FTEKNIK*, 4.
- Harahap, P., 2019. Implementasi Karakteristik Arus Dan Tegangan Plts Terhadap Peralatan Trainer Energi Baru Terbarukan. *Seminar Nasional Teknik (SEMNASTEK) UISU*, 2(1), pp.152–157.
- Harmini, H., & Nurhayati, T., 2018. Pemodelan Sistem Pembangkit Hybrid Energi Solar Dan Angin. *Elektrika*, 10(2), pp.28.
- Hasyim, A., & Jatmiko, A.A., 2012. Desain Generator Magnet Permanen Kecepatan Rendah Untuk Pembangkit Listrik Tenaga Angin Atau Bayu (PLTB). *Teknik Elektro*, 12(01), pp.59–67.
- Hendrayana, H., 2017. Simulasi Sistem Hibrid Pembangkit Energi Surya, Angin, dan Generator Untuk Mengoptimalkan Pemanfaatan Daya Energi Terbarukan. *CIRCUIT: Jurnal Ilmiah Pendidikan Teknik Elektro*, 1(1), pp.26–43.
- Juwito, A.F., Pramonohadi, S., & Haryono, T., 2012. Optimalisasi

- Energi Terbarukan pada Pembangkit Tenaga Listrik dalam Menghadapi Desa Mandiri Energi di Margajaya (Renewable Energy Optimization of Electrical Power Generation toward the Energy Self-Sufficient Village in Margajaya). *Jurnal Ilmiah Semesta Teknika*, 15(1), pp.22–34.
- Kurniawan, A., 2021. *Perancangan Pembangkit Listrik Tenaga Hybrid (Photovoltaic-Mikrohidro) Menuju Desa Mandiri Energi*.
- Lubis, A., 2007. Energi Terbarukan Dalam Pembangunan Berkelanjutan. *Jurnal Teknologi Lingkungan*, 8(2), pp.156–163.
- Mansyur, I., 2017. Studi Komparatif 2 Model Pembangkit Listrik Sistem Hibrid PLTS dan PLN/Genset. *JTE Universitas Hasanudin*, pp.191–199.
- Multa, L., & Aridani, R.P., 2013. Modul Pelatihan ETAP. *Modul Pelatihan ETAP*, pp.58.
- Mulyadi, C.D., 2018. Mengoptimalkan Power Plants Tenaga Hybrid Turbin Angin - Photovoltaic Menggunakan Homer Grid (Studi Kasus: Ciburial Sukarame Pacet Jawa Barat ). *Ensains Journal*, 1(2), pp.95–104.
- Nabila, F., 2016. Menjaga Kedaulatan Energi Dengan Reformasi Kebijakan Diversifikasi Sumber Daya Energi. *Jurnal Hukum & Pembangunan*, 45(1), pp.145.
- Pangaribuan, B.M., Ayu, I., Giriantari, D., & Sukerayasa, I.W., 2020. Desain Plts Atap Kampus Universitas Udayana : Gedung Rektorat. *Spektrum*, 7(2), pp.90–100.
- Purnama, S.D., & Nazir, R., 2015. Optimalisasi Desain Sistem Pembangkit Listrik Tenaga Hybrid Diesel Generator - Photovoltaic Array Menggunakan Homer (Studi Kasus : Desa Sirilogui, Kabupaten Kepulauan Mentawai). *Jurnal Nasional Teknik Elektro*, 4(1), pp.1.
- Putri, R., Meliala, S., & Zuraida, Z., 2020. Penerapan Instalasi Panel Surya Off Grid Menuju Energi Mandiri Di Yayasan Pendidikan Islam Dayah Miftahul Jannah. *JET (Journal of Electrical ...)*, 1099, pp.117–120.
- Salman, R., 2013. Analisis Perencanaan Penggunaan Sistem Pembangkit Listrik Tenaga Surya (Plts) Untuk Perumahan

- (Solar Home System). *Majalah Ilmiah Bina Teknik*, 1(1), pp.46–51.
- Setiawan, I.K.A., Kumara, S., & Sukerayasa, I.W., 2014. Analisis Unjuk Kerja Pembangkit Listrik Tenaga Surya ( PLTS ) Satu MWp Terinterkoneksi Jaringan DI. *Teknologi Elektro*, 13.
- Stapleton, G., & Neill, S., 2012. Grid-connected Solar Electric Systems: the Earthscan Expert Handbook for Planning, Design and Installation. *Grid-Connected Solar Electric Systems*, 235.
- Susilo, G.H., Hermawan., & Winardi, B., 2014. Pemodelan Sistem Pembangkit Listrik Hibrida Diesel Dan Energi Terbarukan Di Pulau Enggano, Bengkulu Utara Menggunakan Perangkat Lunak Homer. *Transient*, 3(2), pp.237--244.
- Tharo, Z., & Andriana, M., 2019. Pembangkit Listrik Hybrid Tenaga Surya Dan Angin Energi Fosil Di Sumatera. *Semnastek UISU*, 2(4), pp.141–144.
- Widayana, G., 2012. Pemanfaatan Energi Surya. *JPTK Undiksha*, 9, pp.37–46.

## BAB IV. ZEOLIT ALAM INDONESIA SEBAGAI KANDIDAT KATALIS ASAM PADAT YANG UNGGUL UNTUK PROSES *UPGRADING BIO-OIL* MELALUI TEKNIK ESTERIFIKASI

Sri Kadarwati<sup>1</sup>, Riska Nurfirda Annisa<sup>1</sup>, dan Evalisa Apriliani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Kimia FMIPA, Universitas Negeri Semarang

srika@mail.unnes.ac.id; riskana40@gmail.com;

evalisaapriliani@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.15294/ik.v1i1.63>

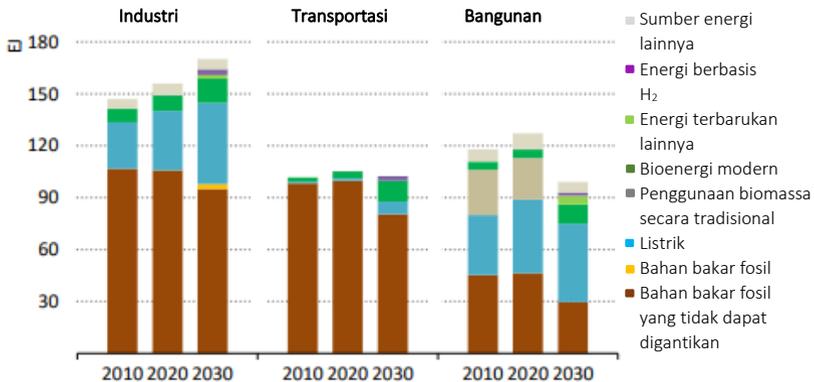
### Abstrak

Isu lingkungan dan ketersediaan bahan bakar berbasis fosil yang semakin menipis mendorong upaya-upaya eksplorasi sumber-sumber energi baru terbarukan yang bersifat lebih ramah lingkungan. Biomassa sebagai salah satu sumber energi terbarukan sangat potensial untuk dieksplorasi dan dikonversi menjadi bahan bakar cair melalui proses pirolisis menjadi *bio-oil*. Namun sayangnya, *bio-oil* tidak dapat langsung digunakan sebagai bahan bakar mesin berteknologi tinggi, seperti mesin kendaraan bermotor, diantaranya karena keasamannya yang tinggi, bersifat tidak stabil dan nilai kalor yang rendah. Upaya peningkatan kualitas *bio-oil* terus diteliti dan dikembangkan. Beberapa proses *upgrading bio-oil* seperti pembentukan emulsi dan penambahan pelarut, *hydrocracking*, *hydrotreatment*, *steam reforming*, dan reaksi dalam *supercritical fluids* telah diteliti dan dikembangkan. Esterifikasi merupakan salah satu teknik *upgrading bio-oil* yang sederhana, murah dan cukup efektif untuk meningkatkan kualitas *bio-oil*. Pada bab ini, *upgrading bio-oil* melalui teknik esterifikasi katalitik didiskusikan secara rinci. Beberapa katalis baik homogen maupun heterogen yang digunakan dalam proses esterifikasi *bio-oil* baik *bio-oil* riil maupun senyawa-senyawa model juga dijelaskan. Selain itu, penggunaan katalis berbasis zeolit yang terfokus pada zeolit alam Indonesia dikaji potensi dan keunggulannya secara mendalam.

Kata kunci: *upgrading bio-oil*; esterifikasi; zeolit alam Indonesia.

## PENDAHULUAN

Eksplorasi sumber energi terbarukan selalu menjadi topik hangat dan diminati dalam riset pengembangan teknologi. Hal itu sebagian disebabkan oleh terus meningkatnya kebutuhan sumber energi. Bahkan, *International Energy Agency* (IEA) dalam *World Energy Outlook 2021* melansir bahwa pada tahun 2030 bahan bakar berbasis fosil akan digantikan secara signifikan oleh sumber energi dengan emisi rendah, diantaranya energi terbarukan (<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>). Eksplorasi sumber energi baru terbarukan harus menjadi perhatian khusus bagi para peneliti dan pemangku kebijakan pada sektor energi dan sumber daya alam.



Gambar 4.1. Prediksi Konsumsi Energi Berdasarkan Sumber Energi Dan Sektor Pengguna (<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>).

Selain isu tersebut, isu penting lain yang mendorong pengembangan teknologi untuk menghasilkan sumber energi yang ramah lingkungan dengan memanfaatkan sumber-sumber energi baru terbarukan adalah keselamatan lingkungan. Emisi gas buang yang mengandung gas-gas berbahaya bagi lingkungan seperti metana, karbon monoksida, oksida-oksida sulfur dan nitrogen dapat mengancam keselamatan lingkungan dalam bentuk efek rumah kaca atau hujan asam. Teknologi untuk menghasilkan bahan

bakar yang ramah lingkungan, bersifat *carbon neutral* dan tersedia melimpah sangat penting untuk dilakukan.

Bahan bakar cair masih mendominasi kebutuhan bahan bakar di Indonesia, terutama sektor transportasi dan industri sebagaimana ditampilkan pada Gambar 4.1 (<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>). Meskipun beberapa sektor yang menggunakan bahan bakar cair telah beralih ke sumber energi lain, misalnya listrik, namun masih belum dapat menggantikan bahan bakar cair secara dominan. Pengembangan teknologi untuk menghasilkan bahan bakar cair dari sumber-sumber alam yang melimpah sangat potensial untuk dilakukan.

Salah satu sumber energi baru terbarukan yang tersedia melimpah di alam adalah biomassa. Biomassa dapat diperoleh dari berbagai sektor di Indonesia, misalnya perkebunan, pertanian dan sebagai limbah rumah tangga (Dani & Wibawa, 2018). Indonesia dapat menghasilkan 146,7 juta ton biomassa per tahun, yang ekuivalen dengan 470 GJ/tahun (Zafar, 2021). Biomassa mengandung makromolekul lignoselulosa yaitu lignin, selulosa dan hemiselulosa dengan jumlah bervariasi bergantung pada jenisnya. Biomassa dapat menjadi sumber energi yang menjanjikan dengan *energy density* bervariasi (17-22 MJ/kg), yang biasanya bergantung pada jenis biomassa (Gardner *et al.*, 2015).

Biomassa sangat potensial untuk diubah menjadi bahan bakar cair melalui teknik konversi termal pirolisis. Dalam proses pirolisis, makromolekul lignoselulosa dalam biomassa terdekomposisi secara termal dengan oksigen terbatas atau tanpa adanya oksigen membentuk fase uap dengan berat molekul yang lebih kecil (Hu & Gholizadeh, 2019). Hasil kondensasi dari fase uap tersebut akan menghasilkan fraksi cair yang dikenal dengan *bio-oil*. Selain *bio-oil*, proses pirolisis juga menghasilkan produk padat yang disebut dengan *biochar* dan produk gas. Komposisi ketiga produk tersebut pada proses pirolisis sangat dipengaruhi oleh mode pirolisis yang dipilih, jenis, ukuran partikel dan kadar air biomassa yang digunakan sebagai bahan baku, konfigurasi reaktor,

dan kondisi pirolisis yang digunakan seperti temperatur dan laju pemanasan (Gao *et al.*, 2016).

### **BIO-OIL: KEUNGGULAN DAN TANTANGAN**

Densifikasi energi biomassa biasanya dilakukan untuk mengatasi masalah transportasi, penyimpanan, dan *handling bulk* biomassa. Teknik yang dapat dilakukan untuk densifikasi energi biomassa meliputi densifikasi mekanik dan pirolisis. Densifikasi biomassa secara mekanik melibatkan pengaplikasian tekanan pada biomassa, sementara pengaplikasian pemanasan tanpa adanya oksigen pada rentang temperatur bervariasi dilakukan pada teknik pirolisis (Nunes *et al.*, 2021). Pada umumnya, teknik pirolisis cepat pada temperature 400–500°C dengan waktu tinggal fase uap sangat pendek (1–2 detik) akan menghasilkan produk cair berupa *bio-oil* sebagai produk yang dominan. Konversi biomassa menjadi cairan melalui teknik pirolisis menyuguhkan beberapa kemudahan seperti lebih mudah disimpan, digunakan, dimodifikasi dan diproses lebih lanjut.

*Bio-oil* merupakan *biofuel* dengan fase cair yang dihasilkan dari pirolisis biomassa. *Bio-oil* memiliki bau yang khas karena kandungan senyawa-senyawa aldehida dan asam-asam organik. *Bio-oil* mengandung ratusan senyawa kimia dengan proporsi beragam, dari senyawa yang memiliki berat molekul yang sangat rendah seperti air, formaldehida, dan asam asetat hingga yang sangat kompleks seperti senyawa-senyawa fenolik, senyawa-senyawa gula anhidrat dan oligomer (Pires *et al.*, 2019).

*Bio-oil* memiliki sifat yang sangat berbeda dengan bahan bakar cair berbasis fosil. Sifat dan karakteristik khas *bio-oil* hasil pirolisis biomassa disajikan pada Tabel 1 (diadaptasi dari Oasmaa *et al.* (2012)). Sifat dan karakteristik bahan bakar komersial juga disajikan sebagai pembanding. *Bio-oil* mengandung senyawa-senyawa organik dengan gugus fungsi beroksigen, polimer dan air. *Bio-oil* juga dapat mengandung senyawa-senyawa anorganik padat dan *biochar* (Wang, 2013; Bamboriya *et al.*, 2019). Kandungan senyawa-senyawa polar dalam *bio-oil* menyebabkan *bio-oil* tidak dapat bercampur dengan bahan bakar fosil. Selain itu, *bio-oil*

memiliki kandungan air sebesar 20-30%. Oleh karenanya, *bio-oil* memiliki nilai kalor yang lebih rendah dibandingkan dengan bahan bakar fosil. *Bio-oil* bersifat asam karena kandungan asam-asam organik yang tinggi ( $\pm 42\%$ ) dengan didominasi oleh asam asetat ( $\pm 35\%$ ) (Zhang *et al.*, 2014).

Tabel 4.1. Sifat dan Karakteristik *Bio-oil* Hasil Pirolisis Biomassa Dibandingkan Dengan Bahan Bakar Komersial (Oasmaa *et al.* (2012).

Sifat/karakteristik	<i>Bio-oil</i>	Bahan bakar komersial
C (%b/b)	56	85
H (%b/b)	6	11,1
O (%b/b)	38	1
Air (%b/b)	20 - 30	0,025
Padatan (%b/b)	0,01 - 0,1	0
Abu (%b/b)	0,01 - 0,2	0,01
Nitrogen (%b/b)	0 - 0,4	0
Sulfur (%b/b)	0 - 0,05	0,2
Stabilitas	Tidak stabil	stabil
Viskositas pada 40 °C (cSt)	13 - 35	3,0 - 7,5
Densitas pada 15 °C (kg/dm <sup>3</sup> )	1,10 - 1,30	0,70 - 0,85
Flash point (°C)	40-110	60
Pour point (°C)	-9 - -36	-15
LHV (MJ/kg)	13 - 18	40,3
pH	2 - 3	netral
Titik didih	Telah terdekomposisi	160-400 °C

Densitas dan viskositas merupakan parameter penting suatu bahan bakar cair karena berpengaruh besar pada performa mesin dan efisiensi proses pembakaran bahan bakar (Hoang, 2018; Younis *et al.*, 2019) sehingga secara langsung berimbas pada emisi gas buang yang dihasilkan (Tüccar *et al.*, 2018). Selanjutnya nilai densitas dan viskositas bahan bakar cair berimplikasi pada spesifikasi dan desain mesin akibat sensitivitas *rotary distributor-pump systems* terhadap kedua parameter bahan bakar tersebut (Yates & Rabe, 2007).

Densitas *bio-oil* cukup tinggi, sekitar 1,2 g/mL, jika dibandingkan dengan bahan bakar komersial dengan densitas sekitar 0,85 g/mL sebagaimana disajikan pada Tabel 1. Hal ini

mengindikasikan bahwa *bio-oil* hanya memiliki  $\pm 42\%$  atau  $\pm 61\%$  energi bahan bakar komersial, masing-masing berdasarkan massa dan volume. Viskositas *bio-oil* dapat memiliki nilai bervariasi (25-1.000 cSt, diukur pada temperatur 40 °C) bergantung pada bahan baku biomass dan parameter proses pirolisis yang diterapkan pada saat produksi *bio-oil* (Nolte & Liberatore, 2010; Younis *et al.*, 2019). Parameter pirolisis seperti jenis dan konfigurasi *pyrolyser*, serta temperatur pirolisis dapat memberikan pengaruh signifikan pada kandungan air, kandungan komponen fraksi ringan, dan perilaku *aging bio-oil* (Paenpong & Pattiya 2016; Onay, 2007; Jamilatun *et al.*, 2020).

*Bio-oil* juga memiliki kandungan oksigen hingga mencapai 40%b/b yang menjadikannya bersifat sangat reaktif. Komponen-komponen dalam *bio-oil* dapat saling bereaksi selama penyimpanan pada temperatur ruang yang dikenal dengan istilah *aging* (Wang & Ben, 2020) menghasilkan fraksi dengan berat molekul lebih tinggi. Sebagai akibatnya, viskositas *bio-oil* akan meningkat seiring waktu penyimpanan *bio-oil* pada temperatur kamar. Fenomena seperti juga dapat disebut dengan repolimerisasi. Repolimerisasi komponen-komponen aktif dalam *bio-oil* dapat berlangsung lebih cepat pada temperatur yang lebih tinggi (Hu *et al.* 2013).

Beberapa sifat dan karakteristik *bio-oil* tersebut mendorong dilakukannya upaya peningkatan kualitas *bio-oil*. Upaya tersebut bertujuan agar kualitas *bio-oil* mendekati kualitas (ditandai dengan sifat dan karakteristik) bahan bakar cair komersial. Mengingat *bio-oil* merupakan kandidat sumber bahan bakar cair yang baru terbarukan, proses peningkatan kualitas *bio-oil* (*upgrading*) sangat penting dan mendesak untuk dilakukan

## **UPGRADING BIO-OIL**

*Upgrading bio-oil* bertujuan untuk memperbaiki beberapa sifat *bio-oil*, seperti tingkat keasaman yang tinggi, kandungan air yang tinggi, bersifat tidak stabil dan nilai kalor yang rendah. *Bio-oil* yang telah melalui proses *upgrading* memiliki tingkat keasaman dan kandungan air yang lebih rendah dan bersifat lebih stabil

dengan nilai kalor yang lebih tinggi. Selain itu, *upgrading bio-oil* dapat pula bertujuan untuk mengkonversi *bio-oil* menjadi *biofuels* (fraksi gasoline, disel, atau LPG) dengan penghilangan oksigen secara sempurna (*complete oxygen removal*) dari komponen-komponen *bio-oil* dan diikuti dengan proses *refining* konvensional. *Upgrading bio-oil* dapat dilakukan melalui metode fisika dan metode kimia. Secara fisika, *upgrading bio-oil* dapat dilakukan dengan pembentukan emulsi dan penambahan pelarut. Sementara itu, secara kimia, *upgrading bio-oil* dilakukan melalui beberapa teknik diantaranya *hydrocracking*, *hydrotreatment*, *steam reforming*, reaksi dalam *supercritical fluids*, dan esterifikasi (Pawar *et al.*, 2020).

Ekstraksi pelarut merupakan teknik *upgrading* yang sederhana untuk meningkatkan kualitas *bio-oil*. Pada teknik ini pelarut polar (misalnya etanol, metanol, etil asetat, dan aseton) ditambahkan pada *bio-oil* untuk mengurangi viskositas dan meningkatkan homogenitas dan densitas energi *bio-oil*. Penggunaan metanol sebagai pelarut *bio-oil* dilaporkan dapat menurunkan viskositas *bio-oil* hingga 20 kali lipat (Mostafazadeh *et al.*, 2018). Telah dilaporkan pula bahwa penambahan aseton dalam *bio-oil* mampu mempengaruhi sifat fisika dan kimia *bio-oil*, yaitu terjadinya peningkatan pH *bio-oil*, sementara kandungan air dan viskositas *bio-oil* dapat diturunkan (Liu *et al.*, 2014). Aseton juga menunjukkan efek inhibisi terhadap reaksi *aging bio-oil* yang dapat mendorong terjadi repolimerisasi komponen-komponen aktif dalam *bio-oil*. Akan tetapi, teknik *upgrading* ini tidak berkontribusi pada penghilangan komponen-komponen yang tidak dikehendaki dalam *bio-oil*, seperti senyawa-senyawa oksigenat (senyawa dengan gugus fungsi yang mengandung oksigen).

Pembentukan emulsi merupakan teknik fisika yang sederhana untuk meningkatkan kualitas *bio-oil*. Teknik *upgrading* ini melibatkan pencampuran (*blending*) *bio-oil* dengan bahan bakar disel lain atau biodiesel dengan adanya surfaktan yang berfungsi untuk meningkatkan sifat ignisi *bio-oil*. Telah dilaporkan sebelumnya bahwa pembentukan emulsi *bio-oil* yang diproduksi dari pirolisis *softwood* dengan oktanol sebagai surfaktan mampu

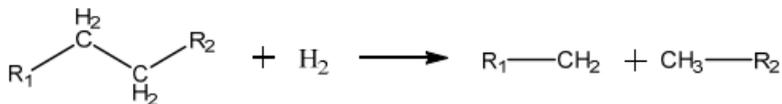
menurunkan viskositas, keasaman, dan kandungan air *bio-oil* secara signifikan (Jiang & Ellis, 2010). Kondisi yang diterapkan dalam teknik *upgrading* tersebut adalah 4%v/v surfaktan, rasio *bio-oil* terhadap biodiesel sebesar 4:6 (v/v), kecepatan pengadukan sebesar 1.200 rpm selama 15 menit pada temperatur 30 °C. Meskipun pembentukan emulsi merupakan teknik *upgrading bio-oil* yang sederhana, namun teknik ini membutuhkan biaya yang tinggi untuk surfaktan dan memiliki konsumsi energi yang tinggi. Selain itu, teknik ini juga tidak mampu menghilangkan komponen-komponen dalam *bio-oil* yang tidak dikehendaki (Kanhounnon *et al.*, 2019). Dengan begitu, teknik ini kurang dapat diaplikasikan dalam skala yang besar.

Baru-baru ini, proses *upgrading bio-oil* juga telah memanfaatkan sifat-sifat fluida superkritis seperti densitas yang menyerupai *liquid*, sifat difusi dan viskositas yang menyerupai gas, serta transfer massa dan kalor yang sangat tinggi (Jo *et al.*, 2018). Beberapa penelitian telah dilaporkan terkait dengan penggunaan teknik *upgrading* ini serta keefektifannya dalam meningkatkan kualitas *bio-oil*. *Bio-oil* yang diproduksi dari biomassa kayu-kayuan telah melalui proses *upgrading* menggunakan fluida superkritis terkatalisis katalis berbasis Ni pada temperatur 250–350 °C with the use of a Ni-based catalyst (Lee *et al.*, 2019). Katalis MgNiMo/AC dilaporkan memberikan kinerja terbaik pada temperatur 350 °C dengan *yield bio-oil* yang telah ter-*upgrade* sebesar 70,5%(b/b) dengan rasio molar O/C sebesar 0,19, angka asam total total sebesar 6,2 mg KOH/g, dan nilai kalor sebesar 33,4 MJ/kg. Setelah proses *upgrading bio-oil* tersebut dilaporkan bahwa kandungan senyawa-senyawa oksigenat yang tidak dikehendaki dalam *bio-oil* seperti asam karboksilat, aldehida, dan levoglukosan dapat dihilangkan dengan jumlah yang signifikan. Selain itu, keasaman dan viskositas *bio-oil* setelah proses *upgrading* dapat diturunkan dengan signifikan. Dari penelitian tersebut dapat disimpulkan bahwa perlakuan dengan fluida superkritis dapat meningkatkan densitas energi *bio-oil*. Namun demikian, reaktor khusus yang mampu dioperasikan pada tekanan tinggi akibat penggunaan fluida superkritis dibutuhkan agar perlakuan dapat berlangsung baik.

Selain itu, ancaman korosi terhadap peralatan yang digunakan selama eksperimen juga harus diperhitungkan dengan saksama.

*Upgrading bio-oil* secara kimia dapat dilakukan salah satunya dengan teknik *steam reforming*. Metode ini dipandang cukup efektif untuk mengubah *bio-oil* menjadi *syngas* yang kaya akan hidrogen (Quan *et al.*, 2017). Teknik ini memerlukan temperatur tinggi (700–1000 °C) dengan katalis berbasis Ni. Telah dilaporkan bahwa *upgrading bio-oil* yang diproduksi dari pirolisis abu sekam padi dengan teknik *steam reforming* terkatalisis pada temperatur 700–800 °C dengan rasio *steam*/karbon sebesar 15–20 dan *liquid hourly space velocity* (LHSV) sebesar 0,5–1,0/jam (Lan *et al.* 2010). Meski *upgrading bio-oil* menggunakan teknik *steam reforming* mampu menghasilkan *syngas* yang kaya akan hidrogen dengan densitas energi tinggi, namun teknik ini memiliki keterbatasan yang mensyaratkan digunakannya reaktor yang dapat dioperasikan pada temperatur tinggi (mencapai 1.000 °C) sehingga mengurangi sisi kepraktisannya.

Proses hidrorengkah merupakan teknik *upgrading bio-oil* yang melibatkan perengkahan (*cracking*) komponen fraksi berat dalam *bio-oil* menjadi fraksi-fraksi yang lebih ringan. Proses hidrorengkah melibatkan dua tahap reaksi utama yaitu perengkahan katalitik komponen-komponen dengan berat molekul tinggi dan hidrogenasi molekul-molekul hasil perengkahan sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.2 (Mortensen *et al.*, 2011). Kondisi ekstrim (temperatur sekitar 300–500 °C dan tekanan sebesar 10–20 MPa) dan katalis dibutuhkan agar proses hidrorengkah dapat berlangsung baik. Produk yang dihasilkan dari proses ini meliputi fase *liquid* yang mengandung senyawa-senyawa organik, fase air, gas dan kokas.



Gambar 4.2. Reaksi yang Terjadi pada Proses Hidrorengkah Fraksi Berat Komponen-komponen *Bio-oil*.

Keberlangsungan reaksi hidrorengkah *bio-oil* dipengaruhi oleh beberapa parameter yaitu temperatur reaksi, tekanan hidrogen, waktu tinggal reaktan pada permukaan katalis dan jenis katalis yang digunakan dalam proses hidrorengkah. Proses hidrorengkah *bio-oil* yang diperoleh dari pirolisis cepat potongan kayu pinus menunjukkan bahwa proses ini mampu menghasilkan *biofuel* dengan nilai kalor sebesar 43,6 MJ/kg, kandungan oksigen sebesar 0,5 % (b/b), dan nilai angka asam total sebesar 0,3 mg KOH/g (Tanneru & Steele, 2015). Densitas dan viskositas *biofuel* hasil hidrorengkah masing-masing sebesar 0,9 g/mL dan 1,8 cSt, yang sangat dekat dengan sifat-sifat bahan bakar cair komersial sebagaimana ditunjukkan oleh Tabel 1. Meskipun teknik *upgrading* ini sangat menjanjikan untuk mengubah *bio-oil* yang memiliki banyak keterbatasan untuk digunakan sebagai bahan bakar cair menjadi *biofuel* yang memiliki sifat sangat dekat dengan bahan bakar cair komersial, proses ini membutuhkan kondisi operasi yang ekstrim yaitu temperatur dan tekanan hidrogen yang tinggi sehingga akan meningkatkan biaya produksi *biofuel* secara signifikan.

Teknik *upgrading bio-oil* yang dipandang cukup efektif adalah *hydrotreatment*. Teknik ini sudah mapan dalam proses *refinery* minyak bumi pada kisaran temperatur 300–450 °C dan tekanan hidrogen hingga mencapai 20 MPa. Proses *hydrotreatment* yang diberlakukan dalam proses pengolahan minyak bumi mencakup hidrodemetalisasi (HDM) untuk menghilangkan logam dalam minyak bumi, hidrodeshulfurisasi (HDS) untuk menghilangkan kandungan sulfur dalam minyak bumi, hidrogenasi (HDN) untuk menghilangkan kandungan nitrogen dalam minyak bumi, dan hidrodeshidrogenasi (HDO) untuk menghilangkan kandungan oksigen dalam minyak bumi. Proses *hydrotreatment* berlangsung dengan bantuan katalis. Katalis komersial yang biasa digunakan adalah NiMo, NiW, dan CoMo tersulfidasi yang diimbangkan pada alumina (Morales-Delarosa & Campos-Martin, 2014). *Yield* dan karakteristik *bio-oil* hasil *upgrading* sangat bergantung pada temperatur, waktu tinggal reaktan pada permukaan katalis, tekanan hidrogen, jenis pelarut,

jenis katalis dan konfigurasi reaktor. Pemilihan katalis yang tepat untuk proses ini merupakan aspek yang sangat penting.

Hidrodeoksigenasi (HDO) katalitik terhadap *bio-oil* merupakan teknik yang paling menjanjikan untuk memproduksi bahan bakar yang memiliki sifat-sifat menyerupai bahan bakar berbasis fosil (berkualitas tinggi) dengan kandungan karbon yang tinggi diantara teknik *hydrotreatment* yang telah dijelaskan sebelumnya. Selain itu, HDO juga secara efektif memungkinkan untuk memperoleh *chemical building blocks* dari *bio-oil* melalui pelepasan air pada saat HDO berlangsung (Jin *et al.*, 2020). Proses penghilangan oksigen dari *bio-oil* berlangsung dengan bantuan katalis pada temperature mencapai 400 °C dan tekanan 20 MPa (Bridgwater, 2012). Karena komposisi *bio-oil* yang sangat kompleks, reaksi yang terjadi selama berlangsungnya proses *upgrading* dengan teknik HDO bisa jadi bermacam-macam, diantaranya kondensasi dan dekarbonilasi dengan pemutusan ikatan C-C menggunakan retro-aldol, dekarboksilasi, hidrogenolisis ikatan C-O-C, hidrodeoksigenasi, hidrogenasi ikatan C-O, C=O dan C=C, deoksigenasi langsung, perengkahan, hidrorengkah, dehidrasi gugus C-OH, demetilasi, demetoksilasi, dan *methyl transfer* (Dabros *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2010; Furimsky, 2000).

Reaksi utama yang terjadi selama HDO berlangsung melibatkan pemisahan air yang terdapat sebagai komponen dalam *bio-oil*, kemudian disusul dengan terjadinya dehidrasi pada fase organik (*oil phase*) melalui reaksi kondensasi-polimerisasi yang dilanjutkan dengan reaksi dekarboksilasi di mana oksigen dihilangkan melalui pelepasan air. Setelah itu, *oil phase* mengalami reaksi hidrogenasi untuk mengubah ikatan-ikatan tak jenuh menjadi ikatan-ikatan jenuh. Reaksi hidrogenolisis juga terjadi melalui pemutusan ikatan C-O dan menghilangkan oksigen dalam bentuk air. Reaksi hidrorengkah terjadi untuk memecah komponen dengan berat molekul tinggi menjadi komponen dengan berat molekul yang lebih rendah. Selain itu, reaksi oligomerisasi dan polimerisasi juga dapat terjadi antara senyawa-senyawa dengan

gugus fungsi yang mengandung oksigen dengan reaktivitas yang tinggi (Fermoso *et al.*, 2017).

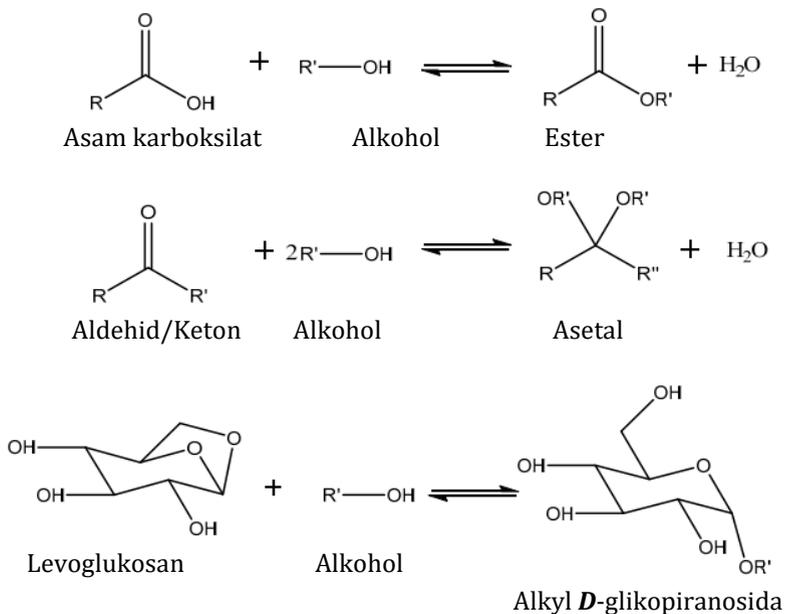
Teknik *upgrading bio-oil* secara kimia yang mudah, sederhana, dan murah adalah esterifikasi. Teknik *upgrading* ini dapat dilakukan pada kondisi yang cukup ringan untuk meningkatkan kualitas *bio-oil* hasil pirolisis biomassa melalui reaksi antara komponen-komponen reaktif dalam *bio-oil* dan alkohol. Metanol merupakan jenis alkohol yang paling banyak digunakan karena sifatnya yang cukup reaktif terhadap komponen-komponen dalam *bio-oil*. Kajian secara detail tentang teknik *upgrading bio-oil* melalui proses esterifikasi disajikan pada bagian berikutnya dari bab ini.

#### **TEKNIK ESTERIFIKASI SEBAGAI TEKNIK *UPGRADING BIO-OIL* YANG EFEKTIF DAN SEDERHANA**

*Bio-oil* memiliki beberapa sifat yang tidak diinginkan sebagai bahan bakar cair. *Bio-oil* memiliki tingkat korosivitas dan instabilitas yang tinggi akibat tingginya kandungan asam-asam karboksilat dan senyawa-senyawa lain yang memiliki gugus-gugus fungsi yang mengandung oksigen. Esterifikasi dipandang sebagai metode yang dapat mengatasi tingginya sifat korosif *bio-oil* dengan mengkonversi asam-asam karboksilat dalam *bio-oil* menjadi senyawa ester yang lebih bersifat netral dan menurunkan polaritas *bio-oil* sehingga lebih kompatibel dengan bahan bakar cair komersial dan/atau sistem *refinery* yang ada saat ini. Selain itu, pada saat esterifikasi berlangsung, reaksi-reaksi lain juga dapat terjadi (Hu 2019).

Teknik *upgrading bio-oil* melalui proses esterifikasi banyak menyita perhatian peneliti dalam mengembangkan teknologi untuk memperoleh bahan bakar cair alternatif berbasis biomassa yang dikenal sebagai *biofuels*. Esterifikasi merupakan teknik *upgrading bio-oil* yang potensial untuk memperbaiki karakteristik *bio-oil*, diantaranya menurunkan viskositas, korosivitas, nilai kalor dan stabilitas kimiawi *bio-oil* sebagai bahan bakar (Junming *et al.*, 2008; Doshi *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2006). Esterifikasi tidak mensyaratkan kondisi operasi yang ekstrim, hanya memerlukan

bahan baku alkohol yang murah, *setting* eksperimen yang mudah dioperasikan, dan dapat dikombinasikan dengan teknik *upgrading bio-oil* lain misalnya hidrogenasi, yang saat ini mulai dikembangkan karena keefektifannya (Xu *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2016). Dalam proses esterifikasi *bio-oil*, reaksi antara komponen-komponen reaktif dalam *bio-oil* dengan gugus fungsi yang mengandung atom oksigen seperti asam asetat, aldehyd/keton, dan levoglukosan dan alkohol terjadi masing-masing dengan menghasilkan produk ester, asetal dan alkil-*D*-glikopiranosida, sebagaimana ditunjukkan oleh skema reaksi pada Gambar 4.3 (Sundqvist *et al.*, 2015).



Gambar 4.3. Reaksi antara Asam Karboksilat, Aldehyd/Keton, dan Levoglukosan dan Alkohol yang Terjadi Pada Teknik *Upgrading Bio-oil* Melalui Proses Esterifikasi

Kompleksitas komponen-komponen penyusun *bio-oil* menyebabkan sulitnya studi *upgrading real bio-oil*. Studi *upgrading bio-oil* termasuk teknik esterifikasi seringkali hanya melibatkan

senyawa-senyawa model yang dianggap mewakili *bio-oil*. Senyawa-senyawa yang dimaksud diantaranya asam asetat atau asam format, fenol, furfural dan aldehida. Studi terhadap senyawa-senyawa model dapat membantu untuk mengidentifikasi produk yang terjadi dalam proses *upgrading* dan menyusun mekanisme reaksinya. Namun, fakta menunjukkan bahwa penggunaan senyawa-senyawa model dalam proses *upgrading bio-oil* tidak sepenuhnya dapat menggambarkan kondisi dan perilaku riil senyawa-senyawa komponen penyusun *bio-oil* riil. Perilaku berbeda komponen-komponen tersebut dalam *bio-oil* riil menghasilkan produk reaksi yang berbeda dengan perilaku senyawa-senyawa tersebut dalam *upgrading* senyawa model. Sebagai contohnya, asam-asam karboksilat dapat dikonversi menjadi ester melalui esterifikasi *bio-oil*, namun esterifikasi tidak dapat mengkonversi aldehida, fenol dan keton secara efektif. Senyawa-senyawa tersebut relatif resisten dalam esterifikasi *bio-oil* riil (Zhang *et al.*, 2015). Kompleksitas komponen-komponen penyusun *bio-oil* dimungkinkan sebagai penyebabnya, sehingga mengakibatkan interaksi-interaksi yang kompleks pula selama berlangsungnya esterifikasi. Selain itu, terjadinya kompetisi antar-reaksi yang mungkin terjadi selama proses esterifikasi juga dapat terjadi dengan perubahan lingkungan reaksi seperti perubahan pH dan komposisi komponen penyusun *bio-oil* akibat terbentuknya atau terkonversinya senyawa-senyawa tertentu. Sebagai akibatnya, proses *upgrading* yang melibatkan *bio-oil* riil sedikit *tricky* dan memerlukan kondisi dan teknik yang harus terus dikembangkan.

Esterifikasi *bio-oil* sebagai salah satu teknik *upgrading* yang efektif, sederhana dan menjanjikan telah banyak dilaporkan. Esterifikasi *bio-oil* yang diperoleh dari kulit kelapa sawit terkatalisis Amberlyst 15 dilaporkan efektif untuk mengkonversi asam-asam karboksilat dalam *bio-oil* menjadi alkohol (Weerachanchai *et al.*, 2012). Hal yang sama juga terjadi pada senyawa-senyawa aldehida dalam *bio-oil*. Namun, nilai kalor *bio-oil* setelah proses esterifikasi masih dalam kisaran 23-25 MJ/kg. Perbaikan dan pengembangan teknik esterifikasi sebagai salah

satu teknik *upgrading bio-oil* yang sangat penting terus diperlukan supaya diperoleh *bio-oil* pasca esterifikasi dengan nilai kalor yang meningkat signifikan mendekati nilai kalor bahan bakar cair komersial.

### **KATALIS DALAM PROSES ESTERIFIKASI *BIO-OIL***

Teknik esterifikasi dapat berlangsung baik dengan keterlibatan katalis. Katalis dalam proses esterifikasi *bio-oil* harus mampu memfasilitasi reaksi antara asam-asam organik dalam *bio-oil* dan alkohol. Esterifikasi dapat menurunkan viskositas dan kandungan air *bio-oil*. Selain itu, nilai kalor *bio-oil* dapat ditingkatkan melalui esterifikasi sebagai akibat dari penurunan kandungan air dan polaritas *bio-oil*.

Esterifikasi *bio-oil* dengan berbagai katalis dan kondisi telah banyak dilaporkan. Katalis homogen berupa larutan  $H_2SO_4$  dan HCl 1% telah digunakan sebagai katalis dalam esterifikasi *bio-oil* dan berhasil memperbaiki karakteristik *bio-oil* yang meliputi viskositas kinematik (masing-masing sebesar 3,06 dan 3,03 cSt pada 40 °C), densitas (masing-masing sebesar 1,20 dan 1,23 kg/L pada 20 °C), nilai kalor (masing-masing sebesar 20,17 dan 18,31 MJ/kg), kandungan air (masing-masing sebesar 0,83 dan 0,84% b/b), pH (masing-masing sebesar 3,28 dan 2,99), dan bilangan asam (masing-masing sebesar 0,27 dan 1,04 mg-KOH/g) (Sondakh *et al.*, 2019).

Esterifikasi *bio-oil* terkatalisis larutan  $H_2SO_4$  juga dilakukan untuk mengurangi tingkat keasaman dan meningkatkan nilai kalor *bio-oil* (Aziz *et al.*, 2017). *Bio-oil* yang digunakan sebagai bahan baku dalam proses esterifikasi diproduksi melalui pirolisis berbantuan gelombang mikro terhadap cangkang sawit. Proses esterifikasi mampu menaikkan pH *bio-oil* dari 3,37 menjadi 5,09–5,12 dan nilai kalor *bio-oil* dari 27,19 menjadi 34,78–41,52 MJ/kg (Aziz *et al.*, 2017).

Esterifikasi menggunakan katalis padat lebih disukai karena memberikan beberapa keuntungan diantaranya mudah dipisahkan sehingga menurunkan biaya operasional (Fadhel *et al.*, 2010). Selain itu, penggunaan katalis padatan dapat

memungkinkan proses dilakukan secara kontinu dan *streamline* (Pagán-Torres *et al.*, 2017). Meski demikian, penggunaan katalis padatan juga memiliki kelemahan, diantaranya rendahnya aktivitas dan selektivitasnya dalam proses yang dikatalisis (Fadhel *et al.*, 2010).

Esterifikasi senyawa model sebagai representasi *bio-oil* menggunakan etanol terkatalisis asam 12-tungstosilikat memberikan konversi asam hampir mencapai 90% pada temperatur 77 °C, rasio molar etanol terhadap asam sebesar 5:1, jumlah katalis 4% b/b selama 8,3 jam (Prasertpong *et al.*, 2020). *Bio-oil* setelah esterifikasi menunjukkan peningkatan karakteristik *bio-oil* sebagai bahan bakar yang ditunjukkan oleh peningkatan nilai kalor dari 17,6 MJ/kg menjadi 23,2 MJ/kg (Prasertpong *et al.*, 2020).

Penelitian tentang *upgrading bio-oil* melalui teknik esterifikasi menggunakan katalis asam padat  $40\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  dan basa padat  $30\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH}$  juga telah dilaporkan (Zhang *et al.*, 2006). Hasil penelitian menunjukkan bahwa viskositas dinamis *bio-oil* turun secara signifikan. Selain itu, repolimerisasi yang diindikasikan oleh peningkatan viskositas secara signifikan selama 8 bulan proses *aging* tidak teramati. Hal ini berakibat positif pada fluiditas dan stabilitas *bio-oil*. Densitas *bio-oil* dapat diturunkan dari 1,24 menjadi 0,96 kg/m<sup>3</sup>, dan nilai kalor meningkat masing sebesar 50,7 dan 51,8%. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa kedua katalis yang digunakan mampu untuk mendorong pembentukan ester. Bahkan, katalis asam padat mampu mengkonversi asam organik volatil dan nonvolatil hingga mencapai 20 kali lipat. Selain esterifikasi katalitik, katalis asam padat juga mengkatalisis reaksi adisi alkohol dengan gugus karbonil menjadi asetal. Beberapa komponen *bio-oil* mengalami proses isomerisasi dengan adanya katalis basa padat (Zhang *et al.*, 2006).

Katalis resin penukar ion tipe 732 dan NKC-9 digunakan dalam *upgrading bio-oil* melalui teknik esterifikasi dengan metanol menggunakan sistem *batch* (Wang *et al.*, 2010). Bilangan asam *bio-oil* setelah esterifikasi terkatalisis resin penukar ion tipe 732 dan

NKC-9 dapat diturunkan masing-masing sebesar 88,54% dan 85,95%, yang mengindikasikan terjadinya konversi asam-asam organik dalam *bio-oil* menjadi senyawa-senyawa ester. Selain itu, nilai kalor *bio-oil* mengalami peningkatan masing-masing sebesar 32,26 dan 31,64%, kandungan air mengalami penurunan masing-masing sebesar 27,74 dan 30,87%, sedangkan densitas dan viskositas *bio-oil* masing-masing mengalami penurunan sebesar 21,77 dan 97% untuk kedua katalis (Wang *et al.*, 2010). Selain menggunakan sistem *batch* dalam esterifikasi *bio-oil* terkatalisis resin penukar ion tipe 732, reaksi sistem kontinu juga dilakukan. Hasilnya menunjukkan bahwa bilangan asam *bio-oil* mengalami penurunan drastis sebesar 92,61%. Uji *aging* menunjukkan peningkatan stabilitas *bio-oil*. Selain itu, uji korosi menggunakan lempeng tipis aluminium menunjukkan penurunan laju korosi dengan adanya *bio-oil* yang telah mengalami *upgrading* dengan teknik esterifikasi (Wang *et al.*, 2010).

Katalis campuran oksida  $ZrO_2-TiO_2$  tersulfatasi dengan rasio yang berbeda juga digunakan sebagai katalis dalam esterifikasi asam asetat sebagai representasi *bio-oil* (Liu *et al.*, 2015) menggunakan etanol. Konversi asam asetat sebesar 93,7% dilaporkan terkonversi menjadi ester pada saat katalis dengan 50 %b/b  $ZrO_2$  digunakan pada 100 °C. Karakteristik *bio-oil* sebagai bahan bakar meningkat setelah proses esterifikasi yang ditandai dengan penurunan luas puncak kromatogram asam asetat setelah proses esterifikasi secara signifikan dari 15,87% menjadi 0,774%. Hal ini mengindikasikan bahwa perbaikan sifat *bio-oil* telah dicapai dengan penggunaan katalis  $ZrO_2-TiO_2$  tersulfatasi dalam esterifikasi *bio-oil*. Penambahan etanol dalam esterifikasi *bio-oil*, kandungan air dalam *bio-oil* mengalami penurunan dari 40% menjadi 16,9%, sedangkan nilai kalor *bio-oil* mengalami peningkatan dari 8,08 kJ/g menjadi 22,7 kJ/g (Liu *et al.*, 2015).

Proses esterifikasi sebagai teknik *upgrading bio-oil* memiliki beberapa keterbatasan jika diaplikasikan secara tunggal. Penelitian baru-baru ini telah mengembangkan teknik *upgrading bio-oil* dengan menggabungkan beberapa teknik *upgrading bio-oil* sekaligus sehingga memberikan efek sinergi pada peningkatan

kualitas *bio-oil* secara signifikan. Teknik *upgrading bio-oil* yang mengkombinasikan reaksi esterifikasi dan netralisasi menggunakan metanol dengan katalis CaO dilaporkan dapat memberikan keuntungan ganda, yaitu sebagai katalis dalam proses esterifikasi sekaligus sebagai zat penetral *bio-oil* (Chong *et al.*, 2020). Kemampuan metanol dalam menurunkan keasaman *bio-oil* dapat ditingkatkan secara signifikan oleh keberadaan CaO yang mengkombinasikan esterifikasi dan netralisasi sekaligus. Sebanyak 98% asam-asam organik dalam *bio-oil* berhasil dikonversi dengan keberadaan 5%b/b CaO dan rasio metanol/*bio-oil* sebesar 0,5. Penelitian ini juga menunjukkan bahwa netralisasi *bio-oil* teramati dominan selama proses esterifikasi-netralisasi *bio-oil* terkatalisis CaO (Chong *et al.*, 2020).

Kombinasi teknik *upgrading bio-oil* esterifikasi, hidrogenasi, HDO dan depolimerisasi menggunakan katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dan etanol yang berasal dari biomassa menunjukkan bahwa senyawa-senyawa ester, alkohol, fenolik dan sikloketon merupakan komponen-komponen utama yang terdapat dalam *bio-oil* setelah proses *upgrading* (Zhang *et al.*, 2015). Sementara itu, senyawa-senyawa aldehida dapat dihilangkan secara sempurna dari *bio-oil* melalui hidrogenasi katalitik. Selain itu, asam-asam organik juga dapat dihilangkan secara sempurna melalui proses esterifikasi katalitik menggunakan etanol superkritis. pH *bio-oil* setelah proses *upgrading* meningkat secara drastis dari 2,38 menjadi 5,24, sementara nilai kalor *bio-oil* pasca *upgrading* meningkat menjadi 24,4 MJ/kg. Senyawa oligomer yang berasal dari lignin dalam *bio-oil* terdepolimerisasi lebih lanjut dengan bantuan katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Perbaikan sifat-sifat *bio-oil* tersebut mengindikasikan kemungkinan penggunaan *bio-oil* secara langsung sebagai bahan bakar, misalnya pada mesin *boiler*. Selain itu, pembentukan *coke* selama proses *upgrading* juga dapat dihindari (Zhang *et al.*, 2015).

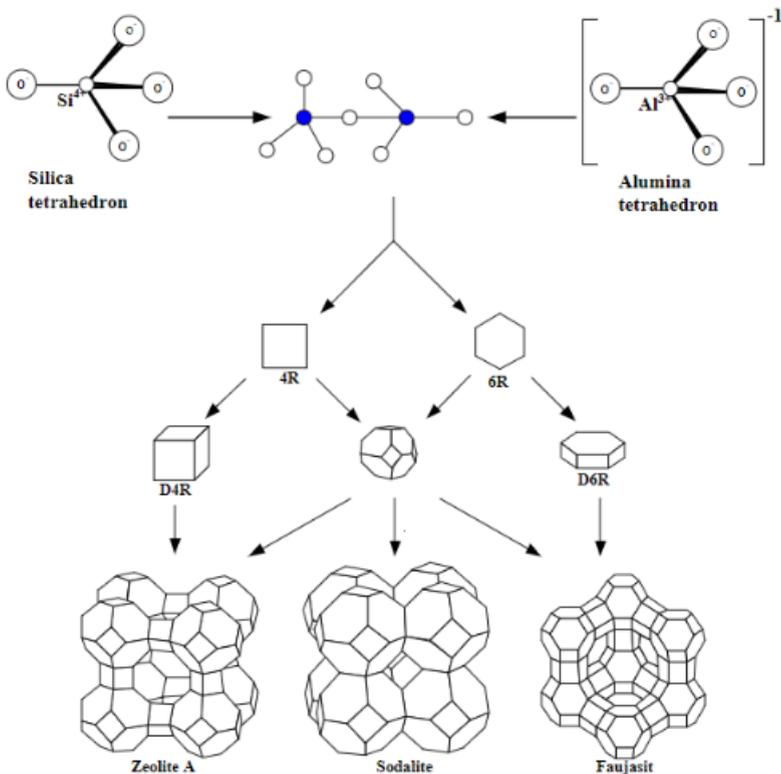
Tiga jenis katalis Raney Ni juga dilaporkan telah digunakan sebagai katalis dalam proses *upgrading bio-oil* menggunakan teknik esterifikasi-hidrogenasi dua tahap (Xu *et al.*, 2021). Hasil penelitian menunjukkan bahwa tahap pertama dalam esterifikasi

mampu menurunkan kandungan bahan-bahan aktif dalam *bio-oil* secara signifikan yang meliputi senyawa-senyawa asam, keton, dan aldehida, sedangkan kandungan senyawa-senyawa alkohol dan ester dapat ditingkatkan dari 10,53% menjadi 47,55% sehingga dapat memperbaiki stabilitas *bio-oil* dan lebih kompatibel dalam proses hidrogenasi selanjutnya. Tahap kedua adalah hidrogenasi sebagai tahap lanjutan untuk meningkatkan kualitas *bio-oil* menggunakan katalis *Raney* Ni dan *Raney* Ni yang termodifikasi logam pada temperatur 140 °C. Katalis Mo-RN menunjukkan efek hidrogenasi terbaik dengan kandungan asam hanya sebesar 5,44% dan komponen yang bersifat stabil mencapai 90,16%. Hal ini mungkin disebabkan oleh tingginya aktivitas hidrogenasi dan stabilitas termal katalis *Raney* Ni yang dikombinasikan dengan spesi MoOx. Selain itu, *bio-oil* hasil upgrading dapat digunakan sebagai pelarut dalam esterifikasi *raw bio-oil*. Oleh karena itu teknik *upgrading bio-oil* kombinasi esterifikasi dan hidrogenasi sangat potensial untuk dikembangkan karena mengurangi biaya proses akibat berkurangnya penggunaan pelarut alkohol dan penggunaan energi untuk memisahkan pelarut dari produk *upgrading* (Xu *et al.*, 2021).

### **ZEOLIT ALAM INDONESIA SEBAGAI MATERIAL KATALIS UNGGUL UNTUK ESTERIFIKASI *BIO-OIL***

*Bio-oil* yang diproduksi dari pirolisis biomassa tidak dapat digunakan secara langsung sebagai bahan bakar karena tingginya kandungan senyawa-senyawa dengan gugus fungsi beroksigen dan asam-asam organik. Hal ini menyebabkan *bio-oil* bersifat tidak stabil dan bersifat korosif. Esterifikasi dapat menghasilkan senyawa dengan rantai yang lebih panjang dan mampu menstabilkan senyawa-senyawa dengan gugus fungsi yang mengandung oksigen. Teknik ini dipandang sebagai teknik yang sangat menjanjikan, yang dapat menurunkan keasaman dan kandungan oksigen dalam *bio-oil*, sehingga meningkatkan kestabilan *bio-oil* dan menurunkan konsumsi hidrogen pada proses *refining* dalam sistem *refinery*.

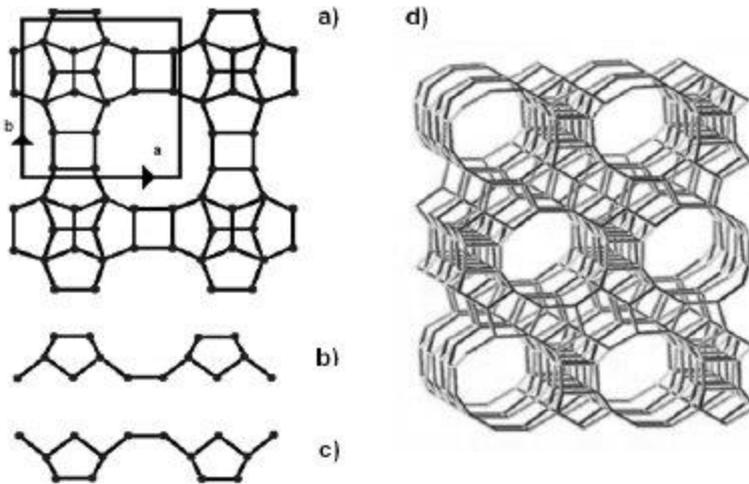
Material zeolit dilaporkan sangat potensial sebagai katalis dalam proses esterifikasi *bio-oil*. Selama ini, zeolit dikenal sebagai katalis asam yang digunakan secara luas pada berbagai industri, utamanya proses produksi bahan bakar dari minyak bumi. Zeolit juga dilaporkan digunakan sebagai katalis dalam proses-proses *upgrading bio-oil*, yang mampu mengakomodasi proses perengkahan gugus-gugus fungsi beroksigen untuk menghasilkan hidrokarbon.



Gambar 4.4. Struktur Satuan dari Zeolit A, Sodalit dan Faujasit (Masoudian *et al.*, 2013).

Zeolit merupakan alumino-silikat yang bersifat *porous* dan kristalin dengan struktur rangka teratur yang terdiri dari Si-O dan Al-O tetrahedral yang berselang-seling (Gambar 4.4 dan Gambar 4.5). Zeolit dapat dibedakan menjadi zeolit alam dan zeolit sintetis. Zeolit sintetis memiliki struktur lebih “rapi” dan teratur. Zeolit jenis

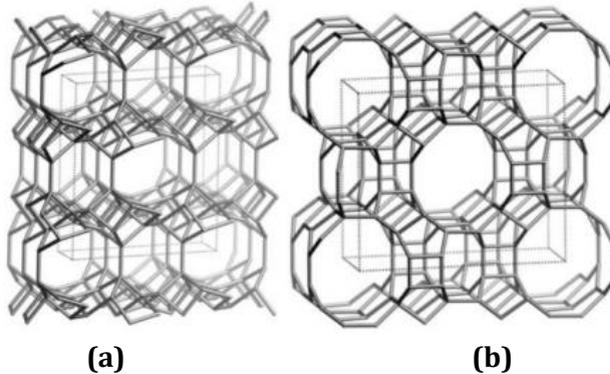
ini telah banyak digunakan sebagai penukar ion, adsorben, saringan molekuler dan katalis (Wang *et al.*, 2013). Muatan negatif dari struktur Al-O tetrahedral yang tidak terikat secara kaku pada kerangka zeolit menyebabkan zeolit dapat mengikat kation-kation logam penyeimbang (dari golongan alkali dan alkali tanah) dan dapat dipertukarkan.



Gambar 4.5. *Building Blocks* Tipe Zeolit Beta: Lapisan Dasar Bidang a) [001], b) [010], c) [100] dan d) Struktur Pori Zeolit Beta (Leite *et al.*, 2009).

Zeolit alam diperoleh secara langsung dari alam dengan harga relatif lebih murah dibandingkan dengan zeolit sintetik. Struktur zeolit alam terbentuk dari alumina dan silika tetrahedral tiga dimensi yang satu sama lain dihubungkan oleh atom oksigen sehingga membentuk kanal-kanal yang dapat diisi oleh molekul air (Mirzaei *et al.*, 2016). Molekul air yang terdapat dalam pori-pori zeolite dapat dihilangkan dengan cara pemanasan. Zeolit alam memiliki beberapa kelebihan diantaranya harganya yang relatif murah, tersedia melimpah dengan kapasitas pertukaran kation yang tinggi, dapat bertindak sebagai saringan molekuler, memiliki luas permukaan yang tinggi karena strukturnya yang bersifat

*porous*, memiliki struktur yang stabil meskipun pada lingkungan yang asam, mampu menetralkan larutan asam melalui pertukaran kation dengan ion  $H^+$  yang terdapat di dalam larutan (Mirzaei *et al.*, 2016).



**(a)** **(b)**  
Gambar 4.6. Struktur (a) Klinoptilolit dan (b) Mordenit  
Garis putus-putus menunjukkan ukuran dari sel satuan zeolit  
(Jänchen *et al.*, 2015).

Zeolit alam Indonesia terbentuk di alam sebagai material mikropori dengan mineral yang biasanya didominasi oleh klinoptilolit dan mordenit (Gambar 4.6) (Jänchen *et al.*, 2015). Zeolit alam terbentuk dari sedimentasi abu vulkanik yang telah mengalami proses alterasi. Proses alterasi terjadi pada lingkungan pengendapan deposit baru yang menyebabkan perubahan material dari abu vulkanik yang bersifat amorf menjadi mineral zeolit yang bersifat kristalin (Ibrahimi & Sayyadi, 2015).

Penggunaan zeolit sebagai katalis dalam teknik *upgrading bio-oil* melalui proses esterifikasi telah dilaporkan. Reaksi terkatalisis zeolit yang terjadi tidak hanya pada asam karboksilat, namun juga pada komponen-komponen reaktif lain dalam *bio-oil* dan metil fenol (Milina *et al.*, 2014). Pembentukan ester sangat dipengaruhi oleh temperatur esterifikasi dan ukuran pori zeolit. *Yield* tertinggi teramati pada reaksi esterifikasi dengan katalis zeolit beta dan faujasit yang memiliki ukuran pori yang relatif besar. Reaksi ini berlangsung secara kompetitif dengan reaksi repolimerisasi yang dapat mengarah pada pembentukan kokas.

Zeolit relatif stabil dan mampu mempertahankan karakteristiknya, yang meliputi jumlah situs-situs asam dan kristalinitasnya sehingga dapat digunakan kembali tanpa perlakuan regenerasi. Hal ini merupakan potensi besar zeolit sebagai katalis asam padat dalam proses *upgrading bio-oil*. Konversi asam-asam karboksilat dalam *bio-oil* meningkat secara signifikan pada esterifikasi terkatalisis zeolit akibat kemudahan akses reaktan terhadap situs aktif pada permukaan zeolit (Milina *et al.*, 2014).

Performa zeolit sebagai katalis dalam proses esterifikasi *bio-oil* menggunakan zeolit alam Indonesia yang berasal dari Bayah yang mendapatkan perlakuan awal menggunakan larutan NaOH juga telah dilaporkan. Zeolit alam setelah perlakuan memiliki rasio Si/Al sebesar 3,91 dan luas permukaan sebesar 150 m<sup>2</sup>/g. Zeolit dari Bayah ini dilaporkan mampu menurunkan angka asam total *bio-oil* secara signifikan (Irawan *et al.*, 2021). Selain zeolit alam Bayah, zeolit alam Indonesia yang berasal dari Wonosari Yogyakarta juga telah digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi *bio-oil*. Zeolit yang telah diaktivasi menggunakan larutan HF, HCl, dan NH<sub>4</sub>Cl ini dilaporkan mampu menurunkan angka asam *bio-oil* yang diproduksi dari pirolisis cepat serbuk gergaji kayu sengon secara signifikan (Kadarwati *et al.*, 2021).

Zeolit sintetik mesopori seperti ZSM-5 yang disintesis melalui metode hidrotermal langsung dengan bantuan surfaktan organosilan komersial dilaporkan digunakan sebagai katalis reaksi esterifikasi *bio-oil* artifisial yang mengandung asam asetat dan asam levulinat. Efek sinergis dari keasaman dan struktur zeolit teramati mampu meningkatkan performa katalis zeolit secara signifikan, yang meliputi aktivitas, *yield* ester, pembentukan kokas yang minimal, dan penggunaan kembali katalis tanpa regenerasi (Rodponthukwaji *et al.*, 2017). Bahkan, zeolit dalam penelitian ini mampu meningkatkan aktivitas katalitik pada reaksi esterifikasi asam levulinat dan etanol menghasilkan etil levulinat yang dapat digunakan sebagai bahan campuran bahan bakar disel (Rodponthukwaji *et al.*, 2017).

Studi lain juga melaporkan penggunaan katalis ZSM-5 sebagai katalis reaksi esterifikasi *bio-oil* yang mentransformasi

asam-asam organik aldehida dan furfural dalam *bio-oil* menjadi senyawa-senyawa ester (Wei & Lei, 2014; Wei *et al.*, 2015) pada temperatur 60-135 °C selama 1-8 jam. Sebanyak 89% asam organik dalam *bio-oil* mampu dikonversi menjadi ester dengan selektivitas lebih dari 90%. Studi termodinamika menunjukkan bahwa proses ini bersifat endotermik yang melibatkan pemutusan ikatan pada gugus karbonil yang terikat pada asam organik. Selain itu, reaksi antara metanol dan intermediet asam yang bersifat elektrofilik menunjukkan sifat eksotermik (Wei *et al.*, 2015).

## SIMPULAN

*Bio-oil* memiliki beberapa karakteristik yang merugikan seperti tingginya tingkat keasaman dan kandungan air, rendahnya nilai kalor dan bersifat tidak stabil sehingga tidak memenuhi persyaratan sebagai bahan bakar. *Bio-oil* memiliki kandungan senyawa dengan gugus fungsi beroksigen yang tinggi sehingga bersifat tidak stabil bahkan pada penyimpanan pada temperatur kamar. Selain itu, *bio-oil* bersifat korosif karena mengandung asam-asam organik dengan jumlah besar dan memiliki nilai kalor yang rendah akibat kandungan air yang tinggi. Esterifikasi merupakan teknik *upgrading bio-oil* yang sederhana, murah dan efektif untuk menurunkan keasaman *bio-oil* dengan mengkonversi asam-asam organik dalam *bio-oil* menjadi ester dengan bantuan katalis. Zeolit merupakan katalis yang potensial sebagai katalis dalam proses esterifikasi. Selain meningkatkan laju esterifikasi asam organik dengan alkohol, zeolit mampu menetralkan *bio-oil* melalui pertukaran kation penyeimbang zeolit dan ion H<sup>+</sup> dalam *bio-oil*. Diantara zeolit yang telah banyak diteliti, zeolit alam Indonesia dilaporkan memiliki potensi yang tinggi sebagai katalis dalam proses esterifikasi *bio-oil* karena sifatnya yang mudah dimodifikasi, memiliki luas permukaan yang tinggi, dan jumlah situs asam yang memadai untuk mengakomodasi berlangsungnya reaksi esterifikasi *bio-oil* dengan adanya alkohol. Penggunaan zeolit alam Indonesia dalam proses *upgrading bio-oil* sangat menguntungkan karena harganya yang murah sehingga dapat menurunkan biaya proses produksi *biofuel*.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Negeri Semarang atas dukungan pendanaan melalui skema Penelitian Dasar 2021 yang didanai oleh DIPA Universitas Negeri Semarang 2021 dengan nomor kontrak: 262.26.4/UN37/PPK.3.1/2021 tanggal 26 April 2021.

## Daftar Pustaka

- Aziz, S.M.A., Wahi, R., Ngaini, Z., Hamdan, S., & Yahaya, S.A., 2017. Esterification of Microwave Pyrolytic Oil from Palm Oil Kernel Shell. *Journal of Chemistry*, 8359238, pp.1-8.
- Bamboriya, O.P., Thakur, L.S., Parmar, H., Varma, A.K. & Hinge, V.K., 2019. A Review on Mechanism and Factors Affecting Pyrolysis of Biomass. *International Journal of Research in Advent Technology*, 7(3), pp.1014-1024.
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. *Biomass Bioenergy*, 38, pp.68-94.
- Chong, Y.Y., Thangalazhy-Gopakumara, S., Gan, S., Lee, L.Y. & Ng, H.K., 2020. Esterification and Neutralization of Bio-oil from Palm Empty Fruit Bunch Fibre with Calcium Oxide. *Bioresource Technology Reports*, 12(100560).
- Dabros, T.M., Stummann, M.Z., Høj, M., Jensen, P.A., Grunwaldt, J.-D., Gabrielsen, J., Mortensen, P.M. & Jensen, A.D., 2018. Transportation Fuels from Biomass Fast Pyrolysis, Catalytic Hydrodeoxygenation, and Catalytic Fast Hydropyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 68, pp.268-309.
- Dani, D., & Wibawa, A., 2018. Challenges and Policy for Biomass Energy in Indonesia. *International Journal of Business, Economics and Law*, 15(5), pp.41-47.
- Doshi, V.A., Vuthaluru, H.B., & Bastow, T., 2005. Investigations into the Control of Odour and Viscosity of Biomass Oil Derived from Pyrolysis of Sewage Sludge. *Fuel Processing Technology*, 86(8), pp.885-897.
- Fadhel, A.Z., Pollet, P., Liotta, C.L. & Eckert, C.A., 2010. Combining the Benefits of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis with Tunable Solvents and Near Critical Water. *Molecules*, 15(11), pp.8400-8424.

- Fermoso, J., Pizarro, P., Coronado, J.M., & Serrano, D., 2017. Advanced Biofuels Production by Upgrading of Pyrolysis Bio-oil. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 6, pp.e245.
- Furimsky, E., 2000. Catalytic Hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 199, pp.147–190.
- Gao, Y., Yang, Y., Qin, Z. & Sun, Y., 2016. Factors Affecting the Yield of Bio-oil from the Pyrolysis of Coconut Shell. *Springer Plus*, 5(3330),pp.1-8.
- Gardner, J.L., He, W., Li, C., Wong, J., Sale, K.L., Simmons, B.A., Singh, S., & Tanjore, D., 2015. Calorimetric Evaluation Indicates that Lignin Conversion to Advanced Biofuels is Vital to Improving Energy Yields. *RSC Advances*, 5, pp.51092–51101..
- Hoang, A.T., 2018. Prediction of the Density and Viscosity of Biodiesel and the Influence of Biodiesel Properties on a Diesel Engine Fuel Supply System. *Journal of Marine Engineering & Technology*, 20(5), pp.299-311.
- Hu, X., & Gholizadeh, M., 2019. Biomass Pyrolysis: A Review of the Process Development and Challenges from Initial Researches up to the Commercialisation Stage. *Journal of Energy Chemistry*, 39, pp.109-143.
- Hu, X., 2019. Stabilization of Bio-oil via Esterification. dalam *Chemical Catalysts for Biomass Upgrading*. Editor: M. Crocker & E. Santillan-Jimenez. 97-144. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Hu, X., Wang, Y., Mourant, D., Gunawan, R., Lievens, C., Chaiwat, W., Gholizadeh, M., Wu, L., Li, X. & Li, C.-Z., 2012. Polymerization on Heating up of Bio-oil: A Model Compound Study. *Reaction Engineering, Kinetics, and Catalysis*, 59(3), pp.888-900.
- Ibrahimi, M.M., & Sayyadi, A.S., 2015. Application of Natural and Modified Zeolites in Removing Heavy Metal Cations from Aqueous Media: An Overview of Including Parameters Affecting the Process. *International Journal of Geology, Agriculture and Environmental Sciences*, 3(2), pp.1-7.
- International Energy Agency, 2021. *World Energy Outlook 2021*. diakses 24 November 2021.
- Irawan, A., Bindar, Y., Kurniawan, T., Alwan, H., Rosid., & Fauziah, N.A., 2021. Bayah Natural Zeolites to Upgrade the Quality of

- Bio Crude Oil from Empty Fruit Bunch Pyrolysis. *Journal of Engineering and Technological Sciences*, 53(3), pp.210308.
- Jamilatun, S., Elisthatiana, Y., Aini, S.N., Mufandi, I., & Budiman, A., 2020. Effect of Temperature on Yield Product and Characteristics of Bio-oil From Pyrolysis of *Spirulina platensis* Residue. *Elkawnie Journal of Islamic Science and Technology*, 6(1), pp.96-108.
- Jänchen J., Herzog T.H. & Thrun E., 2015. Natural Zeolites in Thermal Adsorption Storage and Building Materials for Solar Energy Utilization in Houses. *Third Southern African Solar Energy Conference SASEC 2015*, pp.336-340.
- Jiang, X., & Ellis, N., 2010. Upgrading Bio-oil through Emulsification with Biodiesel: Mixture Production. *Energy Fuels*, 24, pp.1358-1364.
- Jin, W., Pérez, L.P., Yu, J., Odriozola, J., Gu, S., & Reina, T., 2020. Cost-Effective Routes for Catalytic Biomass Upgrading. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 23, pp.1-9.
- Jo, H., Verma, D., & Kim, J., 2018. Excellent Aging Stability of Upgraded Fast Pyrolysis Bio-oil in Supercritical Ethanol. *Fuel*, 232, pp.610-619.
- Junming, X., Jianchun, J., Yunjuan, S., & Yanju, L., 2008. Bio-oil Upgrading by Means of Ethyl Ester Production in Reactive Distillation to Remove Water and to Improve Storage and Fuel Characteristics. *Biomass Bioenergy*, 32(11), pp.1056-1061.
- Kadarwati, S., Apriliani, E., Annisa, R.N., Jumaeri, J., Cahyono, E., & Wahyuni, S., 2021. Esterification of Bio-Oil Produced from Sengon (*Paraserianthes falcataria*) Wood Using Indonesian Natural Zeolites. *International Journal of Renewable Energy Development*, 10(4), pp.747-754.
- Kanhounnon, W.G., Kuevi, U.A., Kpotin, G.A., Koudjina, S., Hougue, A.K., Atohoun, G.Y.S., Mensah, J.-B., & Badawi, M., 2019. Quantum Mechanistic Study of Furan and 2-methylfuran Hydrodeoxygenation on Molybdenum and Tungsten Sulfide Clusters. *Journal of Molecular Modelling*, 25(237).
- Lee, J.-H., Lee, I.-G., Park, J.-Y., & Lee, K.-Y., 2019. Efficient Upgrading of Pyrolysis Bio-oil over Ni-based Catalysts in Supercritical Ethanol. *Fuel*, 241, pp.207-217.
- Leite, E., Naydenova, I., Pandey, N., Babeva, T., Majano, G., Mintova, S., & Toal, V., 2009. Investigation of the Light Induced Redistribution of Zeolite Beta Nanoparticles in an

- Acrylamide-Based Photopolymer. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 11(2), pp.024016.
- Li, N., Tompsett, G.A., & Huber, G., 2010. Renewable High-Octane Gasoline by Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation of C5 and C6 Carbohydrates over Pt/Zirconium Phosphate Catalysts. *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials*, 3, pp.1154–1157.
- Liu, R., Fei, W., & Shen, C., 2014. Influence of Acetone Addition on the Physicochemical Properties of Bio-oils. *Journal of the Energy Institute*, 87, pp.127–133.
- Liu, Y., Li, Z., Leahy, J.J. & Kwapinski, W., 2015. Catalytically Upgrading Bio-oil via Esterification. *Energy Fuels*, 29(6), pp. 3691–3698.
- Masoudian, S.K., Sadighi, S., & Abbasi, A., 2013. Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade Materials. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 8(1), pp.54 -60.
- Milina, M., Mitchell, S., & Pérez-Ramírez, J., 2014. Prospectives for Bio-oil Upgrading via Esterification Over Zeolite Catalysts. *Catalysis Today*, 235, pp.176-183.
- Mirzaei, N., Hadi, M., Gholami, M., Fard, R.F., & Aminabad, M.S., 2016. Sorption of acid dye by surfactant modified natural zeolites. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, pp.186-194.
- Morales-Delarosa, S., & Campos-Martin, J., 2014. Catalytic Processes and Catalyst Development in Biorefining. *Advances in Biorefineries*, pp.152–198.
- Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P.A., Knudsen, K., & Jensen, A.D., 2011. A Review of Catalytic Upgrading of Bio-oil to Engine Fuels. *Applied Catalysis A: General*, 407, pp.1–19.
- Mostafazadeh, A.K., Solomatnikova, O., Drogui, P., & Tyagi, R.D., 2018. A Review of Recent Research and Developments in Fast Pyrolysis and Bio-oil Upgrading. *Biomass Conversion and Biorefinery volume*, 8, pp.739–773.
- Nolte, M.W., & Liberatore, M.W., 2010. Viscosity of Biomass Pyrolysis Oils from Various Feedstocks. *Energy Fuels*, 24(12), pp.6601–6608.
- Nunes, L.J.R., Matias, J.C.O., Loureiro, L.M.E.F., Sá, L.C.R., Silva, H.F.C., Rodrigues, A.M., Causer, T.P., DeVallance, D.B., & Ciolkosz, D.E., 2021. Evaluation of the Potential of Agricultural Waste

- Recovery: Energy Densification as a Factor for Residual Biomass Logistics Optimization. *Applied Sciences*, 11(20), pp.1-23.
- Oasmaa, A., Kuoppala, E., & Elliott, D.C., 2012. Development of the Basis for an Analytical Protocol for Feeds and Products of Bio-oil Hydrotreatment. *Energy & Fuels*, 26(4), pp.2454-2460.
- Onay, O., 2007. Influence of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on the Production of Bio-oil and Char from Safflower Seed by Pyrolysis, Using a Well-swept Fixed-bed Reactor. *Fuel Processing Technology*, 88(5), pp.523-531.
- Paenpong, C., & Pattiya, A., 2016. Effect of Pyrolysis and Moving-Bed Granular Filter Temperatures on the Yield and Properties of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 119, pp.40-51.
- Pagán-Torres, Y.J., Lu, J., Nikolla, E., & Alba-Rubio, A.C., 2017. Chapter 17 - Well-Defined Nanostructures for Catalysis by Atomic Layer Deposition. dalam *Studies in Surface Science and Catalysis*, 177, pp.643-676.
- Pawar, A., Panwar, N.L., & Salvi, B.L., 2020. Comprehensive Review on Pyrolytic Oil Production, Upgrading and Its Utilization. *J Mater Cycles Waste Manag*, 22, pp.1712-1722.
- Pires, A.P.P., Arauzo, J., Fonts, I., Domine, M.E., Arroyo, A.F., Garcia-Perez, M.E., Montoya, J., Chejne, F., Pfromm, P., & Garcia-Perez, M., 2019. Challenges and Opportunities for Bio-oil Refining: A Review. *Energy Fuels*, 33(6), pp.4683-4720.
- Prasertpong, P., Jaroenkhasemmesuk, C., Regalbutto, J.R., Lipp, J., & Tippayawong, N., 2020. Optimization of Process Variables for Esterification of Bio-oil Model Compounds by a Heteropolyacid Catalyst. *Energy Reports*, 6, pp.1-9.
- Quan, C., Xu, S., & Zhou, C., 2017. Steam Reforming of Bio-oil from Coconut Shell Pyrolysis Over Fe/olivine Catalyst. *Energy Conversion and Management*, 141, pp.40-47.
- Sondakh, R.C., Hambali, E., & Indrasti, N.S., 2019. Improving Characteristic of Bio-oil by esterification method. International Conference on Green Agro-industry and Bioeconomy. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 230(012071).
- Sundqvist, T., Oasmaa, A., & Koskinen, A., 2015. Upgrading Fast Pyrolysis Bio-Oil Quality by Esterification and Azeotropic Water Removal. *Energy Fuels*, 29, pp.2527-2534.

- Tanneru, S.K., & Steele, P.H., 2015. Direct Hydrocracking of Oxidized Bio-oil to Hydrocarbons. *Fuel*, 154, pp.268–274.
- Tüccar, G., Tosun, E., & Uludamar, E., 2018. Investigations of Effects of Density and Viscosity of Diesel and Biodiesel Fuels on NO<sub>x</sub> and other Emission Formations. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6(2), pp.81-85.
- Wang, C., Zhou, J., Wang, Y., Yang, M., Li, Y., & Meng, C., 2013. Synthesis of Zeolite X from Low-grade Bauxite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, pp.1350–1357.
- Wang, J.-J., Chang, J., & Fan, J., 2010. Catalytic Esterification of Bio-oil by Ion Exchange Resins. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 38(5), pp. 560-564.
- Wang, J.-J., Chang, J., & Fan, J., 2010. Upgrading of Bio-oil by Catalytic Esterification and Determination of Acid Number for Evaluating Esterification Degree. *Energy Fuels*, 24(5), pp. 3251–3255.
- Wang, R., & Ben, H., 2020. Accelerated Aging Process of Bio-Oil Model Compounds: A Mechanism Study. *Frontier Energy Resources*, 8(79), pp.1-12.
- Wang, S., 2013. *High-Efficiency Separation of Bio-Oil, Biomass Now - Sustainable Growth and Use*. IntechOpen.
- Weerachanchai, P., Tangsathitkulchai, C., & Tangsathitkulchai, M., 2012. Effect of Reaction Conditions on the Catalytic Esterification of Bio-oil. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, pp.182–189.
- Wei, Y., & Lei, H., 2014. Advanced Upgrading of Extracted Water Phase Bio-oil via Esterification by ZSM-5 Catalysis. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 141893057.
- Wei, Y., Lei, H., Zhu, L., Zhang, X., Yadavalli, G., Liu Y., & Yan, D., 2015. Oxygen-Containing Fuels from High Acid Water Phase Pyrolysis Bio-Oils by ZSM-5 Catalysis: Kinetic and Mechanism Studies. *Energies*, 8(6), pp.5898-5915.
- Xu, Y., Zhang, L., Chang, J., Zhang, X., Ma, L., Wang, T., & Zhang, Q., 2016. One Step Hydrogenation–esterification of Model Compounds and Bio-oil to Alcohols and Esters Over Raney Ni Catalysts. *Energy Conversion and Management*, 108, pp.78–84.
- Xu, Y., Zhang, L., Lv, W., Wang, C., Wang, C., Zhang, X., Zhang, Q., & Ma, L., 2021. Two-Step Esterification–Hydrogenation of

- Bio-Oil to Alcohols and Esters over Raney Ni Catalysts. *Catalysts*, 11(818), pp.1-10.
- Yates, A.D.B., & Rabe, T., 2007. The Effect of Diesel Density, Injection Technology and External Variables on the Acceleration Performance of Modern Passenger Cars. *SAE Transactions*, 116, pp.78-87.
- Younis, M.R., Farooq, M., Imran, M., Kazim, A.H., & Shabbir, A., 2019. Characterization of the Viscosity of Bio-oil Produced by Fast Pyrolysis of the Wheat Straw. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 43(15), pp.1853-1868.
- Zafar, S., 2021. *Biomass Energy in Indonesia*. Diakses 24 November 2021.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y., 2006. Upgrading Bio-oil over Different Solid Catalysts. *Energy Fuels*, 20(6), pp.2717-2720.
- Zhang, Q., Zhang, L., Wang, T., Xu, Y., Zhang, Q., Ma, L., He, M., & Li, K., 2014. Upgrading of Bio-oil by Removing Carboxylic Acids in Supercritical Ethanol. *Energy Procedia*, 61, pp.1033-1036.
- Zhang, X., Chen, L., Kong, W., Wang, T., Zhang, Q., Long, J., Xu, Y., & Ma, L., 2015. Upgrading of Bio-oil to Boiler Fuel by Catalytic Hydrotreatment and Esterification in an Efficient Process. *Energy*, 84, pp.83-90.

## **BAB V. EKSTRAKSI ASAM LEMAK OMEGA-3 DARI DAUN KROKOT (*Portulaca oleracea L.*) DENGAN PELARUT ALKOHOL *FOODGRADE* DAN ENKAPSULASI MENGGUNAKAN METODE *PLATE-DRYING***

**Nurahmad Rifai<sup>1</sup> dan Ratna Dewi Kusumaningtyas<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Program Studi Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Negeri Semarang  
ratnadewi.kusumaningtyas@mail.unnes.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.15294/ik.v1i1.64>

### **Abstrak**

Tanaman krokot (*Portulaca oleracea L.*) merupakan tanaman lokal yang berpotensi tinggi sebagai sumber asam lemak omega-3. Isolasi asam lemak omega-3 dari daun krokot telah dilakukan dengan menggunakan teknik maserasi. Maserasi dilakukan terhadap 100 g simplisia daun krokot kering dengan berbagai variasi volume pelarut (1; 1,6; 2 L) dan waktu maserasi 20 dan 30 hari. Massa ekstrak terbanyak (14,82 g) diperoleh dari proses maserasi terhadap 100 g simplisia daun krokot yang dijalankan selama 30 hari dengan volume pelarut sebanyak 2 L. Hasil pengamatan juga menunjukkan bahwa peningkatan volume pelarut dan waktu maserasi meningkatkan rendemen ekstrak daun krokot. Hasil analisis *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* mengidentifikasi adanya 2 senyawa komponen asam lemak omega-3 pada ekstrak daun krokot, yaitu *alpha-linoleic acid* (ALA) dan *eicosapentaenoic acid* (EPA). Kandungan senyawa ALA sebesar 3,89% dan EPA sebesar 6,95%, sehingga total kandungan omega-3 sebesar 10,84%. Berdasarkan perhitungan, diketahui bahwa kandungan omega-3 pada simplisia daun krokot sejumlah 1,6 g/100 g simplisia dan kandungan omega-3 pada daun krokot segar sebesar 0,12%. Hal ini menunjukkan bahwa tanaman krokot memiliki potensi yang besar sebagai bahan pangan lokal sumber omega-3. Untuk memberikan perlindungan pada senyawa omega-

3, dilakukan proses enkapsulasi ekstrak daun krokot dengan metode *plate drying* menggunakan penyalut maltodekstrin. Hasil observasi visual menunjukkan bahwa rasio bahan inti dengan penyalut 1:1 memberikan hasil kristal yang lebih baik.

Kata kunci: krokot, maserasi, omega-3, enkapsulasi, maltodekstrin

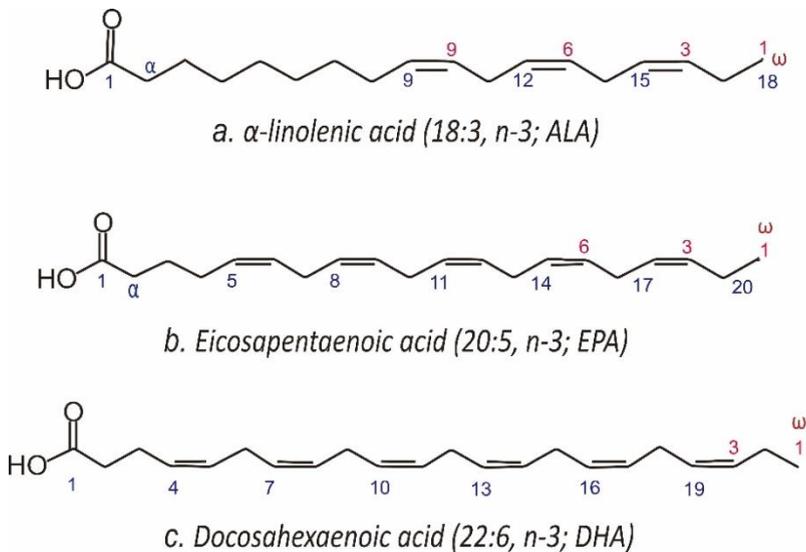
## PENDAHULUAN

Asam lemak omega-3 dikenal sebagai asam lemak esensial karena penting untuk kesehatan, namun tidak dapat disintesis oleh tubuh manusia. Asam lemak omega-3 tergolong ke dalam jenis *Polyunsaturated Fatty Acids* (PUFA) yang memberikan berbagai manfaat terhadap tubuh, di antaranya ~~adalah~~ dapat bertindak sebagai anti-inflammatory, anti pembekuan darah, dapat menurunkan kadar trigiliserida darah, menurunkan tekanan darah, menurunkan resiko diabetes, kanker, dan sebagainya (Ji *et al.*, 2015). Omega-3 juga memiliki peran untuk mencegah gangguan syaraf, masalah kardiovaskular, artritis, dan asma. Selain itu, Omega-3 juga terlibat dalam berbagai fungsi fisiologis vital dan merupakan komponen penting dari membrane sel otak (Zhang *et al.*, 2018). Oleh karena itu, asupan omega-3 yang cukup amat penting bagi janin maupun anak usia dini terkait perkembangan kecerdasan. Tubuh manusia tidak memiliki kemampuan untuk membuat sendiri asam lemak omega-3 sehingga senyawa ini harus diperoleh dari makanan atau nutrisi yang dikonsumsi.

Asam lemak adalah rantai karbon dengan gugus metil di salah satu ujung (disebut omega,  $\omega$ ) dan gugus karboksil di ujung lainnya. Atom karbon di sebelah gugus karboksil disebut sebagai karbon  $\alpha$  dan atom berikutnya disebut  $\beta$ . Omega-3 merupakan asam lemak tak jenuh ganda atau *polyunsaturated fatty acids* (PUFAs) yang memiliki lebih dari satu ikatan rangkap. Ikatan rangkap pada PUFA dipisahkan satu sama lain oleh gugus metilene. Istilah omega dan angka 3 mengacu pada struktur kimia dari asam lemak tersebut. Ikatan rangkap pertama pada asam lemak omega-3 terletak di antara ujung karbon omega ketiga dan keempat

sebagaimana dilaporkan oleh Gammone *et al.*, (2019) serta Rustan dan Drevon (2005).

Asam lemak omega-3 ini merupakan komponen dari lemak pada nutrisi yang dikonsumsi manusia. Terdapat 3 senyawa asam lemak omega-3 yang paling esensial secara klinis, yaitu asam alfa-linolenat atau *alpha-linoleic acid* (ALA), *eicosapentaenoic acid* (EPA) dan *docosahexaenoic acid* (DHA). ALA merupakan rantai yang terdiri atas 18 C dan memiliki 3 ikatan rangkap. Struktur kimia ALA, EPA, dan DHA disajikan pada Gambar 1:



Gambar 5.1. Struktur Kimia Asam Lemak Omega-3 (ALA, EPA, dan DHA)

Asam lemak ALA dapat diperoleh dari tanaman misalnya minyak nabati. ALA memiliki fungsi untuk mencegah rusaknya membrane sel dalam tubuh dan digunakan untuk pra-pembentukan EPA dan DHA. EPA (rantai dengan 20 carbon dan 5 ikatan rangkap) dan DHA (rantai dengan 22 karbon dengan 6 ikatan rangkap) diperlukan untuk mendapatkan kondisi kesehatan yang optimal pada manusia, terutama pada masa pertumbuhan cepat dan perkembangan, sebagai contoh pada masa kehamilan

dan pada tahun pertama kehidupan. EPA dan DHA umumnya diperoleh dari ikan atau minyak ikan (*Bellows et al., 2015*).

Asam lemak omega-3 dapat diperoleh dari berbagai sumber hewani maupun dari tanaman, terutama sayuran berdaun, kacang-kacangan, dan ikan laut dalam (*Amjad Khan et al., 2017*). Indonesia memiliki banyak tanaman lokal sumber omega-3 yang belum banyak dimanfaatkan sebagai sumber utama omega-3. Salah satu contohnya adalah tanaman krokot. Ilustrasi tanaman krokot dalam keadaan basah dan kering disajikan pada Gambar 2 dan 3.



Gambar 5.2. Tumbuhan Krokot Segar yang Baru Dipetik



Gambar 5.3. Daun Krokot yang sedang Dikeringkan

Tanaman krokot (*Portulaca oleracea L.*) merupakan sumber ALA yang baik. Hasil penelitian *Simopoulos et al. (1992)* menunjukkan bahwa 100 gram daun krokot segar mengandung 300-400 mg ALA, 12,2 mg  $\alpha$ -tokoferol, 26,6 asam askorbat, 1,9 mg  $\beta$ -karoten, dan 14,8 glutathione. *Uddin et al. (2014)* melaporkan bahwa tanaman krokot adalah tanaman hijau yang memiliki

kandungan asam lemak omega-3 tertinggi dibandingkan dengan tanaman lain. Jika dibandingkan dengan bayam, krokot memiliki kandungan asam lemak omega-3 sejumlah 5 kali lebih tinggi. Selain itu, krokot juga kaya akan vitamin A, C, B kompleks, dan berbagai jenis mineral. Jika dibandingkan dengan asam lemak omega-3 dari minyak ikan, omega-3 dari krokot memiliki keunggulan yaitu kandungan kolesterol, trigliserida, dan kalori yang rendah.

Karena potensi dan keunggulan tanaman krokot tersebut, perlu dilakukan isolasi asam lemak omega-3 dari daun krokot dengan cara ekstraksi. Ekstraksi dilakukan dengan menggunakan pelarut yang aman untuk produk pangan, yaitu alkohol *foodgrade* 96% dan metode ekstraksi yang dipilih adalah maserasi. Metode maserasi dipilih karena sederhana, efisien, dan dapat digunakan untuk menangani bahan baku simplisia dalam jumlah besar sekaligus dalam sekali proses. Selain itu, maserasi dilakukan pada suhu rendah sehingga ekonomis dari sisi biaya energy dan aman bagi bahan yang sensitif terhadap suhu (Q. W. Zhang *et al.*, 2018).

Asam lemak tak jenuh ganda omega-3 dalam bentuk produk cair memiliki kelemahan, yaitu rentan terhadap degradasi oksidatif. Adanya sifat mudah teroksidasi ini menyebabkan asam lemak omega-3 memiliki stabilitas penyimpanan yang rendah, menurun kandungan nutrisinya, timbul aroma yang tidak sedap atau ketengikan, dan dapat memunculkan toksisitas yang menyebabkan masalah kesehatan kronis jika dikonsumsi secara terus menerus dalam jangka waktu yang lama. Kelemahan ini dapat diatasi dengan teknologi enkapsulasi, yaitu mengubah asam lemak tak jenuh ganda omega-3 ke dalam bentuk koloid, seperti liposom, droplet lipida, atau partikel biopolimer. Material koloid ini selanjutnya dapat diubah ke dalam bentuk bubuk dengan cara *drying* untuk meningkatkan ketahanannya terhadap oksidasi sekaligus untuk memudahkan dalam penanganan, penyimpanan, dan penggunaannya. Enkapsulasi asam lemak omega-3 juga bermanfaat untuk meningkatkan stabilitas kimia, kemampuan dispersi pada air, dan bioavailabilitas asam lemak omega-3 (Venugopalan *et al.*, 2021).

Pada kajian ini, dilakukan ekstraksi asam lemak omega-3 dari daun krokot dengan metode maserasi. Pelarut yang digunakan adalah alkohol *food grade* 96%. Dilakukan pula enkapsulasi omega-3 menggunakan metode *plate drying* menggunakan penyalut maltodekstrin. Enkapsulasi ini bertujuan supaya bahan aktif dan nutrisi yang ada dalam minyak omega-3 hasil ekstraksi dari daun krokot dapat dipertahankan karena stabilitas penyimpanan menjadi lebih baik karena terlindungi oleh kapsul gelatin. Secara khusus, eksperimen dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui perbandingan antara bahan (simplisia daun krokot) dengan pelarut serta lama waktu maserasi yang menghasilkan rendemen ekstrak terbanyak pada ekstraksi asam lemak omega-3 dengan pelarut alkohol *food grade* 96%, menentukan komposisi asam lemak omega-3 pada ekstrak daun krokot, mengetahui kuantitas kandungan omega-3 pada ekstrak dari simplisia daun krokot, dan mengetahui rasio bahan inti dan penyalut yang lebih baik pada enkapsulasi ekstrak asam lemak omega-3 daun krokot dengan metode *plate drying*. Kontribusi yang diharapkan dari penelitian ini adalah menawarkan teknologi sederhana pengolahan daun krokot sebagai sumber asam lemak omega-3, memperkaya khasanah ilmu pengetahuan terkait metode ekstraksi asam lemak omega-3 dari tanaman krokot dengan pelarut alkohol *food grade* 96%, menyajikan teknik enkapsulasi sederhana menggunakan metode *plate drying*.

## **METODE**

### **1. Alat dan Bahan**

Alat yang digunakan adalah sebagai berikut: timbangan digital, peralatan gelas, termometer, Gas Chromatography-Mass Spectrophotometry Simadzu (GC-MS) QP 5000, dan *rotary evaporator*. Bahan-bahan yang digunakan adalah: tanaman krokot yang dipetik dari lingkungan setempat, pelarut alkohol *food grade* 96%, maltodekstrin, kapsul gelatin.

### **2. Variabel**

*Variabel 1: Volume Pelarut*

- a. Rasio simplisia dan pelarut = 100 gram berat simplisia : 1 L liter pelarut (1:10 g/mL)
- b. Rasio simplisia dan pelarut = 100 gram berat simplisia : 1,6 liter pelarut (1:16 g/ml)
- c. Rasio simplisia dan pelarut = 100 gram berat simplisia : 2 liter pelarut (1:20 g/ml)

*Variabel 2: Waktu ekstraksi pelarut*

- a. Proses ekstraksi maserasi dilakukan selama 20 dan 30 hari.

### 3. *Prosedur Penelitian*

#### *Preparasi Simplisia Kering*

Tanaman krokot diambil daunnya, dicuci dengan air bersih untuk menghilangkan kotoran yang menempel, selanjutnya dikeringkan dengan cara dijemur di bawah sinar matahari hingga kering. Daun krokot yang telah dikeringkan selanjutnya disimpan pada suhu ruang dengan cara dihamparkan dan siap menjalani proses ekstraksi.

#### *Maserasi Daun Tanaman Krokot*

Simplisia daun krokot kering diambil dan ditimbang sebanyak 100 g/sampel. Penimbangan dilakukan dengan menggunakan timbangan digital agar lebih akurat. Sampel untuk variabel 1 dengan berat 100 g per sampel dimasukkan ke dalam tangki maserasi. Selanjutnya, ditambahkan pelarut dengan berbagai volume (1; 1,6; 2 L). Tangki maserasi ditutup rapat, lalu diletakkan pada lokasi yang tidak terkena paparan langsung sinar matahari. Selanjutnya, maserasi dilakukan selama 20 hari. Percobaan yang sama dilakukan untuk berbagai rasio berat simplisia dan volume pelarut tersebut dengan waktu maserasi 30 hari. Hasil maserasi selanjutnya disaring sehingga dapat dipisahkan antara filtrat dan pelarut dengan ampasnya. Cairan filtrat yang telah dipisahkan dari ampasnya selanjutnya dipekatkan dengan menggunakan *rotary evaporator* untuk menguapkan kandungan airnya dan mendapatkan ekstrak dengan konsentrasi yang lebih tinggi.

### *Perhitungan Rendemen dan Analisis Asam Lemak Omega-3*

Rendemen berupa massa filtrat ekstrak dari daun krokot untuk setiap sampel dapat dihitung dengan Persamaan (1) :

$$\text{Massa Filtrat (g)} = \text{Berat (vial+ekstrak), (g)} - \text{berat vial (g)} \quad (1)$$

Analisis komposisi asam lemak minyak omega-3 dilakukan dengan *Gas Chromatography-Mas Spectrocopy* (GC-MS) Shimadzu QP 5000. Sampel yang diinjeksikan untuk analisis sebanyak 1  $\mu\text{L}$ . Kolom yang digunakan berupa kolom kaca yang memiliki panjang 25 m, diameter 0,25 mm, dan tebal 0,25  $\mu\text{m}$ . Fasa diam berupa CP-Sil 5 CB. Suhu operasi diset pada rentang 50°C–250°C, dan kenaikan diatur 25°C/ menit menuju 200°C, 30°C/menit menuju 230°C, dan 18 menit untuk *split rasio*. Gas pembawa yang digunakan adalah gas helium bertekanan 12 kPa. Hasil analisis GC-MS berupa komposisi asam lemak dan persentase relatifnya selanjutnya disajikan pada tabel pengamatan. Penentuan kandungan asam lemak omega-3 secara kuantitatif dilakukan dengan Persamaan (2)

$$\text{kon. } \omega - 3 = \frac{[C \times Y]}{W_{\text{simplisia}}} \quad (2)$$

Di mana: kon. $\omega$ -3 adalah kandungan ekstrak omega-3 (g/ 100g), C adalah presentase asam lemak omega-3 yang berdasarkan hasil analisis GC-MS (%), Y adalah berat suspensi filtrat dari ekstrak daun krokot setelah dipekatkan dengan cara evaporasi menggunakan *rotary evaporator* (g), dan  $W_{\text{simplisia}}$  adalah berat dari simplisia daun krokot yang telah dikeringkan (g).

### *Enkapsulasi Omega - 3 dari Ekstrak Daun Krokot*

Pada tahap ini dilakukan enkapsulasi omega-3 hasil ekstraksi daun krokot dengan metode *plate drying* menggunakan perekat atau penyalut maltodekstrin untuk mengubah cairan pekat ekstrak menjadi bubuk. Perbandingan antara bahan inti filtrat omega-3 dengan penyalut adalah 1:0,5 dan 1:1. Selanjutnya, bubuk yang dihasilkan disimpan di dalam kapsul gelatin.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### 1. Pengaruh Rasio Berat Simplisia dan Volume Pelarut Alkohol Foodgrade serta Waktu Ekstraksi terhadap Rendemen Ekstrak Omega-3

Isolasi asam lemak omega-3 dari daun krokot telah dilakukan dengan metode maserasi. Terdapat banyak teknologi baru untuk ekstraksi, seperti ekstraksi berbantuan gelombang mikro, berbantuan gelombang ultrasonik, teknologi superkritis yang menggunakan suhu dan tekanan tinggi di atas titik kritis, dan sebagainya. Teknologi tersebut dapat meningkatkan efisiensi ekstraksi, namun memiliki beberapa kelemahan untuk diterapkan pada ekstraksi omega-3, di antaranya adalah: biaya operasi yang mahal, pengoperasian pada suhu tinggi berpotensi menyebabkan oksidasi atau merusak senyawa yang sensitive terhadap suhu, proses yang kompleks dan tidak mudah dalam operasi maupun perawatan alat, atau kapasitas proses yang terbatas. Metode ekstraksi tradisional seperti maserasi, maserasi berpengaduk, dan soxhletasi masih paling luas penggunaannya di dunia karena mudah dioperasikan, murah, sederhana, dan dapat digunakan untuk kapasitas produksi yang besar (Cacique *et al.*, 2020). Oleh karena itu, ekstraksi dengan metode maserasi dipilih untuk diaplikasikan pada ekstraksi omega-3 pada tanaman krokot. Ekstraksi maserasi dapat dilakukan pada suhu yang rendah sehingga hemat biaya energi dan aman terhadap ekstrak omega-3 yang dihasilkan.

Proses maserasi daun krokot untuk mengisolasi senyawa omega-3 ini dijalankan dengan pelarut alkohol *foodgrade* 96%. Pelarut ini lebih murah jika dibandingkan dengan heksana. Adapun pelarut lain yang juga terkenal efektif untuk mengekstraksi omega-3 seperti kloroform dan metanol, memiliki resiko jika digunakan pada produk pangan karena bersifat toksik (Aygün & Topuz, 2021). Isolasi senyawa yang akan dimanfaatkan sebagai bahan pangan, obat, atau suplemen harus memperhatikan keamanan pelarut yang digunakan pada proses ekstraksi.

Ekstrak asam lemak omega-3 dari daun krokot dari hasil maserasi ditunjukkan pada Gambar 4. Selanjutnya, ekstrak

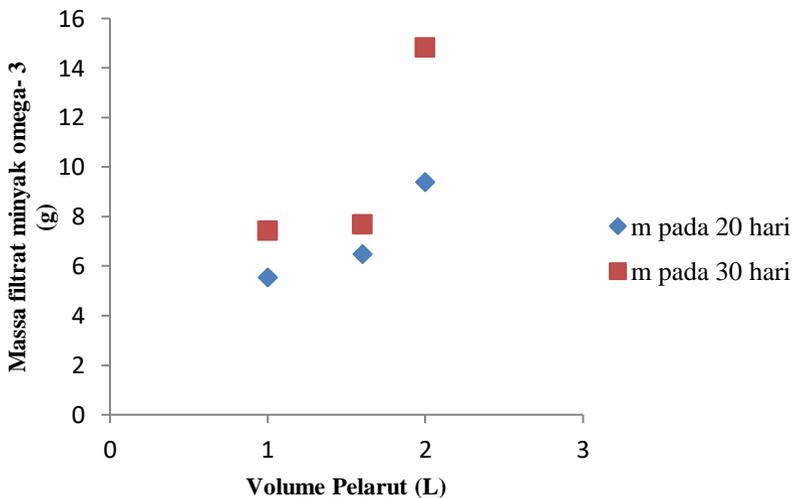
dipekatkan konsentrasinya dengan menggunakan *rotary evaporator* hingga diperoleh cairan pekat sebagaimana disajikan pada Gambar 4. Adapun massa filtrat yang dihasilkan setelah pemekatan disajikan pada Gambar 5. Hasil yang disajikan pada Gambar 6 menunjukkan bahwa maserasi yang dijalankan selama 30 hari dengan volume pelarut sebanyak 2 L menghasilkan ekstrak omega-3 yang paling banyak, yaitu dengan massa filtrat sebesar 14,82 g. Adapun maserasi yang dijalankan selama 20 hari dengan pelarut sebanyak 1 L memperlihatkan rendemen ekstrak dengan jumlah yang paling sedikit yaitu 5,532 g.



Gambar 5.4. Sample Ekstrak Asam Lemak Omega-3 dari Daun Krokot Sebelum Dipekatkan



Gambar 5.5. Filtrat dari Hasil Ekstraksi Daun Krokot dengan Alkohol *Foodgrade* 96% Sesudah Dipekatkan



Gambar 5.6. Massa Filtrat dari Ekstrak Daun Krokot

Terlihat pula pada Gambar 6 bahwa penambahan volume pelarut atau rasio pelarut terhadap simplisia memberikan

pengaruh signifikan untuk meningkatkan massa ekstrak yang diperoleh. Jika volume pelarut dinaikkan menjadi 2 L dengan waktu maserasi yang tetap (20 hari), maka diperoleh massa filtrate sebesar 9,389 g, atau terjadi kenaikan sebesar 64,24%. Adapun peningkatan volume pelarut dari 1 L ke 2 L untuk waktu maserasi 30 hari dapat meningkatkan massa filtrate dari 7,42 g menjadi 14,82%, atau meningkat sebesar 99,73%. Akan tetapi, terlihat pada grafik bahwa penambahan volume pelarut hingga 1,6 L tidak cukup signifikan untuk meningkatkan perolehan massa filtrat. Kecenderungan ini sejalan dengan hasil penelitian yang dilaporkan oleh Aygün dan Topuz (2021).

Waktu maserasi juga berpengaruh terhadap rendemen filtrat dari ekstrak daun krokot yang diperoleh. Massa filtrat yang diperoleh pada maserasi dengan volume pelarut 1 L dan waktu maserasi 20 hari adalah sebesar 5,532 g. Jika waktu maserasi diperpanjang menjadi 30 hari dengan volume pelarut yang tetap (1 L), maka diperoleh massa filtrat sebesar 7,42 g, atau terjadi kenaikan sebesar 34,13%. Fenomena ini terjadi karena semakin lama proses maserasi dilakukan, maka semakin lama pula waktu kontak antara simplisia dengan pelarut sehingga semakin banyak senyawa omega-3 yang terambil. Akan tetapi, waktu maserasi tidak disarankan untuk diperpanjang lebih lama lagi karena waktu maserasi yang terlalu lama dapat menyebabkan terjadinya ketidakstabilan dan degradasi dari ekstrak yang akan diambil karena pengaruh lingkungan (Monton & Luprasong, 2019).

Massa filtrate yang dihasilkan (14,82 g) ternyata lebih rendah dari pada hasil penelitian terdahulu (Abdullah & Kusumaningtyas, 2020), yaitu maserasi daun krokot dengan pelarut alkohol 48% sebanyak 1 L selama 20 hari dengan massa filtrat yang dihasilkan sebanyak 19,894 gram. Hal ini dipengaruhi oleh sifat kepolaran dari pelarut. Aygün & Topuz (2021) menyatakan bahwa polaritas pelarut mempengaruhi rendemen ekstrak secara signifikan. Ekstraksi omega-3 dari algal dengan menggunakan pelarut metanol menghasilkan rendemen yang lebih tinggi dari pada ekstraksi dengan etanol. Hal ini menunjukkan bahwa pelarut yang lebih polar akan menghasilkan rendemen

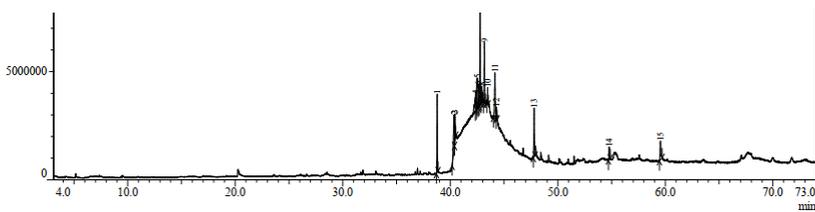
omega-3 yang lebih tinggi. Pada proses isolasi omega-3 dari daun krokot, pelarut alkohol 48% (campuran alkohol dengan aquades) memiliki kepolaran yang lebih tinggi dari pada alkohol 96% karena adanya pengaruh kepolaran dari air.

## 2. *Komposisi Asam Lemak Omega-3 pada Ekstrak Daun Krokot*

Filtrat hasil ekstraksi daun krokot dianalisis dengan GC-MS untuk mengetahui komposisi dan kadar asam lemak omega-3 yang dapat diekstrak. Sampel yang dianalisis adalah sampel dengan massa filtrat tertinggi yaitu hasil maserasi daun krokot selama 30 hari dengan pelarut 2 L yang menghasilkan filtrat sebanyak 14,82 g. Komposisi asam lemak ekstrak daun krokot disajikan pada Tabel 1 dan kromatogram GC-MS pada Gambar 7.

Tabel 5.1. Komposisi Asam Lemak dari Filtrat Hasil Ekstraksi Daun Krokot Berdasarkan Pengujian GC-MS

Nama Asam Lemak	Tipe Asam Lemak	Persen Relatif (%)
<i>Hexadecanoic acid</i>	<i>Saturated</i>	14,79
<i>9-Octadecenoic acid</i>	<i>Unsaturated (w-9)</i>	40,68
<i>Octadecenoic acid</i>	<i>Unsaturated (w-9)</i>	01,90
<i>2-hexadecen-1-ol</i>	<i>Saturated</i>	08,61
<i>9,12,15-Octadecatrienoic acid (<math>\alpha</math>-linolenat)</i>	<i>Unsaturated (w-3)</i>	03,89
<i>1-Eicosanol</i>	<i>Unsaturated (w-3)</i>	06,95
<i>Methyl 9-Dideutero-Octadecanoate</i>	<i>Unsaturated (w-9)</i>	02,80
<i>Ethyl 9-Octadecanoate</i>	<i>Unsaturated (w-9)</i>	01,70
<i>Hexadecanamide</i>	<i>Saturated</i>	10,30
<i>9-Octadecenamide</i>	<i>Unsaturated (w-9)</i>	08,37
Total		100,00



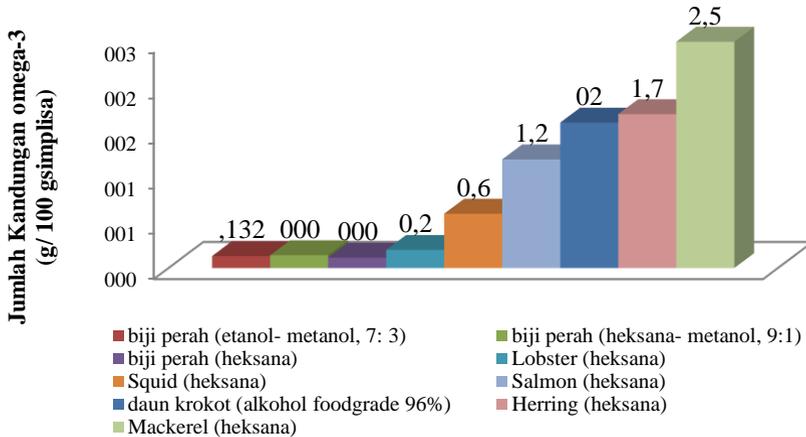
Gambar 5.7. Kromatogram GC-MS pada Analisis Filtrat Hasil Ekstraksi Simplisia Daun Krokot

Berdasarkan hasil analisis GC-MS, teridentifikasi 2 senyawa komponen asam lemak omega-3 pada filtrat dari ekstrak, yaitu ALA dan EPA. Terlihat pada Tabel 1, senyawa ALA atau *Octadecatrienoic acid* memiliki persentase kandungan 3,89%, sedangkan EPA atau *1-Eicosanol (Arachidic acid)* memiliki persentase kandungan 6,95%, sehingga jumlah total kandungan omega-3 dari filtrat hasil ekstraksi daun krokot sebesar 10,84%. Adapun konsentrasi omega-3 pada simplisia daun krokot dalam satuan berat (g omega-3/ 100 g simplisia daun krokot) dapat dihitung dengan menggunakan Persamaan (2). Berdasarkan hasil perhitungan, kandungan asam lemak omega-3 pada 100 gram simplisia kering daun krokot sejumlah 1,6 g/100 g simplisia. Simplisia daun krokot kering dihasilkan dari 1,3 kg daun krokot segar. Oleh karena itu, kandungan omega-3 pada daun krokot segar sebesar 0,12%.

Kandungan ALA pada simplisia daun krokot yang dihasilkan pada penelitian ini sebesar 3,89% atau jika dihitung dengan Persamaan (2) diperoleh kandungan ALA sebesar 576,5 mg/ 100 g simplisia. Kandungan ini lebih tinggi dari pada hasil ekstraksi daun krokot yang dihasilkan oleh (Simopoulos *et al.*, 1992) dan (Uddin *et al.*, 2014).

Kandungan omega-3 pada simplisia daun krokot sebesar 1,6 g/ 100 g simplisia dapat dikatakan tinggi dibandingkan dengan kandungan omega-3 pada simplisia bahan alam lain. Gambar 8 menunjukkan perbandingan kandungan omega-3 pada simplisia daun krokot terhadap bahan lain yang diekstraksi dengan berbagai jenis pelarut. Kandungan omega-3 simplisia daun krokot hanya kalah dengan kandungan omega-3 pada simplisia ikan herring yang

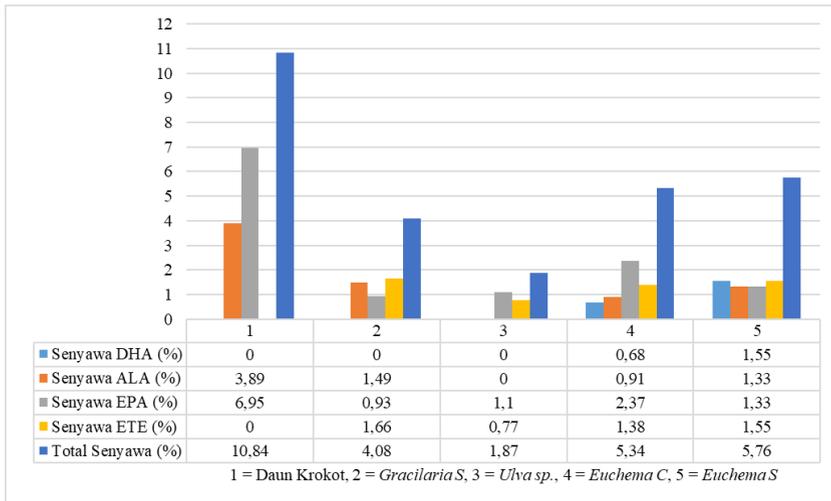
diekstraksi dengan pelarut heksana (1,7 mg/ 100 g simplisia) dan simplisia ikan makarel yang diekstraksi dengan pelarut heksana (2,5 mg/100 g simplisia). Tanaman krokot memiliki prospek yang besar untuk dimanfaatkan sebagai sumber pangan lokal yang kaya omega-3 sehingga memiliki prospek ekonomi yang baik dalam industri pangan, suplemen, dan farmasi.



### Simplisia dan Pelarut

Gambar 5.8. Kandungan Omega-3 Hasil Ekstraksi dari Beragam Jenis Simplisia dengan Berbagai Jenis Pelarut

Kandungan senyawa ALA dan total omega-3 pada simplisia daun krokot jika dibandingkan dengan rumput laut juga lebih unggul, sebagaimana disajikan pada Gambar 9.



Gambar 5.9. Perbandingan Kandungan Omega-3 pada Simplisia Daun Krokot dan Simplisia Beragam Spesies Rumput Laut

### 3. Pengaruh Enkapsulasi Menggunakan Metode Plate Drying

Enkapsulasi didefinisikan sebagai teknologi penyalutan material inti yang berupa padatan, cairan atau gas pada matriks atau kapsul kecil yang dapat mengeluarkan isi material intinya dengan kecepatan terkontrol dan pada jangka waktu yang lebih lama (Champagne & Fustier, 2007). Teknologi ini sangat penting bagi sektor farmasi (obat, suplemen, vaksin) maupun makanan untuk mencegah pelepasan bahan bioaktif, menjaga stabilitas senyawa bioaktif selama pemrosesan maupun penyimpanan, untuk mencegah interaksi yang tidak diinginkan dengan lingkungan. Corrêa-Filho *et al.* (2019) juga menyatakan bahwa enkapsulasi bioaktif dari bahan alam dapat melindungi bahan yang kurang stabil terhadap pengaruh lingkungan, rentan terhadap oksidasi, mudah terdegradasi karena paparan cahaya, dan rentan terhadap panas, serta perubahan pH dan kadar air. Dengan enkapsulasi, maka penanganan ekstrak dari bahan alam lebih mudah sekaligus dapat meningkatkan bioavailabilitasnya.

Pada proses enkapsulasi, bahan yang akan dienkapsulasi disebut sebagai *core* atau inti, sedangkan bahan yang digunakan untuk enkapsulasi disebut *wall* atau dinding atau penyalut. Inti

disebut juga sebagai bahan aktif, sedangkan penyalut dikenal juga dengan istilah matriks, material pelapis, atau cangkang. Mikrokapsul umumnya berukuran 3 – 800 mikron dan mengandung 10 – 90 % inti. Penyalut dirancang untuk mencegah difusi bahan aktif keluar dari kapsul, atau bahan dari luar masuk ke dalam kapsul, mencegah kerusakan bahan aktif (Anwar, 2011).

Proses enkapsulasi dapat dilakukan dengan berbagai jenis metode, misalnya *spray drying*, *freeze drying*, *coacervation*, dan sebagainya. Masing-masing metode memiliki keunggulan dan kekurangan masing-masing. Diperlukan metode yang tepat agar sesuai dengan karakteristik bahan dan kondisi yang tersedia. Proses enkapsulasi pada eksperimen ini dilakukan dengan metode yang sederhana dan murah, yaitu menggunakan *plate drying*.

Proses enkapsulasi memerlukan adanya bahan penyalut. Mikrokapsul yang diproduksi untuk produk makanan harus dibuat dengan bahan penyalut yang tergolong *food-grade* dan polimer yang *edible*, sebagai contoh maltodekstrin, inulin, gum arab, atau pati. Pemilihan penyalut perlu dilakukan dengan tepat karena bahan penyalut memiliki struktur kimia dan sifat fisikokimia yang berbeda yang mempengaruhi efisiensi proses enkapsulasi. Bahan penyalut yang digunakan pada kajian ini adalah maltodekstrin. Maltodekstrin dihasilkan dari hidrolisis pati dengan nilai ekuivalen dekstrosa (DE) kurang dari 20. Derajat konversi hidrolitik pati, yang dinyatakan sebagai nilai ekuivalen dekstrosa (DE), adalah kriteria untuk klasifikasi dan karakterisasi hidrolisat. Maltodekstrin digunakan secara luas pada proses enkapsulasi senyawa bioaktif karena kinerjanya yang memuaskan, biaya relatif rendah, dan rasa dan aroma yang netral. Bahan ini memiliki karakteristik kelarutan dalam air yang tinggi, viskositas rendah pada konsentrasi tinggi, memiliki kemampuan dalam pembentukan film, dan memberikan perlindungan yang baik pada bahan inti terhadap oksidasi (Corrêa-Filho *et al.*, 2019).

Proses enkapsulasi dengan *plate drying* mengubah bentuk bahan inti senyawa omega-3 dari ekstrak daun krokot yang mula-mula berbentuk cairan pekat menjadi bentuk partikel atau agregat. Agregat yang telah diperoleh ini kemudian dimasukkan ke dalam

kapsul gelatin untuk memberikan perlindungan ganda pada agregat bahan aktif omega-3 terhadap pengaruh negatif lingkungan luar. Bahan inti berupa ekstrak omega-3 daun krokot mengalami pengkristalan sebagai hasil dari proses enkapsulasi menggunakan penyalut maltodekstrin dengan *plate-drying*. Kristal yang dihasilkan dimasukkan ke dalam kapsul gelatin. Gambar 10 menunjukkan hasil enkapsulasi dengan rasio bahan inti terhadap penyalut sebesar 1: 0,5, dan Gambar 11 menggunakan rasio 1:1. Rasio 1:0,5 menunjukkan hasil kristal yang kurang optimal karena perbandingan material penyalut terhadap material inti yang belum sesuai. Adapun rasio 1:1 memperlihatkan hasil kristal yang lebih baik secara pengamatan visual karena menggunakan penyalut dan rasio bahan inti (ekstrak) yang cukup.



Gambar 5.10. Enkapsulasi dengan Menggunakan Maltrodekstrin sebagai Bahan Penyalut (*Wall*) untuk Rasio Material Inti : Penyalut (1: 0,5)



Gambar 5.11. Enkapsulasi Menggunakan Maltodekstrin sebagai Material Penyalut (*Wall*) untuk Rasio Bahan Inti : Penyalut (1:1)

Berdasarkan pengamatan visual, maka dapat disimpulkan bahwa enkapsulasi asam lemak omega-3 dari ekstrak daun krokot dengan metode *plate drying* dan penyalut maltodekstrin optimal dilakukan dengan rasio bahan inti dan penyalut sebesar 1:1. Pada penelitian ini, kristal omega-3 dengan penyalut maltodekstrin yang telah terbentuk dimasukkan ke dalam kapsul gelatin untuk memberikan perlindungan ganda terhadap omega-3 daun krokot. Gelatin gum arab merupakan salah satu bahan yang sering digunakan sebagai pelindung produk pangan secara luas (Corrêa-Filho *et al.*, 2019).

## SIMPULAN

Berdasarkan eksperimen yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa maserasi yang dijalankan selama 30 hari dengan volume pelarut sebanyak 2 L menghasilkan ekstrak omega-3 yang paling banyak, yaitu massa filtrat sebesar 14,82 g. Penambahan volume pelarut dari 1 L menjadi 2 L dapat meningkatkan hasil massa filtrat yang lebih signifikan dari pada penambahan waktu maserasi dari 20 hari menjadi 30 hari. Hasil analisis GC-MS berhasil mengidentifikasi adanya 2 senyawa komponen asam lemak omega-3 pada filtrat dari ekstrak daun

krokot, yaitu ALA dan EPA. Diperoleh kandungan senyawa ALA sebesar 3,89% dan EPA sebesar 6,95%, sehingga total kandungan asam lemak omega-3 dari ekstrak daun krokot sebesar 10,84%. Kandungan omega-3 tersebut setara dengan 1,6 g/100 g simplisia daun krokot kering atau 0,12% dari daun krokot segar. Proses enkapsulasi dengan metode *plate drying* menggunakan penyalut maltodekstrin dapat melindungi senyawa omega-3. Rasio bahan inti dengan penyalut maltodekstrin sebesar 1:1 memberikan hasil kristal yang lebih baik.

### Daftar Pustaka

- Abdullah, M.S., & Kusumaningtyas, R.D., 2020. The Extraction of Purslane (*Portulaca oleracea* L.) using Alcohol Solvents 48 % and Its Utilization as a Source of Encapsulated Omega-3 Oil. *AIP Conference Proceedings*, 2197.
- Amjad-Khan, W., Chun-Mei, H., Khan, N., Iqbal, A., Lyu, S.W., & Shah, F., 2017. Bioengineered Plants Can Be a Useful Source of Omega-3 Fatty Acids. *BioMed Research International*, 2017, 7348919.
- Anwar, H.S., 2011. Microencapsulation of omega-3 fatty acids: What it is, how it's made, and challenges in food technology. *Proceeding of The Annual International Conference Syiah Kuala Univeristy*.
- Aygün, T., & Topuz, O.K., 2021. Optimization of Extraction Parameters and Effect of Different Solvent Systems on The Omega-3 Fatty Acids Content of Algal Oil (*Nannochloropsis* sp.). *Eurasian Journal of Food Science and Technology*, 3(2), 174–189.
- Bellows, L., Clifford, J., Niebaum, K., & Bunning, M., 2015. Omega-3 Fatty Acids. *Food and Nutrition Series/Health*, 9.
- Cacique, A.P., Barbosa, É.S., de Pinho, G.P., & Silvério, F.O., 2020. Maceration Extraction Conditions for Determining the Phenolic Compounds and the Antioxidant Activity of *Catharanthus roseus* (L.) g. don. *Ciencia e Agrotecnologia*, 44, 1–12.
- Champagne, C.P., & Fustier, P., 2007. Microencapsulation for the Improved Delivery of Bioactive Compounds into Foods. *Current Opinion in Biotechnology*, 18(2), pp.184–190.
- Corrêa-Filho, L.C., Moldão-Martins, M., & Alves, V.D., 2019.

- Advances in the Application of Microcapsules as Carriers of Functional Compounds for Food Products. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(3).
- Gammone, M.A., Riccioni, G., Parrinello, G., & D'orazio, N., 2019. Omega-3 polyunsaturated Fatty Acids: Benefits and Endpoints in Sport. *Nutrients*, 11(1), pp.1–16.
- Ji, X.-J., Ren, L.-J., & Huang, H., 2015. Omega-3 Biotechnology: a Green and Sustainable Process for Omega-3 Fatty Acids Production. *Nutrients*, 3(4), pp.1301–1315.
- Monton, C., & Luprasong, C., 2019. Effect of Temperature and Duration Time of Maceration on Nitrate Content of *Vernonia cinerea* (L.) less.: Circumscribed Central Composite Design and Method Validation. *International Journal of Food Science*, 2019.
- Rustan, A.C., & Drevon, C.A., 2005. Fatty Acids: Structures and Properties. *ELS*, pp.1–7.
- Simopoulos, A.P., Norman, H.A., Gillaspay, J.E., & Duke, J.A., 1992. Common Purslane: A Source of Omega-3 Fatty Acids and Antioxidants. *Journal of the American College of Nutrition*, 11(4), pp.374–382.
- Uddin, M.K., Juraimi, A.S., Hossain, M.S., Nahar, M.A.U., Ali, M.E., & Rahman, M.M., 2014. Purslane weed (*Portulaca oleracea*): A Prospective Plant Source of Nutrition, Omega-3 Fatty Acid, and Antioxidant Attributes. *The Scientific World Journal*, 2014.
- Venugopalan, V.K., Gopakumar, L.R., Kumaran, A.K., Chatterjee, N.S., Soman, V., Peeralil, S., Mathew, S., McClements, D.J., & Nagarajarao, R.C., 2021. Encapsulation and Protection of Omega-3-rich Fish Oils Using Food-grade Delivery Systems. *Foods*, 10(7), pp.1–20.
- Zhang, Q.W., Lin, L.G., & Ye, W.C., 2018. Techniques for Extraction and Isolation of Natural Products: A Comprehensive Review. *Chinese Medicine (United Kingdom)*, 13(1), pp.1–26.
- Zhang, Y., Ward, V., Dennis, D., Plechkova, N.V., Armenta, R., & Rehmann, L., 2018. Efficient Extraction of a Docosaheptaenoic Acid (DHA)-rich Lipid Fraction from *Thraustochytrium* sp. Using Ionic Liquids. *Materials*, 11(10), pp.1–11.

## **BAB VI. KEKAYAAN JENIS TANAMAN BERPOTENSI ATSIRI DI DESA NGESREPBALONG, KABUPATEN KENDAL**

**Nur Rahayu Utami<sup>1</sup>, Margareta Rahayuningsih<sup>2</sup>, Dante Alighiri<sup>3</sup> Satya Budi Nugraha<sup>4</sup>, Setyo Yuwono<sup>5</sup>, MS Arifin<sup>6</sup>**

<sup>1,2</sup>Program Studi Biologi, Universitas Negeri Semarang

<sup>3</sup>Program Studi Kimia FMIPA, Universitas Negeri Semarang

<sup>4</sup>Program Studi Geografi FIS, Universitas Negeri Semarang

<sup>5</sup>BAUK, Universitas Negeri Semarang

<sup>6</sup>Alumni Biologi FMIPA UNNES-Yayasan Akar Banir Semarang

utm.togade@mail.unnes.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.15294/ik.v1i1.65>

### **Abstrak**

Tanaman atsiri adalah salah satu keanekaragaman hayati yang saat ini mengalami peningkatan permintaan pasar seiring merebaknya wabah pandemi Covid 19. Desa Ngesrepbalong memiliki potensi keanekaragaman jenis tumbuhan yang banyak dimanfaatkan masyarakat. Penelitian atau kajian tentang tanaman atsiri yang umum di pasaran telah banyak dilakukan, namun terbatas untuk jenis-jenis tumbuhan liar. Data sebaran jenis tanaman atsiri di Desa Ngesrepbalong belum pernah dikaji secara ilmiah. Oleh karena itu, analisis kekayaan jenis tanaman berpotensi atsiri di Desa Ngesrepbalong perlu dilakukan. Kegiatan eksplorasi tanaman berpotensi atsiri di Desa Ngesrepbalong dilakukan dengan menggunakan data primer dan data sekunder. Data primer didapatkan dengan melakukan eksplorasi di lapangan dan purposif sampling, sementara data sekunder didapatkan melalui wawancara masyarakat di Desa Ngesrepbalong. Tumbuhan yang ditemukan kemudian didokumentasi, dicatat, dilabel, diidentifikasi, dan diambil titik koordinatnya. Hasil analisis kekayaan jenis tanaman berpotensi atsiri menunjukkan total tercatat sebanyak 41 jenis teridentifikasi (304 individu) yang termasuk dalam 24 famili dan 17 ordo) di Desa Ngesrepbalong.

Kata Kunci: Tanaman Atsiri, Desa Ngesrepbalong, Kekayaan Jenis

## PENDAHULUAN

Desa Ngesrepbalong secara administratif merupakan salah satu desa di Kecamatan Limbangan, Kabupaten Kendal Jawa Tengah. Desa Ngesrepbalong, berbatasan langsung dengan hutan alami di Gunung Ungaran dan memiliki bentang alam yang unik sehingga keanekaragaman hayatinya cukup beragam. Penelitian sebelumnya menunjukkan Gunung Ungaran masih memiliki keanekaragaman hayati mulai tingkat genetik, jenis, dan ekosistem (Rahayuningsih *et al*, 2017; 2020). Di tingkat genetik dan jenis dapat dijumpai berbagai macam jenis baik kelompok tumbuhan dan hewan. Sebagian besar yang dimanfaatkan masyarakat adalah kelompok tumbuhan.

Menurut Hidayat *et al*. (2018) terdapat 7 jenis tanaman langka di kawasan Resort Limbangan Gunung Ungaran dan *family Fabaceae* merupakan famili yang banyak dimanfaatkan sebagai tanaman obat-obatan oleh masyarakat sekitar. Sementara Utami *et al*. (2019) menyebutkan terdapat 36 jenis tanaman yang dimanfaatkan oleh masyarakat di 6 (enam) desa sekitar Gunung Ungaran sebagai tanaman obat. Jenis terbanyak yang dimanfaatkan masyarakat adalah dari Famili Zingiberaceae. Saat ini salah satu keanekaragaman hayati yang saat ini menjadi komoditas industri dan mengalami permintaan pasar meningkat seiring merebaknya wabah pandemi covid 19 adalah minyak atsiri (Essential Oil). Minyak atsiri bersumber dari setiap bagian tanaman yaitu bagian daun, bunga, buah, biji, batang, kulit dan akar atau rhizoma, yang mengeluarkan aroma khas.

Menurut Saadah (2019) Tumbuhan yang menghasilkan atsiri adalah tumbuhan aromatik atau tumbuhan yang menghasilkan bau wangi-wangian atau aroma. Tanaman penghasil minyak atsiri diperkirakan berjumlah 150 – 200 jenis, termasuk diantaranya adalah dari famili Pinaceae, Labiateae, Compositae, Lauraceae, Myrtaceae, dan Umbelliferaceae (Rahmi 2018). Pada masa pandemi Covid 19, minyak atsiri kembali menjadi meningkat eksistensi dan fungsinya. Melalui temuan-temuan peneliti – farmakologi- yang menyebar cepat di beragam media. atas khasiat atsiri dalam meredam Covid-19. Diperkuat testimoni beberapa

para pasien Covid-19 di berbagai media masa yang telah dinyatakan sembuh pasca sengaja ataupun tidak sengaja memaparkan khasiat minyak atsiri.

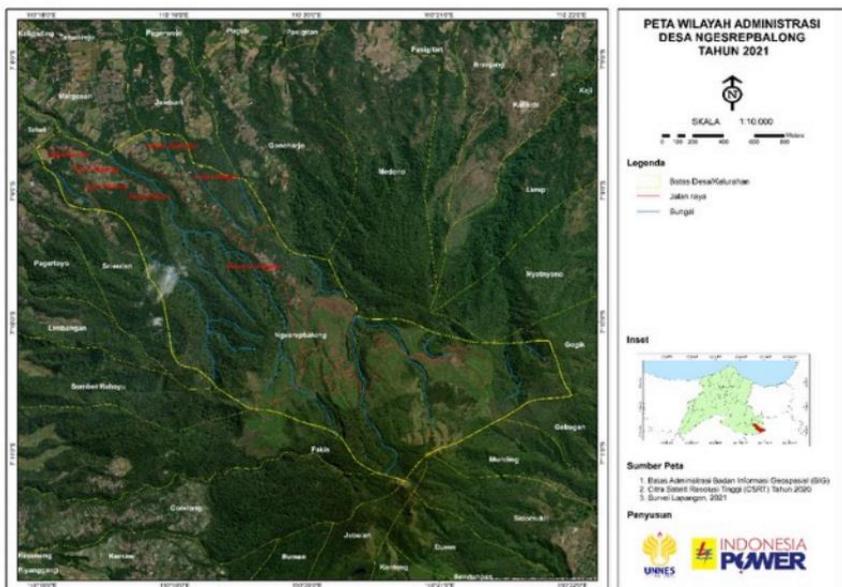
Pencanangan era *new normal*, hidup berdampingan dengan covid 19 yang sudah diterapkan menjadi hal yang penting bagi masyarakat di Indonesia. Kesadaran masyarakat Indonesia terhadap arti penting menjaga kesehatan dan lingkungan semakin meningkat. Salah satu dampaknya adalah penggunaan minyak atsiri menjadi salah satu solusi atau kebutuhan hidup yang mutlak untuk menjaga imunitas tubuh. Keanekaragaman jenis tanaman di Desa Ngesrepbalong berdasarkan hasil penelitian sebelumnya belum pernah ada yang menghasilkan informasi atau publikasi jenis-jenis yang termasuk dalam tanaman yang mengandung minyak atsiri. Informasi etnobotani jenis tanaman yang mengandung atsiri sekaligus berpotensi sebagai antioksidan sangat diperlukan di masa pandemi saat ini. Dari latar belakang di atas maka perlu dilakukan kajian awal kekayaan jenis tanaman berpotensi atsiri di Desa Ngesrepbalong. Hal ini karena Desa Ngesrepbalong memiliki potensi keanekaragaman jenis tumbuhan yang banyak dimanfaatkan masyarakat. Disamping itu, penelitian atau kajian tentang tanaman atsiri yang umum di pasaran telah banyak dilakukan, namun terbatas untuk jenis-jenis tumbuhan liar. Hal ini perlu ditindaklanjuti sehingga dapat menambah informasi ilmiah jenis-jenis tumbuhan baru khususnya jenis-jenis yang berpotensi menghasilkan minyak atsiri. Hasil informasi selanjutnya dapat disampaikan ke masyarakat dan kedepan bisa dikembangkan sebagai sumber alternatif pemanfaatan sumberdaya alam hayati dan memiliki nilai ekonomi yang cukup potensial.

## **DESA NGESREPBALONG**

Secara geografis Desa Ngesrepbalong berada wilayah dataran tinggi di Lereng Utara Gunung Ungaran yang berada pada ketinggian 424 – 1.437 mdpl dengan rata-rata kemiringan lereng sebesar 30%. Sedangkan secara administrasi Desa Ngesrepbalong berada di Kecamatan Limbangan, Kabupaten Kendal dengan luas

sekitar 12,75 km<sup>2</sup> yang merupakan wilayah Desa terluas di kecamatan tersebut (17,78% dari luas wilayah). Terletak di kaki lereng Gunung Ungaran, desa ini memiliki keanekaragaman tipe ekosistem yang unik mulai dari hutan primer, hutan sekunder, kars, sumber air, perkebunan teh, kopi, pertanian, dan permukiman. Desa Ngesrebalong juga merupakan salah satu desa penyangga Kawasan konservasi. Hal ini karena sebagian wilayah Gunung Ungaran merupakan Kawasan hutan lindung dan Cagar Alam (Gebugan).

Berdasarkan lokasi administrasinya, Desa Ngesrebalong memiliki batas wilayah adalah Sebelah utara : berbatasan dengan Desa Margosari dan Desa Tebet; Sebelah timur : berbatasan dengan Desa Jawisari dan Desa Gonoharjo; Sebelah selatan : berbatasan dengan Hutan Lindung Gunung Ungaran; dan Sebelah barat : berbatasan dengan Desa Sriwulan (Kariada *et al.* 2020). Selanjutnya secara spasial wilayah administrasi Desa Ngesrebalong tersaji pada gambar berikut.



Gambar 6.1. Peta Administrasi Desa Ngesrebalong (Kariada *et al.* 2020).

Saat ini ada sejumlah obyek yang telah menjadi daya tarik wisata di Desa tersebut, seperti Kebun Teh Medini, Curuglawe Sicepit, Omah Sawah. Namun demikian, sebenarnya masih ada berbagai potensi lain yang dapat dikembangkan untuk kesejahteraan masyarakat Desa Ngesrebalong khususnya potensi sumberdaya alam hayatinya. Hasil penelitian sebelumnya menyebutkan bahwa Gunung Ungaran memiliki keanekaragaman hayati cukup potensial. Berbagai macam fauna endemik jawa dan dilindungi masih ditemukan di Gunung Ungaran, seperti elang jawa, lutung jawa, kijang, landak, dan trenggiling. Sementara untuk flora masih bisa ditemukan jenis anggrek species, *Saurauia microphylla* (*Vulnerable*) dan *Dipterocarpus retusus* (*Endangered*). Namun informasi jenis-jenis tanaman yang termasuk dalam tanaman yang mengandung minyak atsiri belum pernah terdokumentasi atau terpublikasi.

Informasi etnobotani jenis tanaman yang mengandung atsiri sekaligus berpotensi sebagai antioksidan sangat diperlukan di masa pandemi saat ini. Informasi etnobotani jenis tanaman yang mengandung atsiri sekaligus berpotensi sebagai antioksidan sangat diperlukan di masa pandemi saat ini. Kajian awal kekayaan jenis tanaman berpotensi atsiri di Desa Ngesrebalong perlu dilakukan. Hal ini karena Desa Ngesrebalong memiliki potensi keanekaragaman jenis tumbuhan yang banyak dimanfaatkan masyarakat. Penelitian atau kajian tentang tanaman atsiri yang umum di pasaran telah banyak dilakukan, namun terbatas untuk jenis-jenis tumbuhan liar. Oleh karena itu perlu ditindaklanjuti sehingga mendapatkan jenis-jenis tumbuhan baru penghasil minyak atsiri untuk dapat disampaikan ke masyarakat dan menjadi pengetahuan baru akan manfaat jenis-jenis yang ditemukan.

Berbagai Lokasi yang berpotensi untuk eksplorasi jenis-jenis yang berpotensi sebagai tanaman atsiri adalah area permukiman Desa Ngesrebalong, pekarangan, kebun, dan hutan. Penggunaan metode jelajah dan *purposive sampling* dapat dilakukan untuk mendapatkan sampel tanaman yang berpotensi atsiri. Data Primer didapatkan dari hasil eksplorasi pengamatan di lapangan identifikasi jenis dan dilengkapi juga dengan pengamatan

ekologi dan habitatnya. Setiap tumbuhan atsiri yang ditemukan selanjutnya diidentifikasi dengan memperhatikan ciri morfologinya dan dicocokkan dengan kunci determinasi tumbuhan. Tumbuhan yang ditemukan kemudian didokumentasi, dicatat, dilabel. Sampel bagian tanaman seperti bunga, biji, daun, beberapa tangkai daun, dan kulit kayu dikoleksi sebagai herbarium. Tanaman yang tidak teridentifikasi selanjutnya akan dilakukan konfirmasi jenis di Laboratorium Taksonomi Tumbuhan Biologi FMIPA UNNES.

Penelitian deskriptif meliputi pengumpulan deskripsi ciri jenis tanaman, gambar, dan bukan angka. Sementara data sekunder lebih diarahkan pada hasil wawancara masyarakat sekitar Desa Ngesrebalong terkait sejauh mana pengetahuan atau informasi terkait etnobotani tanaman atsiri.

### **TANAMAN ATSIRI**

Indonesia merupakan negara tropis yang memiliki tingkat keanekaragaman hayati tertinggi di dunia setelah Brazil. Berbagai jenis tumbuhan yang memiliki nilai ekonomi dapat ditemukan di Indonesia, termasuk tanaman penghasil minyak atsiri. Menurut Tirta dan Wibawa (2017) Indonesia telah menghasilkan 40 dari 80 jenis minyak atsiri yang diperdagangkan di seluruh pasar dunia. Dari jumlah tersebut sebanyak 13 jenis telah memasuki pasar atsiri dunia, yaitu jenis sere wangi, nilam, cengkih, pala, jahe, lada, kayu manis, melati, cendana, kenanga, akar wangi, kayu putih, dan kemukus (Tirta dan Wibawa 2017; Agung 2017).

Sebagian besar minyak atsiri dari beberapa jenis tanaman yang diproduksi oleh petani telah diekspor dengan pangsa pasar diantaranya adalah dari jenis tanaman pala 72%, kenanga 67%, nilam 64%, akar wangi 26%, sarai wangi 12%, cengkih 63%, jahe 0,4%, dan lada 0,9% dari ekspor dunia (Rizal dan Djazuli, 2006). Minyak atsiri atau essential oil merupakan minyak nabati yang bersifat mudah menguap, memiliki rasa getir, serta bau aromatic yang sangat khas mirip dengan tanaman aslinya (Andila *et al.* 2020). Sementara menurut Ocu *et al.* (2014) minyak atsiri adalah senyawa berbau, mudah menguap dan hanya ditemukan pada 10%

tanaman dan disimpan dalam struktur sekretori khusus seperti kelenjar, ductus sekretorik, rambut sekretorik, rongga sekretorik, dan suktus resin.

Minyak atsiri dihasilkan dari ekstraksi beberapa bagian tubuh tanaman, seperti dari bagian buah, biji, bunga, daun, kulit kayu, akar, dan rimpang. Disamping itu juga dapat dibuat secara sintetik melalui degradasi enzim (Andila *et al.* 2020). Minyak atsiri terdiri dari campuran kompleks fitokimia yang mudah menguap dari beragam kelas termasuk seskuiterpen, monoterpen, dan fenilpropanoid. Sementara Sofiani dan Pratiwi (2017) menyebutkan kandungan utama dari minyak atsiri yang dimiliki hampir seluruh tanaman adalah terpen, aseton, fenol, aldehyd, alkohol, ester, asam. Di alam, minyak atsiri memainkan peran penting dalam tumbuhan sebagai pelindung dan komunikasi, pelindung kimiawi yang terdapat pada metabolit sekunder ini, juga menentukan ketahanan tumbuhan terhadap patogen dan herbivora (Sharifi-Rad *et al.*, 2017).

Saat ini masyarakat semakin mengenal tentang masalah makanan, kesehatan, dan nutrisi, dan pada akhirnya mereka juga menjadi sadar akan manfaat dan aplikasi potensial dari beberapa jenis tanaman obat dan aromatik serta metabolitnya. Tanaman ini menghasilkan berbagai macam metabolit sekunder; di antaranya, minyak esensial. Meskipun komposisinya kaya dan kompleks, penggunaan minyak esensial tetap luas dan terbatas pada domain kosmetik dan wewangian. Penelitian lebih lanjut sebaiknya dilakukan untuk mengembangkan pemahaman yang lebih baik tentang kimiawi dan sifat biologis ekstrak serta komponen individualnya. Hal ini digunakan untuk aplikasi baru dan berharga dalam bidang kesehatan, pertanian, dan lingkungan (Eiska 2021).

Di Indonesia saat ini penggunaan atau pemanfaatan minyak atsiri sangat beragam. Minyak atsiri digunakan terutama untuk wewangian, obat-obatan dan kuliner. Industri parfum merupakan salah satu konsumen minyak atsiri terbesar. Sementara di bidang kuliner, digunakan melalui berbagai cara seperti dikonsumsi langsung untuk makanan dan minuman herbal. Sementara

beberapa produsen makanan untuk menghasilkan produk makanan biasanya memanfaatkan essential oil dan kemudian memadukannya dengan bahan lain sebagai pemberi rasa dan aroma (Sulaswatty *et al.* 2019). Pemakaian luar digunakan untuk terapi pemijatan, lotion, lulur, sabun mandi, shampoo, obat luka atau memar, pewangi badan (parfum). Sebagai inhalasi/aromaterapi saluran pernafasan dalam bentuk pelega pernafasan, pewangi ruangan, pelega pernafasan, dan aroma lain untuk terapi.

### **KEKAYAN JENIS TANAMAN BERPOTENSI ATSIRI DI DESA NGESREPBALONG**

Keanekaragaman terdiri jenis dari dua komponen yang berbeda yaitu kekayaan jenis dan kelimpahan. Kekayaan jenis adalah jumlah jenis total yang dijumpai, sedangkan kelimpahan adalah jumlah individu atau biomassa pada masing-masing spesies. Pengambilan data dilakukan di 5 (lima) stasiun pengamatan di wilayah Desa Ngesrepbalong. Hasil analisis kekayaan jenis tanaman atsiri menunjukkan total tercatat sebanyak 41 jenis teridentifikasi (304 individu) yang termasuk dalam 24 famili dan 17 ordo di Desa Ngesrepbalong (Tabel 6.1).

Tabel 6.1. Kekayaan Jenis Tanaman Berpotensi Atsiri di Desa Ngesrepbalong

Para-mater/ Lokasi	Curug lawe Sijepit	Gedong- an	Gem- pol	Gunung- sari	Medi- ni	Total
S	6	11	25	27	13	41
N	52	21	80	122	29	304
F	6	8	17	20	10	24
O	6	8	14	14	10	17

S = jumlah jenis, N=jumlah individu, F=Famili, O=Ordo,

Jumlah Jenis tanaman berpotensi atsiri tertinggi di Dusun Gempol dan Gunungsari. Sebagian besar ditemukan di area permukiman, perkebunan atau ladang masyarakat. Tanaman

tersebut sengaja di tanam masyarakat untuk beberapa kepentingan seperti dikonsumsi sendiri atau dijual. Hasil analisis komposisi jumlah jenis per famili menunjukkan famili Rutaceae memiliki jumlah jenis terbanyak, diikuti Zingiberaceae dan Myrtaceae (Tabel 6.2). Jenis dari famili Rutaceae adalah berbagai macam jenis jeruk. Menurut masyarakat Desa Ngesrepbalong, sejak jaman dulu Desa Ngesrepbalong memang dikenal desa yang cocok untuk ditanami keluarga jeruk. Potensi ini sebetulnya bisa diangkat lagi sebagai komodite unggulan di Desa Ngesrepbalong.

Tabel 6.2. Jenis Tanaman Berpotensi Atsiri

Familia	Species	Nama lokal	Bagian yang dimanfaatkan
1. Asparaceae	<i>1. Agave amica (Medik.)</i>	Sedap malam	Bunga
2. Asphodelaceae	<i>2. Aloe vera (L.) Burm.f.</i>	Lidah buaya	Daun
3. Pandanaceae	<i>3. Pandanus amaryllifolius Roxb. ex Lindl.</i>	Pandan wangi	Daun
4. Poaceae	<i>4. Cymbopogon citratus (DC.) Stapf</i>	Serai	Batang
5. Zingiberaceae	<i>5. Curcuma longa L.</i>	Kunyit	Rimpang
	<i>6. Etlingera solaris (Blume) R.M.Sm.</i>	Ketepus	Daun
	<i>7. Wurfbainia compacta (Sol. ex Maton) Skornicuk. &amp; A.D. Poulsen</i>	Kapulaga	Biji
	<i>8. Zingiber officinale Roscoe</i>	Jahe	Rimpang
	<i>9. Zingiber purpureum Roscoe</i>	Bangle	Rimpang
6. Apiaceae	<i>10. Foeniculum vulgare Mill.</i>	Adas	Daun
7. Asteraceae	<i>11. Pluchea indica (L.) Less.</i>	Beluntas	Daun
	<i>12. Stevia rebaudiana (Bertoni)</i>	Stevia	Daun
8. Basellaceae	<i>13. Anredera cordifolia (Ten.) Steenis</i>	Binahong	Daun
9. Polygalaceae	<i>14. Polygala paniculata L.</i>	Akar balsem	Akar

Familia	Species	Nama lokal	Bagian yang dimanfaatkan
10. Apocynaceae	15. <i>Plumeria alba</i> L.	Kamboja	Bunga
11. Acanthaceae	16. <i>Andrographis paniculata</i> (Burm.f.) Nees	Sambilo-to	Daun
12. Bignoniaceae	17. <i>Radermachera gigantea</i> (Blume) Miq.	Kadali	Daun
13. Lamiaceae	18. <i>Mentha × piperita</i> L.	Mint	Daun
	19. <i>Ocimum basilicum</i> L.	Kemangi	Daun
14. Oleaceae	20. <i>Jasminum sambac</i> (L.) Aiton	Melati	Bunga
15. Plantaginaceae	21. <i>Angelonia salicariifolia</i> Bonpl.	Angelonia	Bunga, daun
16. Lauraceae	22. <i>Cinnamomum iners</i> (Reinw. ex Nees & T.Nees) Blume	Kayu manis	Batang
17. Annonaceae	23. <i>Annona muricata</i> L.	Sirsak	Daun
	24. <i>Cananga odorata</i> (Lam.) Hook.f. & Thomson	Kenanga	Bunga
18. Magnoliaceae	25. <i>Magnolia × alba</i> (DC.) Figlar	Cempaka putih	Bunga
	26. <i>Magnolia champaca</i> (L.) Baill. ex Pierre	Cempaka kuning	Bunga
19. Malvaceae	27. <i>Sida rhombifolia</i> L.	Sidaguri	Daun
20. Melastomataceae	28. <i>Medinilla speciosa</i> Blume.	Parijoto	Buah
21. Myrtaceae	29. <i>Eucalyptus</i> sp	Kayu Putih	Daun
	30. <i>Psidium guajava</i> L.	Jambu biji	Daun
	31. <i>Syzygium aromaticum</i> (L.) Merr. & L.M.Perry	Cengkeh	Daun, bunga
	32. <i>Syzygium polyanthum</i> (Wight) Walp.	Salam	Daun
22. Piperaceae	33. <i>Piper betle</i> L.	Sirih	Daun
	34. <i>Piper nigrum</i> L.	Lada	Biji
23. Rosaceae	35. <i>Rosa indica</i> L.	Mawar	Bunga
24. Rutaceae	36. <i>Citrus × aurantiifolia</i> (Christm.) Swingle	Jeruk nipis	Daun

Familia	Species	Nama lokal	Bagian yang dimanfaatkan
	37. <i>Citrus × aurantium L.</i>	Jeruk manis	Daun
	38. <i>Citrus × limon (L.) Osbeck</i>	Jeruk lemon	Daun
	39. <i>Citrus hystrix DC.</i>	Jeruk purut	Daun
	40. <i>Citrus maxima (Burm.) Merr.</i>	Jeruk pomelo	Daun
	41. <i>Murraya koenigii (L.) Spreng.</i>	Daun kari/Koro keling	Daun

Genus jeruk merupakan salah satu penghasil minyak atsiri dan Indonesia memiliki banyak varietas tanaman jeruk (Ginting, 2012). Minyak atsiri yang berasal dari tanaman jeruk nipis sebagian besar dimanfaatkan oleh industri parfum, selain itu digunakan sebagai penambah aroma jeruk pada minuman dan makanan, serta dibidang kesehatan digunakan sebagai anti kanker dan antioksidan (Razak *et al*, 2013). Menurut hasil penelitian Safaatul, M dan Prima, A. (2010) kulit jeruk manis dapat menghasilkan minyak atsiri. Minyak atsiri yang berasal dari tanaman jeruk biasanya diperoleh dari ekstrak kulit buah jeruk dengan cara destilasi. Senyawa yang digunakan sebagai penciri minyak atsiri jeruk dan sangat dominan adalah senyawa limonen (BPTB 2010). Kandungan minyak atsiri dalam kulit buah jeruk menurut Ekawati *et al.* (2019) adalah  $\beta$ -pinen (15,85%); Limonen (33,33%);Sital (10,54%); Neral (7,94%);  $\gamma$ - terpinen (6,8%);  $\alpha$ -bergamoten (3,38%);linalool (2,45%);nerol (1,52%) dengan menggunakan metode distilasi uap. Sementara dengan menggunakan hidrodistilasi memiliki kandungan 109  $\alpha$ -pinen (0,33%); Limonen (53,92%); geraniol (1,33%);linalool (1,20%); nerol (1,38%), sitronelol ( 0,67%);  $\beta$ -pinen (0,97%) (Febrina *et al.* 2010). Hasil analisis pemetaan menunjukkan tanaman jeruk dijumpai di ketinggian antara 400-1200 mdpl. Jenis yang dijumpai di ketinggian 1000-1200 mdpl adalah jeruk pomelo dan jeruk lemon dan ditanam masyarakat di pekarangan rumahnya. Menurut

Sutopo (2014) jeruk pamelu kurang optimal berproduksi apabila ditanam pada ketinggian > 700 mdpl.

Famili Zingiberaceae ditandai dengan cirinya yang khas yaitu aroma pada rimpangnya (Syamsuri dan Alang 2021), serta memiliki potensi sebagai minyak atsiri. Pemanfaatan Zingiberaceae ini disebabkan tanaman tersebut mengandung metabolit sekunder. Metabolit sekunder merupakan senyawa yang dihasilkan dari proses metabolisme sekunder tanaman (Taiz and Zeiger, 2006). Metabolit sekunder terdiri atas flavonoid, alkaloid, dan terpenoid. Metabolit yang dihasilkan oleh tanaman tersebut salah satunya berfungsi sebagai antimikroba (Silalahi, 2018). Zingiberaceae yang tumbuh dan ditemukan di Desa Ngesrepbalong, sebagian besar merupakan tanaman budidaya yang ditanam masyarakat dan ada pula yang tumbuh secara liar. Sebagian besar masyarakat Desa Ngesrepbalong memanfaatkan sebagai bahan campuran memasak dan sebagai herbal tradisional. Masyarakat banyak yang belum mengetahui bahwa famili tersebut dapat berpotensi sebagai minyak atsiri. Sebagai contoh Kencur yang mengandung senyawa flavonoid, saponin, polifenol dan minyak atsiri yang dapat berfungsi sebagai antibakteri (Larassati *et al.*, 2019); rimpang jahe mengandung minyak atsiri dengan kandungan zat aktif kamfena, lemonin, zingiberin, borneol, shogaol, fellandren, sineol, zingiberol, gingerol, dan zingeron yang memiliki efek farmakologis (Syamsuri dan Alang 2021; dan menurut Wulansari *et al.* (2016) tanaman Bangle mengandung senyawa saponin, flavonoid, minyak atsiri, alkaloid, tanin, dan glikosida yang dapat menghambat pertumbuhan bakteri dan antioksidan.

Sementara dari famili Myrtaceae jenis yang paling banyak ditanam masyarakat adalah cengkeh dan kayu putih. Menurut wawancara dengan masyarakat, awalnya cengkeh ditanam karena merupakan salah satu komodite bahan rokok kretek sehingga selalu mempunyai nilai jual. Pada masa pandemi COVID 19, permintaan cengkeh meningkat. Berdasarkan informasi masyarakat penggunaan cengkeh di masa pandemi adalah sebagai minyak aromaterapis dan dipercaya sebagai penyerap bakteri/virus apabila ditempatkan disudut-sudut ruangan. Minyak

atsiri hasil penyulingan dari daun cengkeh memiliki manfaat sebagai bahan pembuatan parfum dan pemberi cita rasa makanan. Selain itu minyak atsiri juga menghasilkan antibakteri dan antifungi. Dalam Bunga cengkeh dengan menggunakan metode Soxhlet (Hadi 2012) ) menyebutkan bahwa kandungan Minyak atsiri (21,3%); Eugenol (78-95%), sekitar 47,57% dengan menggunakan metode distilasi uap (Hadi *et al.* 2013) dan dengan menggunakan metode ekstraksi superkritikal karbon dioksida sebesar 86,7%.

Masyarakat di Desa Ngesrebalong sendiri menggunakan cengkeh sebagai salah satu bahan pelengkap dalam gulungan atau lintingan rokok tradisional. Tanaman cengkeh merupakan jenis tanaman yang jumlah individunya dijumpai dalam jumlah paling banyak. Jenis ini tersebar di ketinggian 400-100 mdpl. Menurut BPTP (2019) tanaman ini masih dapat berproduksi pada ketinggian tempat 0 – 900 m di atas permukaan laut (mdpl), namun demikian makin tinggi tempat maka produksi bunga makin rendah, Ketinggian tempat yang optimal untuk pembungaan tanaman cengkeh berkisar 200 – 600 m dpl.

Sementara tanaman kayu putih banyak ditanam masyarakat Desa Ngesrebalong untuk diambil bagian daunnya dan tidak dimanfaatkan langsung oleh mereka melainkan dijual. Menurut masyarakat beberapa pembeli memanfaatkan daun kayu putih tersebut untuk dibuat minyak. Kayu putih adalah salah satu jenis tanaman atsiri yang memiliki peranan penting untuk pembangunan industri kehutanan. Tanaman ini memberikan berbagai manfaat baik secara ekologi, ekonomi, dan sosial (Junaidi *et al.*, 2015). Tanaman ini merupakan salah satu jenis minyak atsiri yang banyak digunakan untuk bahan berbagai produk kesehatan atau farmasi sehingga saat ini minyak kayu putih juga menjadi salah satu menjadi produk yang banyak dicari. Minyak kayu putih memiliki banyak manfaat, diantaranya sebagai obat pusing, obat gatal, pereda mual, serta sebagai penghangat tubuh (Kartikasari, 2007)

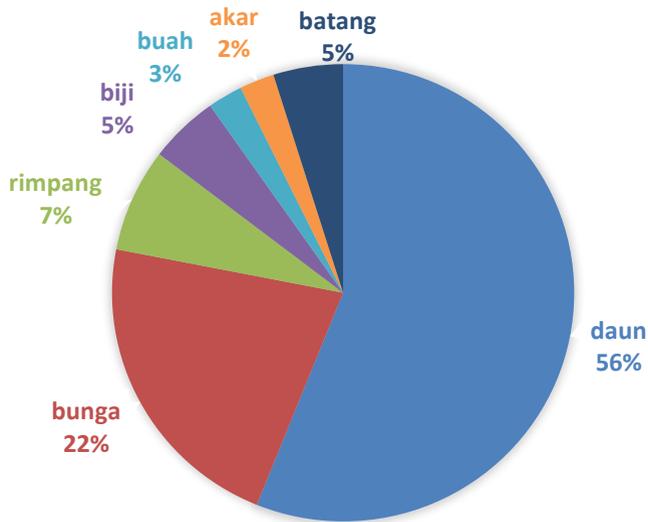
Produk utama yang dihasilkan dari tanaman kayu putih adalah minyak kayu putih yang diperoleh dari hasil penyulingan

daun kayu putih. Siregar (2010) menyebutkan dalam hasil penelitiannya bahwa dengan metoda penyulingan rebus terhadap daun kayu putih kering dan daun kayu putih segar telah diidentifikasi komponen minyak atsiri yang didistilasi dari daun kayu putih segar dengan GC-MS. Hasilnya menunjukkan minyak atsiri tersebut mengandung 32 komponen, tujuh diantaranya merupakan komponen utama yaitu :  $\alpha$ -pinene (1,23%), sineol (26,28%),  $\alpha$ -terpineol (9,77%), kariofilen (3,38%),  $\alpha$ caryofilen (2,76%), Ledol (2,27%), dan elemol (3,14%). Daun kayu putih kering mengandung 26 komponen, tujuh komponen diantaranya merupakan komponen utama yaitu:  $\alpha$ - pinene (1,23%); sineol (32,15%);  $\alpha$ - terpineol (8,87%); kariofilen (2,86%);  $\alpha$ - kariofilen (2,31%); Ledol (2,17%); dan Elemol (3,11%). Menurut Khabibi (2011), menyebutkan komponen utama penyusun minyak kayu putih adalah pinene (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), sineol (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O), limonene (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), benzaldehyde (C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>HO), dan sesquiterpenten (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>). Komponen yang memiliki kandungan cukup besar di dalam minyak kayu putih adalah sineol sebesar 50% sampai dengan 65%. Dari berbagai macam komponen penyusun minyak kayu putih, kandungan komponen sineol merupakan komponen utama yang dijadikan penentuan mutu minyak kayu putih. Sineol merupakan senyawa kimia golongan ester turunan terpen alkohol yang terdapat dalam minyak atsiri, seperti pada minyak kayu putih. Semakin besar kandungan bahan sineol maka akan semakin baik mutu minyak kayu putih (Mussyaroh 2016). Sedangkan besarnya kadar sineol yang didapatkan dapat dipengaruhi oleh beberapa hal, dan salah satunya adalah melalui proses teknik penyulingan (Armita 2011).

Selain ketiga famili yang tersebut di atas, jenis lain yang banyak ditanam masyarakat Desa Ngesrebalong dan merupakan tanaman penghasil atsiri adalah kayu manis. Bagian tanaman yang umum dimanfaatkan adalah kulit batang bagian dalam. Manfaat etnobotani tanaman ini adalah sebagai bahan penyedap makanan, minuman. Oleh masyarakat dipercaya untuk pengobatan batuk, mual, vertigo, diare, dan jantung. Disamping itu, digunakan juga untuk campuran pembuatan sabun dan parfum. Kandungan

minyak atsiri pada kulit batang kayu manis menurut (Yulianto *et al.* 2012) diantaranya adalah  $\alpha$ -Terpineol (4,16%); Sinamaldehyd (37,12%); pCineole (17,37%); Benzyl benzoate (11,65%); Linalool (8,57%);  $\alpha$ -Cubebene (7,77%); dengan menggunakan metode distilasi air. Sementara dengan menggunakan metode distilasi uap air didapatkan hasil sinamaldehyd (55-65%); Eugenol (4-8%); beberapa jenis aldehida; felandren.; dan benzyl benzoate (Mega *et al.* 2015).

Dari data sekunder yang diperoleh dari hasil wawancara masyarakat diperoleh informasi bahwa masyarakat mengetahui nama jenis-jenis tanaman yang disebut dan manfaatnya, tetapi hampir sebanyak 50% masyarakat tidak mengetahui kalau tanama-tanaman tersebut termasuk dalam tanaman berpotensi penghasil minyak atsiri. Sebagian besar tanaman berpotensi atsiri tersebut memiliki ciri daun yang beraroma khas dan cukup tajam. Pemanfaatan oleh masyarakat pada umumnya adalah sebagai herbal (68%) untuk imunitas atau kebugaran sebagai contoh dari famili Zingiberaceae, 20% untuk obat tradisional (Zingiberaceae, Piperaceae, dan Myrtaceae), 20% sebagai campuran bumbu atau rempah-rempah (Zingiberaceae, Piperaceae, Myrtaceae), 2% buat campuran rokok (Myrtaceae). Bagian tanaman berpotensi atsiri yang dimanfaatkan sebagian besar masyarakat di Desa Ngesrepbalong adalah bagian daun (56%) diikuti bunga (22%) dan paling sedikit adalah bagian akar (22%) (Gambar 6.2).



Gambar 6.2. Bagian Tanaman yang Dimanfaatkan sebagai Atsiri

Pengembangan tanaman berpotensi penghasil minyak atsiri di Desa Ngesrebalong perlu lebih ditingkatkan dan diperhatikan oleh pemerintah daerah secara lebih optimal. Beberapa jenis tanaman penghasil atsiri yang sesuai dengan kondisi lingkungan di Desa Ngesrebalong seperti famili Rutaceae (jeruk-jerukan), Zingiberaceae, dan Myrtaceae bisa lebih intensif dibudidayakan. Mengingat minyak atsiri saat ini merupakan salah satu komoditas tumbuhan Indonesia yang memiliki potensi yang sangat tinggi untuk dapat mendongkrak nilai ekonomi. Oleh karena itu, kerjasama antara perguruan tinggi, institusi riset, pemerintah dan dunia usaha untuk melakukan penelitian tentang teknologi budidaya hingga proses produksi yang efisien dapat memberikan dampak besar bagi pengembangan tanaman berpotensi atsiri Desa Ngesrebalong. Harapan selanjutnya akan berimbas pada peningkatan ketahanan pangan dan nilai ekonomi bagi masyarakat Desa Ngesrebalong.

## SIMPULAN

Desa Ngesrebalong di lereng Gunung Ungaran memiliki kekayaan jenis tanaman yang berpotensi sebagai penghasil minyak atsiri. Sebanyak 41 jenis (304 individu) tanaman berpotensi atsiri telah teridentifikasi dan termasuk dalam 24 famili dan 17 ordo. Jumlah jenis terbanyak yang ditemukan berasal dari famili Zingiberaceae, Rutaceae, dan Myrtaceae.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada DIPA UNNES atas hibah penelitian tahun 2021 dengan Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) UNNES Nomor: 023.17.2.677507/2021, tanggal 23 November 2020, sesuai dengan Surat Perjanjian Penugasan Pelaksanaan Dana DIPA UNNES Tahun 2021 No 255.26.4/ UN37/PPK.3.1/2021, tanggal 26 April 2021. Kepada tim peneliti, tim pengambil data di lapangan Tundiayati dan Anjarini dan aparat Desa Ngesrebalong yang sudah memberikan ijin selama pelaksanaan kegiatan.

### Daftar Pustaka

- Agung, N., 2017. Buku Ajar: *Teknologi Bahan Alam*. In Lambung Mangkurat University Press.
- Armita P., 2011. *Pengaruh Varietas dan Kerapatan Daun Kayu Putih Dalam Ketel Terhadap Rendemen dan Mutu Minyak Kayu Putih*. Departemen Hasil Hutan Fakultas Kehutanan Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Andila, P.S., Wibawa, IPA.H., Li'ani, TWAS., Tirta, I.G., & Bangun, T.M., 2020. *Tanaman Berpotensi Penghasil Minyak Atsiri*. Seri Koleksi: Kebun Raya Eka Karya Bali. LIPI Press.
- Balai Penelitian Tanaman Buah., 2010. *Minyak Atsiri Jeruk dan Manfaatnya*. Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian Kementerian Pertanian.
- Eiska, L.R., 2021. Minyak Atsiri : Potensi dalam Bidang Kesehatan. *Wellness and Healthy Magazine*, 3(1), pp.43-50.
- Ekawati, R., Setyo, D.S., & Yeni, R.P., 2017. Pemanfaatan Kulit Buah Jeruk Nipis (*Citrus aurantifolia*) Sebagai Larvasida *Aedes aegypti* INSTAR III. *Jurnal Biota*, 3(1), pp.1-5.
- Farooque, M.D., Ashraf, M.A., Shambhawe, S., & Mazumder, R., 2012. Review On *Plumeria acuminata*. *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*, 2(2), pp.467-469.

- Febrina, N.P., Perry, B., & Yulfi, Z., 2010. Minyak Atsiri dari Kulit Buah *Citrus grandis*, *Citrus aurantium*, *Citrus aurantifolia* (Rutaceae) Sebagai Senyawa Antibakteri dan Insektisida. *Chemical Journal*, 9(3), pp.13-24
- Ginting, H., 2012. Karakterisasi Simplisia dan Analisis Komponen Minyak Atsiri dan Kulit Buah Jeruk Purut (*Citrus Hystrix* DC) Kering. *Jurnal Penelitian Bidang Ilmu Pertanian*, 3(1), pp.15-17.
- Hadi, S., 2012. Pengambilan Minyak Atsiri Bunga Cengkeh (Clove Oil) Menggunakan Pelarut n-Heksana dan Benzena. *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*, 1(2), pp.25-30.
- Handito, S., Setyaningrum, E., Tundjung, T., & Handayani., 2014. The Effectiveness Test Of Clove Leave Extracts (*Syzygium aromaticum*) as Material of Elektrik Liquid Vaporizer Against *Ae. Aegypti*. *Jurnal Ilmiah : Biologi Eksperimen dan Keanekaragaman Hayati*, 2(2), pp.91-96.
- Hidayat, M.S., Endah, R.S.D., Fibria, K., 2018. Inventarisasi Tumbuhan Langka di Gunung Ungaran Resort Limbangan Kabupaten Kendal dan Potensinya sebagai Kawasan Konservasi Tumbuhan. *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Entrepreneurship V*. Semarang, 30 Agustus 2018.
- Junaidi, E., Winara, A., Siarudin, M., Indrajaya, Y., & Widiyanto, A., 2015. Spatial Distribution of Plant Cajuput Oil in Wasur National Park. *Journal of Wallacea Forestry Research*, 4(2), pp.101-113.
- Kartikasari, D., 2007. Studi Pengusahaan Minyak Kayu Putih di PMKP Jatimunggul, KPH Indramayu, Perum Perhutani Unit III Jawa Barat dan Banten. *Skripsi Departemen Manajemen Hutan Fakultas Kehutanan IPB*. Bogor. Tidak dipublikasi.
- Khabibi, J., 2011. *Pengaruh Penyimpanan Daun dan Volume Air Penyuling Terhadap Rendemen dan Mutu Minyak Kayu Putih*. Departemen Hasil Hutan Fakultas Kehutanan Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Larassati, A., Marmaini., & Kartika, T., 2019. Inventarisasi Tumbuhan Berkhasiat Obat di Sekitar Pekarangan di Kelurahan Sentosa. *Jurnal Indobiosains*, 1(2), pp.76-87.
- Mega, Y., Sani, E., & Amilia, G., 2015. Aktivitas Antibakteri Minyak Batang Kayu Manis (*Cinnamomum burmanni* ) Terhadap Bakteri *Propionibacterium acnes*. *Jurnal Teknosains Pangan*, 2(1), pp.10-24.

- Muyassaroh., 2016. Distilasi Daun Kayu Putih Dengan Variasi Tekanan Operasi Dan Kekeringan Bahan Untuk Mengoptimalkan Kadar Sineol Dalam Minyak Kayu Putih. *Jurnal Teknik Kimia*, 10(2).
- Ocu, A., Aa, U., & Eb, E., 2014. In Chemistry And Pharmaceutical Sciences Essential Oil Composition of *Salacia Senegalensis* Lam (Dc) Leaf. *Int. J. Curr.Res.Chem.Pharma.Sci.*,2014.
- Prianto, H., Rurini, R., & Unggul, P., 2013. Isolasi dan Karakterisasi dari Minyak Bunga Cengkeh (*Syzygium aromaticum*) Kering Hasil Distilasi Uap. *Kimia Student Journal*, 1(2), pp.269-75.
- Sharifi-Rad, J., Sureda, A., Tenore, G.C., Daglia, M., Sharifi-Rad, M., Valussi, M., & Iriti, M., 2017. *Biological Activities of Essential Oils: From Plant Chemoecology to Traditional Healing Systems. Molecules*.
- Sutopo., 2014. *Panduan Budidaya Tanaman Jeruk*. **Kesalahan! Referensi hyperlink tidak valid.** [12 Oktober 2021].
- Rahmi, D., 2018. Minyak Atsiri Indonesia Dan Peluang Pengembangannya. Balai Besar Kimia dan Kemasan, Kementerian Perindustrian dan Perdagangan. *Berita*, 9997. [20 Februari 2021].
- Rahayuningsih, M., Kartijono, N., & Retnoningsih, A., 2017. Short Communication: the Nest Characteristics of Wreathed Hornbill (*Rhyticeros undulatus*) in Mount Ungaran, Central Java, Indonesia. *Biodiversitas*, 18(3), pp.1130-1134.
- Rahayuningsih, M., Kurniawan, F.H., & Kartijono, N.E., 2020. The Potential of *Ficus* species as Frugivorous Feed on Gentong Hill, Mount Ungaran, Indonesia. *Forestry Ideas*, 26(2), pp.540-548.
- Saadah, V.S., Ervizal, A.M.Z., & Siswoyo., 2019. The Potential Utilization of Aromatic Plants in Kembang Kuning Resort, Gunung Rinjani National Park, West Nusa Tenggara). *Media Konservasi*, 24(1), pp. 1-10.
- Safaatul, M., & Prima, A., 2010. MEkstraksi Minyak Daun Jeruk Purut (*Citrus hystrix* D.C.) Dengan Pelarut Etanol dan N-Heksana. *Jurnal Kompetensi Teknik*, 2(1).
- Silalahi, M., 2018. Botani dan Bioaktivitas Lempuyang (*Zingiber zerumbet* (L.) Smith.). *Jurnal EduMatSains*, 2(2), pp.147-160.
- Siregar, N., 2010, Isolasi dan Analisis Komponen Minyak Atsiri dari Daun Kayu Putih (*Melaleuca Folium*) Segar dan Kering Secara GC-MS. *Skripsi*. Fakultas Farmasi, Universitas Sumatera Utara, Medan.

- Sofiani, V., & Pratiwi, R., 2017. Review Artikel: Pemanfaatan Minyak Atsiri Pada Tanaman Sebagai Aromaterapi Dalam Sediaan-Sediaan Farmasi. *Farmak*, 15 (2), pp.119-131.
- Sulaswatty, A., Rusli, M.S., Abimanyu, H., & Silvester, T., 2019. Quo Vadis: Minyak Serai Wangi dan Produk Turunannya. In *Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI)*, 9.
- Syamsuri, A.H., 2021. Inventarisasi Zingiberaceae yang Bernilai Ekonomi (Etnomedisin, Etnokosmetik dan Etnofood) di Kabupaten Kolaka Utara, Sulawesi Tenggara, Indonesia. *Agricultural Journal*, 2(2), pp.219-229.
- Razak, A., Djamal, A., & Devilla, G., 2013. Uji Daya Hambat Air Perasan Buah Jeruk Nipis (*Citrus Aurantifolia* s.) Terhadap Pertumbuhan Bakteri *Staphylococcus Aureus* Secara In Vitro. *Jurnal Kesehatan*, 2(1), pp.5-8.
- Taiz, L., & Zeiger, E., 2006. *Plant Physiology*. Sinauer Associates, Inc, Sunderland.
- Wulansari, E.D., Wahyuono, S., Marchaban., & Widyarini, S., 2016. Potential Bengle (*Zingiber cassumunar* Roxb.) Rhizomes For Sunscreen and Antioxidant Compounds, International. *Journal of PharmTech Research*, 9(11), pp.72-7.
- Yulianto, F., Umi, L., & Baskara, K., 2012. Pengaruh Ukuran Bahan dan Metode Destilasi (Destilasi Air dan Destilasi Uap Air) Terhadap Kualitas Minyak Atsiri Kulit Kayu Manis (*Cinnamomum burmannii*). *Jurnal Teknosains Pangan*, 1(1), pp.13-23.

## **BAB VII. EFEK DAYA PLASMA TERHADAP SIFAT FOTOLUMINESEN FILM TIPIS ZnO DOPING Al**

**Budi Astuti<sup>1</sup>, Sugianto<sup>1</sup>, Ida Maftuchah<sup>1</sup>, Nur Arina Firmahaya<sup>1</sup>, Putut Marwoto<sup>1</sup>, Nurhamid<sup>2</sup>, Teguh Darsono<sup>2</sup>, Didik Aryanto<sup>2</sup>, and Isnaeni<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Semarang

<sup>2</sup> Pusat Penelitian Fisika, Badan Riset dan Inovasi Nasional

b\_astuti79@mail.unnes.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.15294/ik.v1i1.79>

### **Abstrak**

Film tipis ZnO doping Al (ZnO:Al) dideposisi pada substrat *corning glass* menggunakan metode *DC magnetron sputtering*. Proses deposisi film tipis ZnO:Al dijaga konstan pada tekanan Argon, suhu deposisi, dan waktu deposisi masing-masing 500 mTorr, 400 °C, dan 2 jam. Selanjutnya, proses deposisi film tipis ZnO:Al menggunakan variasi daya plasma yaitu 33, 43, dan 50 watt. Karakterisasi sifat optik film tipis ZnO:Al menggunakan *Photoluminescence* spektroskopi. Daya plasma yang berbeda dapat mempengaruhi energi ion dan momentum tumbukannya. Perbedaan daya plasma tersebut memiliki efek terhadap kualitas film tipis yang dihasilkan, dimana peningkatan daya plasma menyebabkan kualitas film tipis yang dihasilkan semakin baik. Kata kunci: DC Magnetron Sputtering, Film Tipis ZnO:Al, Fotoluminesen

### **PENDAHULUAN**

ZnO merupakan material alternatif yang dikembangkan sebagai Transparent Conducting Oxide (TCO) untuk *window layer* sel surya (Fakharan & Dabirian, 2021). Pemilihan material ZnO didasarkan pada beberapa kelebihan yang dimiliki seperti ZnO merupakan bagian semikonduktor transparan tipe-n dengan *direct band gap* yang tinggi sekitar 3,37 eV pada suhu kamar (Cuandra *et al.*, 2021; Al-Wardy *et al.*, 2021), memiliki energi ikat eksitasi besar 60 meV (Milkhlif *et al.*, 2021; Murkute *et al.*, 2021), memiliki

stabilitas tinggi dalam plasma Hidrogen, dan siklus panas, serta tahan terhadap radiasi (Taylor *et al.*, 2019; Barman *et al.*, 2021). Nilai mobilitas elektron film tipis ZnO juga tinggi sekitar  $35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Ming-Yu, *et al.*, 2021), dan transmitansi optik tinggi sekitar 90% (Lewis *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2021). Selain itu, film tipis ZnO juga memiliki keunggulan seperti harga yang murah, tidak beracun, suhu pengendapan yang relatif rendah, ramah lingkungan, dan mudah dalam proses deposisi (Kara & Siab, 2021; Mourad *et al.*, 2022). Selain kelebihan, film tipis ZnO juga memiliki kekurangan seperti kurang stabil pada lingkungan korosif dan nilai konduktivitas yang rendah sekitar  $10^{-8} (\Omega)^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Zayed *et al.*, 2019; Vu *et al.* 2019). Untuk meningkatkan konduktivitas listrik film tipis ZnO dapat didoping dengan material seperti aluminium (Al) (Sugianto *et al.*, 2016; Astuti *et al.*, 2018), Galium (Ga) (Aryanto *et al.*, 2017; Marowot *et al.*, 2016), Magnesium (Mg) (Astuti *et al.*, 2021). Doping Al pada ZnO mampu meningkatkan nilai transmitansi pada daerah cahaya tampak pada kisaran 64 - 96%, dan dapat meningkatkan energi celah pita optik (Durri, 2015).

Transparansi termasuk sifat optik yang penting dipelajari untuk dapat diaplikasikan pada material *window layer*. Banyak peneliti yang mempelajari sifat pendaran film tipis ZnO:Al seperti Xin (2021) melaporkan bahwa sifat pendaran yang relative lebih baik diperoleh pada temperatur penumbuhan  $40^\circ\text{C}$  dengan metode sol gel, dimana emisi warna biru yang terjadi mengindikasikan adanya cacat permukaan dari film tipis yang dihasilkan. Selanjutnya, Rodnyi dan Khodyuk (2011) melaporkan bahwa karakteristik optik dan pendaran ZnO sangat bergantung pada pengotor dan pertumbuhan parameter lapisan tipis. Selanjutnya dijelaskan bahwa film tipis ZnO menunjukkan dua pita luminesensi. Dua pita tersebut adalah pita *wavelength* (panjang gelombang) pendek yang terletak di dekat tepi serapan kristal, yaitu, pendaran tepi (3,35 eV), dan pita panjang gelombang panjang yang lebar, maksimum yang biasanya berada dalam kisaran spektrum hijau (2,45 eV).

Selanjutnya, film tipis yang dideposisikan dengan daya RF berbeda (200 dan 500W) menghasilkan spectrum emisi UV yang

berasal dari rekombinasi eksitonik dari celah pita yang dekat ZnO. Sementara emisis level dalam (deep level, DL) di daerah spektral ungu, biru, dan hijau disebabkan oleh rekombinasi *photo-generated holes* dengan berbagai cacat structural. Menurut Das & Mondal (2014), cacat structural tersebut seperti, keadaan muatan terionisasi dari cacat intrinsik, kekosongan oksigen, interstisial Zn, kekosongan seng, antisit oksigen. Berdasarkan dekonvolusi yang dilakukan, spectrum emisi dapat dikategorikan seperti ditunjukkan pada Tabel 7.1.

Tabel 7.1. Spektrum Emisi Berdasarkan Dekonvolusi (Das & Mondal, 2014)

No.	Panjang gelombang (nm)	Spektrum Emisi
1.	399	UV-Violet
2.	417	Violet-I
3.	438	Violet-II
4.	453	Fragmen violet-biru
5.	467	Emisi-biru
6.	500 (467 – 520)	Emisi Hijau

Pita pendaran UV dalam film ZnO sangat bergantung pada pembengkokan pita permukaan dan pita tersebut dibentuk dari rekombinasi kompleks eksitasi terikat (bound excitons, BEs) yang terletak di dekat permukaan dan batas butir (*grain Boundary*) di dalam film. Ada dua faktor yang secara langsung mempengaruhi emisi UV pada film ZnO. Salah satunya adalah pusat rekombinasi emisi tingkat dalam dan pusat rekombinasi non-radiatif yang dapat menurunkan emisi UV. Pada peningkatan daya RF, emisi yang terlihat yang sebagian besar berasal dari cacat menjadi signifikan secara proporsional. Intensitas pita emisi yang terlihat, secara umum jauh lebih tinggi daripada pita emisi eksiton. Sebaliknya, intensitas di bawah pita tampak meningkat ketika pita lain berkurang, yang menunjukkan kedua proses emisi bersaing satu sama lain. Pada daya RF yang tinggi, difusi oksigen keluar dari jaringan ZnO menciptakan kekosongan oksigen yang cukup, menunjukkan emisi hijau yang menonjol dalam fotoluminesensi.

Namun, untuk memperhitungkan peningkatan relatif sistematis dalam intensitas komponen berbeda di wilayah yang terlihat, perubahan komposisi kimia material pada daya RF tinggi dapat menjadi parameter yang signifikan.

### ZINC OXIDE (ZnO)

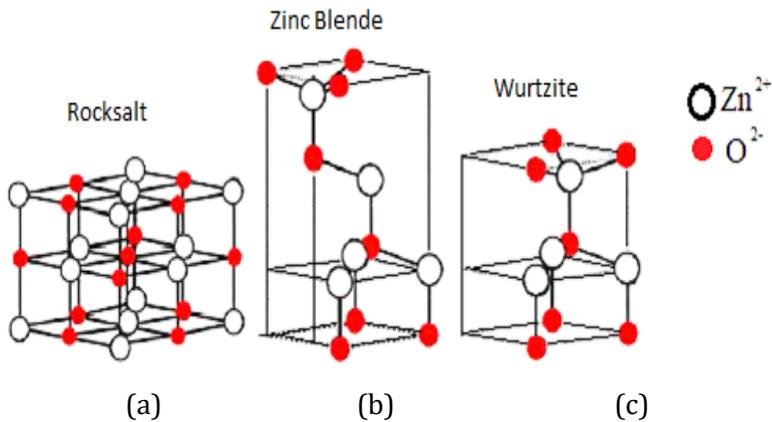
Zinc oxide atau seng oksida adalah suatu senyawa anorganik dengan rumusan kimia ZnO. Material ZnO merupakan semikonduktor berstruktur *wurtzite* dengan orientasi sumbu-c (Marwoto *et al.*, 2015). ZnO terdapat di kulit bumi sebagai mineral *zincite* dan telah diteliti dan dikembangkan dalam berbagai aplikasi teknologi saat ini. Serbuk ZnO digunakan secara luas sebagai bahan tambahan ke dalam berbagai material seperti *medical plastic* (Bazant, *et al.*, 2014), kaca, keramik, karet, semen, cat, plastik, pelumas, perekat, plester, *sealant*, pigmen dan makanan, baterai, ferit, dan penghambat api (Singh, *et al.*, 2021). Karakterisasi senyawa ZnO secara lengkap ditunjukkan pada Tabel 7.2.

Tabel 7.2. Karakteristik Senyawa ZnO

Besaran	Karakteristik
Rumus Molekul	ZnO
berat molekul	81,480 g/mol
Penampilan	Padatan putih tak larut dalam air
Bau	Tidak berbau
Kepadatan	5,606 g/cm <sup>3</sup>
Titik lebur	1975 °C
Titik didih	2360 °C
Kelarutan dalam air	0,16 mg/100 mL (30 °C)
<i>Band gap energy</i>	3,3 Ev
Indeks bias (n)	2,0041

ZnO mempunyai dua fase pembentukan struktur kristal yaitu heksagonal dan kubus. Struktur heksagonal ZnO dikenal sebagai struktur *wurtzite* heksagonal, sedangkan struktur kubik terbagi menjadi dua yaitu struktur kubus *zinc blende* dan kubus garam dapur (kubus *rocksalt*). Struktur yang paling stabil pada keadaan ruang yaitu struktur *wurtzite*. Struktur *zinc blende* hanya stabil jika

ditumbuhkan pada medium yang memiliki struktur kubik, sedangkan struktur *rocksalt* kubik sangat jarang ditemukan kecuali pada tekanan sekitar 10 Gpa (Shaba *et al.*, 2021). Jenis-jenis struktur kristal ZnO tersebut ditunjukkan pada Gambar 7.1.



Gambar 7.1. Struktur Kristal ZnO: (a) Struktur Kubus *Rocksalt*, (b) Struktur *Zinc Blende*, dan (c) Struktur *Wurtzite* (Qi., 2014)

Selain bergantung pada jenis material, struktur kristal dan ukuran butir partikel suatu lapisan tipis ZnO sangat mempengaruhi sifat optik dan elektriknya. Dengan demikian, dapat dinyatakan bahwa orientasi dari nanokristal yang membentuk lapisan tipis sangat bergantung pada jenis substrat yang digunakan. Hal tersebut berkaitan dengan energi permukaan antara substrat dan lapisan tipis yang ditumbuhkan. Penggunaan substrat yang memiliki ketidaksesuaian kisi kecil, akan mempermudah pembentukan kristal menjadi lebih teratur (*preferred orientation*) dan seragam (Zheng *et al.*, 2015)

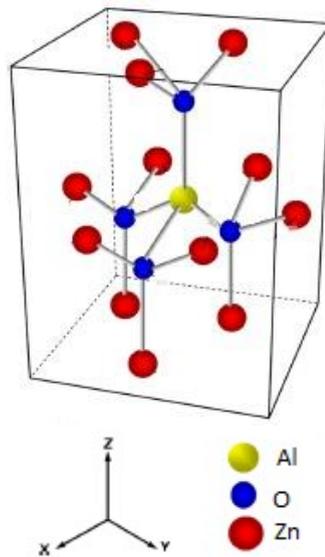
### ALUMINIUM (Al)

Aluminium merupakan sebuah unsur yang nomor atomnya 13. Pada sistem periodik unsur, Aluminium termasuk golongan IIIA periode 3. Aluminium oksida atau yang lebih dikenal dengan alumina adalah senyawa kimia dari aluminium dan oksigen dengan

rumus kimia  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mempunyai massa sebesar  $26,9815386 \text{ gmol}^{-1}$ , mempunyai titik leleh sebesar  $2345 \text{ K}$  ( $2072 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dan titik didihnya sebesar  $3250 \text{ K}$  ( $2977 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Maftuchah, 2019).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mempunyai struktur kristal *face center cubic* (fcc) dan mempunyai ikatan kimia berupa ikatan ionik. Material  $\text{Al}_2\text{O}_3$  merupakan konduktor atau penghantar listrik yang baik karena terdapat delokalisasi elektron yang bebas bergerak atau berpindah sepanjang padatan atau cairan logam. Nilai resistivitas dari material  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sebesar  $2,41 \mu\Omega\text{cm}$  (Ozcoban *et al.*, 2021).

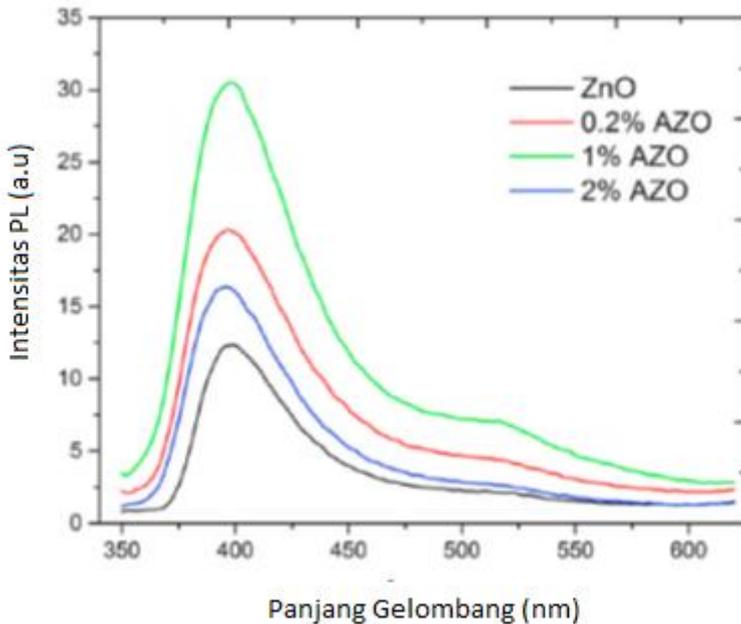
### **STRUKTUR ZnO:Al**

Pada ZnO murni terjadi kekosongan oksigen dan penyisipan Zn pada komposisi yang *nonstoichiometric* (Kumar *et al.*, 2021; Gorban *et al.*, 2020; Khatibani & Shabankhah, 2021). Doping  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dapat menjadikan ion  $\text{Al}^{3+}$  menyisip dan menggantikan ion  $\text{Zn}^{2+}$  (Sugianto, 2016) dengan jari-jari ion  $\text{Al}^{3+}$  lebih kecil ( $r = 0,054 \text{ nm}$ ) dari jari-jari atom  $\text{Zn}^{2+}$  ( $r = 0,074 \text{ nm}$ ) (Bahedi *et al.*, 2011). Berdasarkan jari-jarinya, kita dapat mengetahui bahwa atom  $\text{Zn}^{2+}$  lebih reaktif dibandingkan dengan atom  $\text{Al}^{3+}$  karena semakin besar jari-jari atom, semakin mudah dalam melepaskan elektron. Kereaktifan suatu unsur juga bergantung pada kecenderungan kemudahan melepas atau menarik elektron. Struktur kristal ZnO:Al dapat dilihat pada Gambar 7.2.



Gambar 7.2. Struktur Kristal ZnO:Al (Maldonado & Stashans, 2010)

Untuk memperbaiki sifat atau karakteristik ZnO murni, dapat dilakukan dengan teknik doping (Li & Meng, 2014). Keberadaan Al dapat mempengaruhi sifat optik dari film tipis ZnO dimana doping Al dapat menggeser emisi film tipis ZnO pada panjang gelombang yang lebih besar (Al Farsi., *et al.*, 2021) seperti terlihat pada Gambar 7.3.



Gambar 7.3. (i) *Photoluminescence (PL)* ZnO dan ZnO:Al yang di *Annealing* pada Temperatur 550°C (Al Farsi *et al.*, 2021)

Gambar 7.3 terlihat bahwa intensitas PL meningkat kuat dengan doping Al yang menunjukkan pembentukan status trap baru dalam celah pita ZnO:Al yang menghasilkan transisi radiasi. Keadaan perangkat ini yang diinduksi oleh doping Al diharapkan memainkan peran utama dalam proses fotokatalitik. Perlu disebutkan bahwa spektrum PL film tipis ZnO:Al menunjukkan pergeseran biru dibandingkan dengan spektrum PL film tipis ZnO. Hal ini dikaitkan dengan pelebaran celah pita optik setelah diberi *doping* seperti yang diprediksi oleh efek Burstein-Moss (Khlayboonme & Thowladder, 2021).

## FILM TIPIS

Film tipis merupakan suatu lapisan yang dapat terbuat dari bahan organik, anorganik, metal maupun campuran metal organik (*organometallic*) dengan ketebalan dalam orde nm (nanometer) hingga  $\mu\text{m}$  (mikrometer) yang dapat memiliki sifat-sifat konduktor,

semikonduktor, superkonduktor, maupun isolator. Film tipis dapat digolongkan sebagai nanoteknologi ketika memiliki ketebalan kurang dari 100 nm. Menurut Filipponi & Duncan (2013), skala nanometer secara konvensional yaitu pada ketebalan 1 – 100 nm. Kisaran ukuran minimum yaitu 1 nm, untuk menghindari adanya atom tunggal atau kelompok atom yang sangat kecil atau nano objek. Film tipis termasuk material zat padat. Zat padat dapat digolongkan menjadi dua material yaitu kristal dan amorf. Material kristal memiliki susunan atom-atom yang sangat teratur dan periodik sementara untuk atom-atom yang tersusun secara acak dan tidak memiliki pengulangan susunan atom-atom yang panjang dinamakan material amorf. Selanjutnya akan dibahas mengenai sifat-sifat film tipis sebagai berikut:

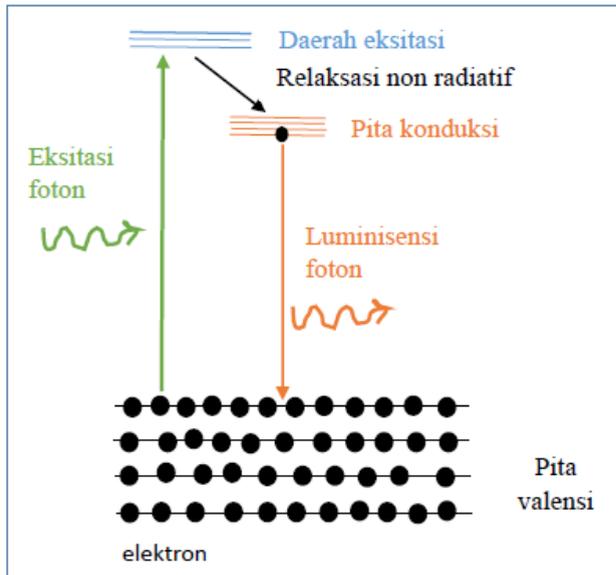
**a. Sifat Optik Film Tipis**

Sifat optik film tipis dapat menentukan karakteristik film tipis seperti absorpsi, transmitansi, reflektansi, dan luminesensi berdasarkan interaksi materi penyusun film terhadap cahaya. Salah satu uji sifat optik film tipis menggunakan *Photoluminescence* (PL) spektroskopi.

Luminesensi (*luminescence*) merupakan fenomena emisi cahaya oleh suatu zat. Luminesensi terjadi ketika elektron meloncat dari pita valensi menuju pita konduksi setelah dieksitasi oleh energi dari sumber eksitasi, kemudian kembali lagi ke keadaan dasarnya karena tidak stabil yang disebut dengan proses rekombinasi (Rahmayanti, 2015). Eksitasi elektron menunjukkan besarnya serapan optik film tipis terhadap energi foton dari panjang gelombang yang melewatinya. Gelombang elektromagnetik terserap apabila energi foton lebih besar dari energi gap (celah pita) film tipis dan energi yang lebih kecil dari energi gap dapat diteruskan.

Jika cahaya diarahkan ke arah sampel, selanjutnya cahaya tersebut akan diserap dan menjadikan energi berlebih ke dalam bahan yang disebut proses *photoexcitation*. Salah satu cara kelebihan energi ini bisa dihamburkan oleh sampel melalui emisi cahaya atau *luminescence*. Dalam kasus *photoexcitation*, luminesensi ini disebut *photoluminescence*. Jadi *photoluminescence*

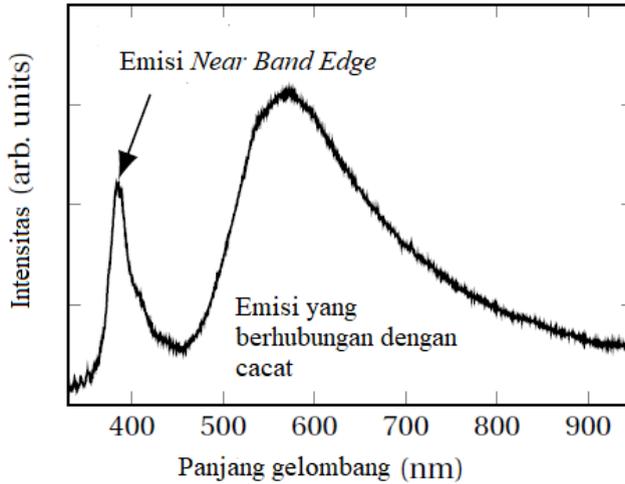
adalah emisi spontan cahaya dari bahan di bawah eksitasi optik (Patel, 2015). Prinsip terjadinya peristiwa PL ditunjukkan pada Gambar 7.4.



Gambar 7.4. Prinsip Spektroskopi PL

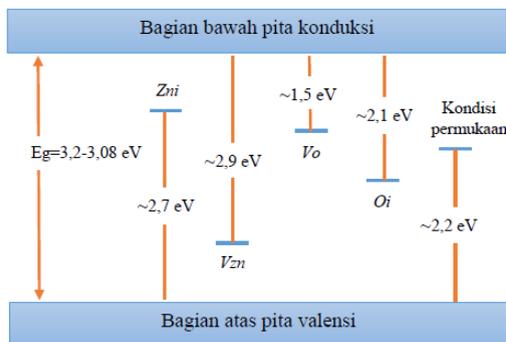
Emisi yang dihasilkan dapat memberikan informasi tentang struktur pita dan kecacatan pada suatu material melalui karakterisasi PL. Apabila hasil PL hanya memiliki satu puncak dengan energi emisi yang besarnya hampir sama dengan energi gap suatu material, menunjukkan bahwa tidak ada kecacatan yang terjadi pada material tersebut. Jika memiliki puncak emisi lebih dari satu menunjukkan adanya kecacatan yang terdapat pada material tersebut. Emisi film tipis ZnO ada dua macam yakni *near band edge* (NBE) yang terdapat pada rentang panjang gelombang  $\sim 390$  nm dan puncak emisi akibat *defect* terdapat pada panjang gelombang 450 - 700 nm. NBE merupakan proses rekombinasi elektron langsung dari pita konduksi ke pita valensi, sedangkan rekombinasi pada panjang gelombang 450 - 700 nm diakibatkan oleh adanya *defect* sehingga muncul puncak lebih dari satu. PL film

tipis ZnO dengan panjang gelombang eksitasi 325 nm ditunjukkan pada Gambar 7.5.



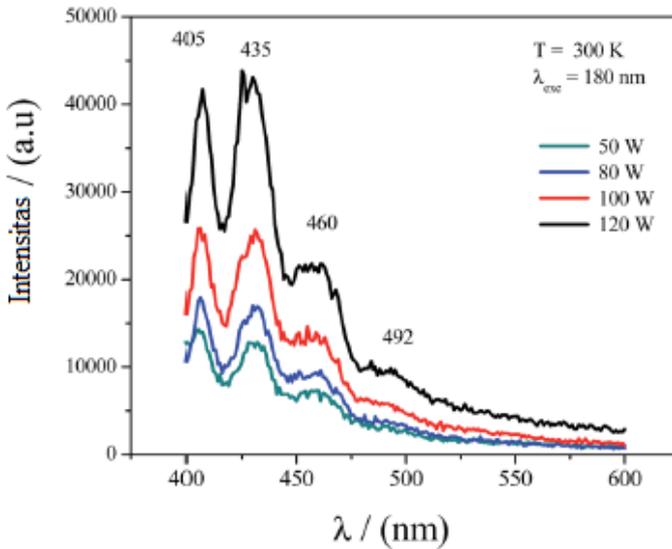
Gambar 7.5. Spektrum PL Film Tipis ZnO (Mickan, 2017)

Sebagaimana film tipis ZnO, film tipis ZnO:Al juga dapat diketahui kecacatannya berdasarkan emisi yang dihasilkan. *Defect* atau cacat pada film tipis ZnO:Al dari spektrum PL dapat diketahui berdasarkan skema yang ditunjukkan pada Gambar 7.6.



Gambar 7.6. Skema *Defect* pada Film Tipis ZnO:Al Berdasarkan Energi Puncak Emisi PL (Kaur *et al.*, 2015)

Hasil spektrum PL film tipis dipengaruhi oleh parameter-parameter yang digunakan pada saat penumbuhan film tipis. Salah satu parameter yang mempengaruhi hasil PL adalah daya plasma. Penelitian Srinatha *et al.* (2016) menunjukkan bahwa peningkatan intensitas PL sebanding dengan meningkatnya daya plasma film tipis ZnO:Al seperti pada Gambar 7.7.

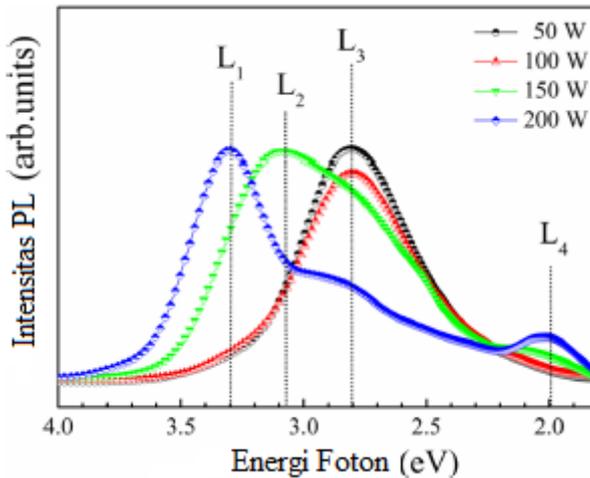


Gambar 7.7. PL Film Tipis ZnO:Al dengan Variasi Daya Plasma (Srinatha *et al.*, 2016)

Pada Gambar 7.7 terlihat bahwa penambahan daya plasma pada saat penumbuhan tidak mempengaruhi puncak-puncak emisi yang dihasilkan. Hal tersebut ditunjukkan pada semua sampel film tipis mempunyai puncak emisi didaerah 405, 435, 460, dan 492 nm ditemukan pada semua film tipis. Namun demikian intensitas emisi semakin meningkat dengan penambahan daya plasma yang digunakan pada saat penumbuhan film tipis ZnO:Al. Munculnya beberapa puncak tersebut menunjukkan bahwa *defect* terjadi pada semua film tipis yang dihasilkan.

Pada penelitian Hu *et al.* (2017), *defect* pada film tipis ZnO:Al dapat diketahui dari pergeseran puncak emisi yakni Puncak  $L_4$  berada 2,28 eV di bawah pita konduksi dan terdapat cacat *interstitial* ( $O_i$ ). Puncak  $L_3$  berada 2,80 eV di bawah pita konduksi

dan terdapat cacat *vacancy oxygen* ( $V_o$ ). Puncak emisi  $L_2$  terletak 0,22 eV di bawah pita konduksi dan diketahui sampel mengalami cacat *interstitial Zn* ( $Zn_i$ ). Puncak  $L_1$  sebagai NBE yang merupakan proses rekombinasi elektron langsung dari pita konduksi ke pita valensi ketika penggunaan daya plasma paling besar seperti ditunjukkan pada Gambar 7.8.



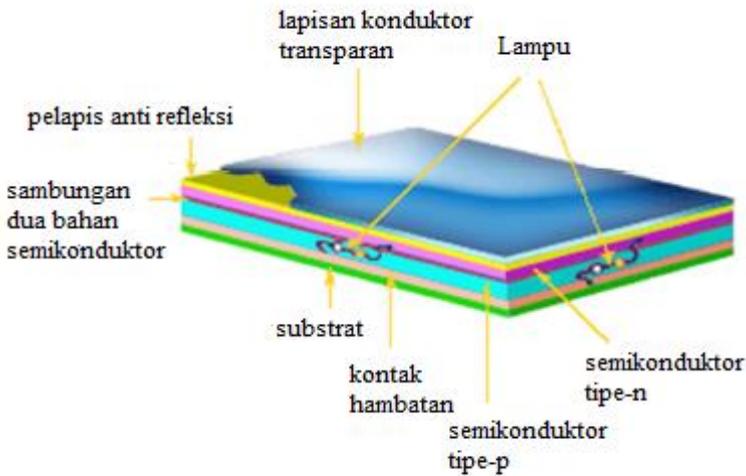
Gambar 7.8. Spektra PL Film Tipis ZnO:Al (Hu *et al.*, 2017)

## SEL SURYA

Sel surya merupakan teknologi yang dapat mengubah energi matahari menjadi energi listrik. Berdasarkan teknologinya, sel surya ada beberapa jenis yaitu monokristalin, polikristalin, dan sel surya film tipis. Sel surya monokristalin dan polikristalin jarang dimanfaatkan karena bahan yang digunakan relatif mahal dan adanya banyak ruang kosong pada panel surya sehingga efektifitas penyerapan sinar matahari menjadi berkurang. Adapun sel surya film tipis banyak digunakan karena ringan dan fleksibel (Zhang *et al.*, 2021).

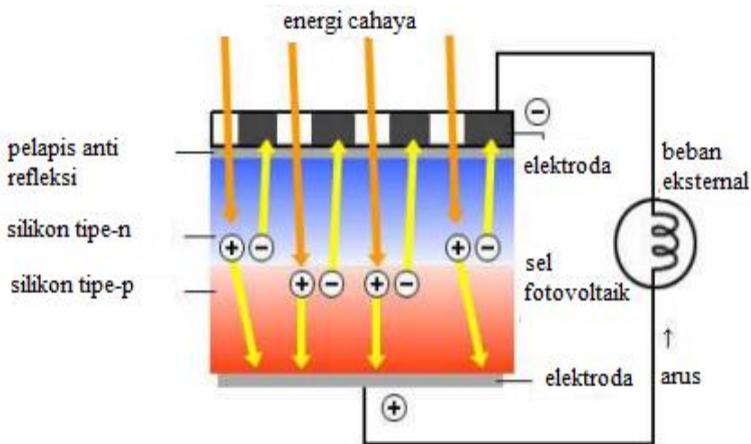
Pada sel surya, film tipis diaplikasikan untuk *Transparent Conductive Oxide* (TCO) sebagai *window layer*. TCO adalah semikonduktor yang memiliki lebar celah pita energi antara 3,50 - 4,30 eV (Govindarajan & Murali, 2021; Indris *et al.*, 2021). TCO harus memiliki *band gap* yang lebih besar dari energi foton agar

transparan pada cahaya tampak. Selain itu, TCO juga harus memiliki konsentrasi pembawa muatan yang memadai agar dapat bersifat konduktif. TCO banyak digunakan sebagai lapisan luar pada sel surya. TCO memiliki karakteristik resistivitas listrik yang rendah dan transparansi yang tinggi pada panjang gelombang visibel (Sugianto, 2015). Struktur lapisan film tipis pada sel surya ditunjukkan pada Gambar 7.9.



Gambar 7.9. Struktur Sel Surya Film Tipis (Bagher *et al.*, 2015)

Pada dasarnya sel surya terbuat dari bahan semikonduktor yang bekerja dengan proses fotovoltaiik. Proses pengubahan energi matahari menjadi energi listrik ditunjukkan dalam Gambar 7.10.



Gambar 7.10. Proses Pengubahan Energi Matahari Menjadi Energi Listrik pada Sel Surya (Sidopekso & Febriwiyanti., 2010)

Ketika energi matahari yang terdiri dari foton jatuh pada permukaan bahan sel surya, sebagian akan diserap. Pada saat permukaan bahan sel surya terkena cahaya dengan energi gap lebih dari 1,00 eV, terjadilah hubungan elektron dan *hole* melalui bahan semikonduktor. Elektron akan mengalir pada satu arah dan juga timbul aliran *hole* pada satu arah yang berlawanan sehingga timbul aliran arus yang bila dihubungkan pada suatu beban akan menimbulkan energi listrik (Sidopekso & Febriwiyanti, 2010).

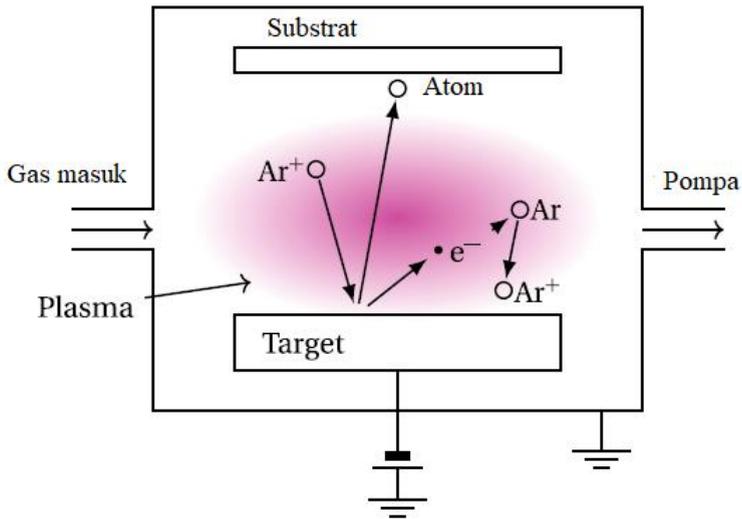
Pembuatan sel surya didesain dengan mempertimbangkan pengaruh dari parameter-parameter lain untuk mengoptimalkan kinerja dari sel surya. Oleh karenanya pembuatan sel surya masih bergantung pada parameter-parameter penting lainnya, seperti ketebalan lapisan, konsentrasi pengotor, temperatur operasional, serta parameter-parameter devais lainnya (Dharmadasa, 2014).

## DC MAGNETRON SPUTTERING

*Sputtering* merupakan proses terlemparnya materi dari suatu permukaan zat padat atau cair akibat ditumbuk oleh partikel berenergi tinggi hingga terjadi pertukaran momentum (*momentum exchange*) (Widodo, 2012). Metode yang digunakan dalam penumbuhan film tipis ZnO:Al adalah metode *sputtering*. Hal

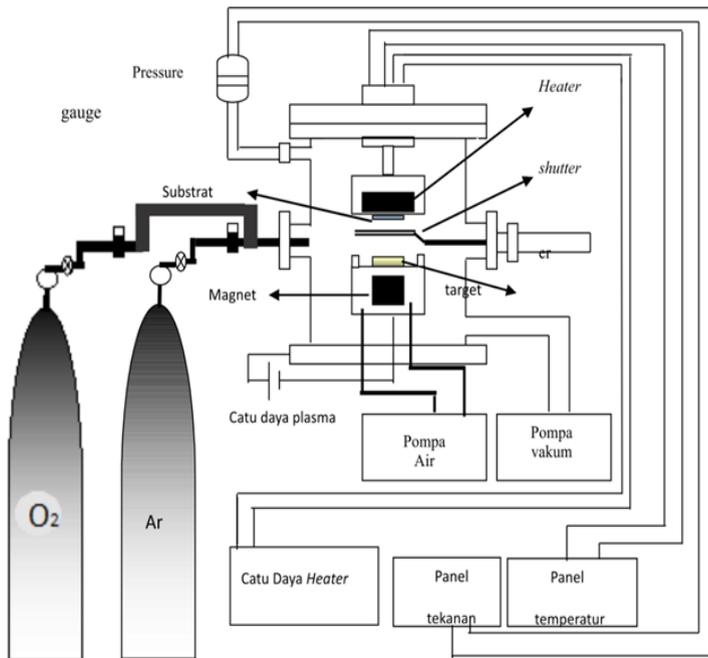
tersebut didasarkan pada kelebihan metode *sputtering* seperti dapat menghasilkan film tipis dari bahan yang mempunyai titik leleh tinggi, penghematan bahan yang akan dideposisikan, ketebalan lapisan dapat dikontrol dengan akurat dan temperatur substrat yang rendah (Sugianto *et al.*, 2016). Metode *sputtering* mempunyai beberapa tipe berdasarkan dari sumber penghasilan daya plasmanya yaitu *Radio Frekuensi (RF) sputtering* dan *Direct Current (DC) magnetron sputtering*.

*DC magnetron sputtering* terdiri dari sepasang elektroda berupa katoda dan anoda. Pada katoda dipasang target dan pada anoda dipasang substrat. Dalam *DC magnetron sputtering*, diperlukan bahan berupa gas argon sebagai gas plasma. Plasma merupakan gas yang terionisasi. Ionisasi merupakan proses munculnya ion di sekitar elektroda karena meningkatnya tegangan, sementara ion adalah atom atau molekul yang mempunyai jumlah elektron yang tidak sama dengan jumlah protonnya sehingga atom atau molekul tersebut bermuatan listrik. Penggunaan gas argon dalam penumbuhan film tipis karena argon merupakan gas mulia yang tidak bereaksi dengan bahan pelapis dan berfungsi membawa atom bahan pelapis (target) dari katoda menuju anoda. Argon sebagai gas plasma akan dipercepat dengan beda potensial sekitar ratusan hingga ribuan eV dan menumbuk elektroda negatif atau katoda. Akibatnya, atom target akan terlepas dari katoda menuju anoda. Skematik terhasilnya plasma argon pada proses *sputtering* ditunjukkan seperti Gambar 7.11.



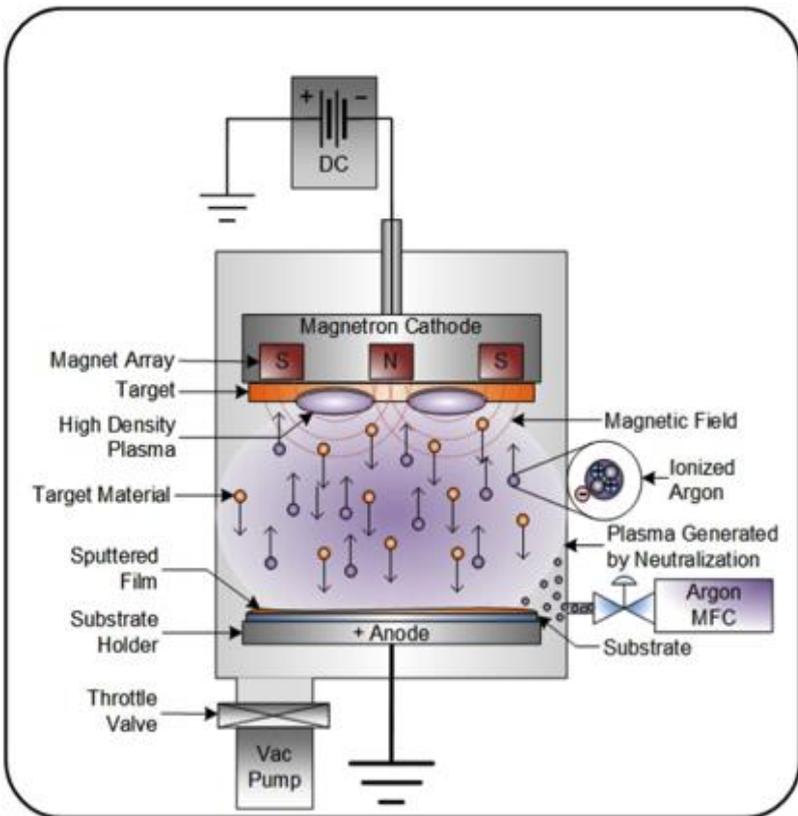
Gambar 7.11. Skematik Plasma Argon pada *Sputtering* (Mickan, 2017)

Sistem *DC magnetron sputtering* terdiri dari tabung plasma berbentuk silinder, sumber tegangan tinggi, sepasang elektroda, pemanas substrat, pendingin target, vakum, masukan gas *sputter* dan magnet. Pada proses deposisi dengan *DC magnetron sputtering* menggunakan prinsip medan magnet tertutup untuk mengarahkan atom target bergerak dari katoda menuju anoda. Pada anoda, atom target akan terdeposisi membentuk film tipis. Skematik *homemade DC magnetron sputtering* yang ada di Laboratorium Fisika FMIPA Universitas Negeri Semarang ditunjukkan pada Gambar 7.12.



Gambar 7.12. Skematik Alat *Homemade* DC Magnetic Spetturing (Marwoto, et al., 2010)

Keunggulan menggunakan *DC magnetron sputtering* dalam pembuatan film tipis sel surya adalah mampu menghasilkan lapisan yang seragam (homogen). Fabrikasi dengan menggunakan metode *DC magnetron sputtering* juga memberikan kemudahan dalam pengoperasiannya, tingkat deposisinya tinggi, prosesnya stabil, dan biaya relatif murah (Marwoto, et al., 2010). Adapun skema bagian-bagian dari sistem *DC magnetron sputtering* ditunjukkan pada Gambar 7.13.



Gambar 7.13. Skema Reaksi *DC Magnetron Sputtering* (Hughes, 2016)

Berdasarkan Gambar 7.13. dapat diketahui bahwa sistem *DC magnetron sputtering* terdiri dari anoda disertai substrat yang ditempel atom-atom dari target pada katoda. *DC magnetron sputtering* juga dilengkapi sistem magnet untuk mengatur percikan-percikan atom dari target agar terfokus pada substrat, dan juga dilengkapi sistem pendingin untuk menjaga kestabilan temperatur sistem.

## PEMBUATAN FILM TIPIS ZnO:Al

### a. Pembuatan Target

Target ZnO doping Al terbuat dari serbuk ZnO dengan kemurnian 99,999% MW09023 USA dan  $Al_2O_3$  dengan

kemurnian 99,999% MA01950 USA dengan massa total 10 gram. Mekanisme pembuatan target terbagi menjadi beberapa tahap seperti tahap pencampuran, pengepresan, dan sintering. Pada tahap pencampuran juga dilakukan penggerusan serbuk menggunakan mortar selama 5 jam. Hal ini dimaksudkan untuk mendapatkan homogenitas dari material yang digunakan secara fisikal. Selanjutnya dilakukan proses pengepresan menggunakan pompa hidrolik selama 15 menit sehingga serbuk menjadi padat dan disebut sebagai *pellet*. Ukuran *pellet* yang digunakan adalah *pellet* dengan diameter 3 cm sesuai dengan tempat didalam vakum *chamber*. Untuk ukuran *chamber* yang berbeda maka diameter *pellet* yang digunakan juga akan berbeda. Terakhir, *pellet* tersebut di *sintering* pada suhu 900 °C selama 2,5 jam kemudian didinginkan menuju temperatur ruang dan *pellet* siap digunakan sebagai target.

b. *Preparasi Substrat*

*Corning glass* merupakan substrat yang digunakan pada deposisi film tipis ZnO:Al. Preparasi yang dilakukan meliputi pemotongan substrat dengan ukuran 1 cm x 1 cm dengan menggunakan *diamond cutter*. Proses pencucian dilakukan dengan menggunakan larutan metanol selama 15 menit dilanjutkan larutan aseton 10 menit pada *ultrasonic bath*. Setelah substrat dicuci, kemudian dikeringkan menggunakan gas Nitrogen yang disemprotkan ke seluruh permukaan substrat.

c. *Deposisi Film Tipis ZnO:Al*

Deposisi film tipis ZnO:Al dilakukan dengan reaktor *home made DC magnetron sputtering*. Langkah-langkah deposisi film tipis ZnO:Al sebagai berikut,

1. Menyalakan *sistem DC Magnetron Sputtering* dengan cara menekan tombol ON.
2. Mengatur *sistem DC Magnetron sputtering* pada keadaan *chamber* terbuka menggunakan panel SET pada suhu 100 °C dan *power supply* 15 volt. Proses

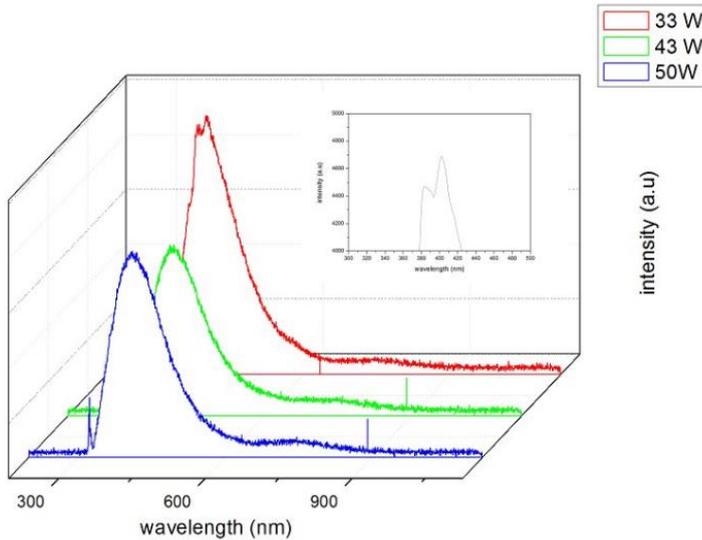
- pemanasan ini bertujuan untuk membantu merekatkan substrat pada anoda.
3. Memasang substrat pada anoda dengan perekat pasta perak, kemudian *chamber* ditutup.
  4. Menyalakan pompa rotari untuk memvakumkan *chamber* dari *DC Magnetron Sputtering*.
  5. Menyalakan alat ukur tekanan gas sampai keadaan vakum.
  6. Menyetel tekanan gas pada 500 mTorr dan suhu *chamber* 400 °C dengan sistem pendingin dinyalakan.
  7. Pada saat tekanan gas dan suhu stabil 500 mTorr dan 400 °C, kemudian mengatur daya plasma sesuai parameter, *shutter* dibuka ketika sudah stabil dan deposisi dilakukan selama 2 jam dengan daya plasma 33 W.
  8. Setelah deposisi selesai, *shutter* ditutup dan mematikan reaktor (proses *cooling down*)
  9. Setelah proses *cooling down* selesai, sampel film tipis diambil dan *chamber* dibersihkan.
  10. Selanjutnya dilakukan penumbuhan film tipis ZnO:Al menggunakan daya plasma 43 W dan 50 W berdasarkan langkah 1 sampai 9.

### **KARAKTERISASI DAN ANALISIS FILM TIPIS ZnO:Al**

Sifat optik film tipis ZnO:Al dikarakterisasi menggunakan *photoluminescence* atau Fotoluminesensi spektroskopi. Fotoluminesensi adalah proses di mana molekul menyerap foton di daerah panjang gelombang cahaya tampak, menarik salah satu elektronnya ke keadaan tereksitasi elektronik yang lebih tinggi, dan kemudian memancarkan foton saat elektron kembali ke keadaan energi yang lebih rendah. Cahaya dengan panjang gelombang yang lebih pendek dan energi lebih besar lebih mudah melakukan proses eksitasi elektron pada suatu material. Elektron di dalam bahan bergerak dari pita valensi ke keadaan tereksitasi pada pita konduksi karena proses fotoeksitasi. Ketika elektron kembali ke pita valensi dengan memancarkan cahaya, proses ini dikenal sebagai proses radiasi. Sebaliknya, jika tidak ada emisi

cahaya yang dikenal sebagai proses nonradiatif. Umumnya, bahan semikonduktor memiliki transisi radiasi antara keadaan energi pada pita konduksi dan pita valensi.

Fotoluminesensi film tipis ZnO:Al pada substrat *corning glass* yang ditumbuhkan menggunakan *homemade DC magnetron sputtering* dengan daya plasma 33 W, 43 W, dan 50 W, pada panjang gelombang 200 - 1100 nm ditunjukkan pada Gambar 7.14.



Gambar 7.14. Hasil Karakterisasi *Photoluminescence* Sampel Film Tipis ZnO:Al dengan Variasi Daya Plasma (Astuti *et al.*, 2019)

Dari Gambar 7.14 terlihat bahwa untuk film tipis ZnO:Al yang dideposisikan dengan daya plasma 43 dan 50 W memiliki intensitas puncak emisi yang berbeda yaitu berpusat pada panjang gelombang cahaya 411,7 dan 408,3 nm sesuai dengan energi foton sekitar 3,00 dan 3,02 eV. Intensitas radiasi (emisi) meningkat seiring dengan peningkatan daya plasma. Hal ini menunjukkan bahwa dengan meningkatnya daya plasma dapat meningkatkan kebolehdjian atom-atom terdeposit pada substrat (Astuti, *et al.*, 2019).

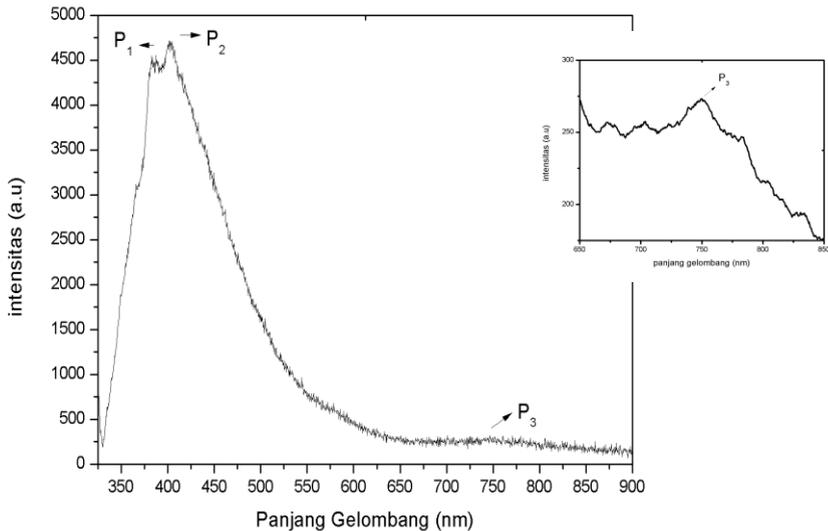
Selanjutnya, untuk film tipis ZnO:Al yang dideposisi dengan daya plasma 33 W, terdapat dua puncak spektrum fotoluminesensi; satu puncak berada di wilayah UV yang berpusat pada panjang

gelombang 385,8 nm sesuai dengan energi foton sekitar 3,20 eV dan puncak lainnya berada di wilayah cahaya tampak yang berpusat pada panjang gelombang 404,2 nm yang sesuai dengan energi foton sekitar 3,05 eV (lihat Gambar 7.15). Berdasarkan Gambar 7.14, terlihat bahwa film tipis ZnO:Al yang dideposisi dengan daya plasma rendah (33 W) memiliki intensitas emisi yang lebih tinggi. Hal ini dikarenakan pada proses pengendapan, ada unsur-unsur tertentu dari minyak di dalam pompa vakum yang naik ke dalam *chamber*. Selanjutnya, berdasarkan puncak spektrum fotoluminesensi dapat ditentukan nilai FWHM seperti ditunjukkan pada Tabel 7.3.

Tabel 7.3. FWHM dari Film Tipis ZnO:Al dengan Variasi Daya Plasma

Daya Plasma (Watt)	FWHM (eV)
33	8,70
43	9,28
50	9.55

Berdasarkan Tabel 7.2, terlihat bahwa nilai FWHM meningkat seiring dengan peningkatan daya plasma. Hal ini diasumsikan oleh pergeseran panjang gelombang pada film tipis. Selain itu, peningkatan FWHM juga diasumsikan karena adanya cacat interstisial unsur Zn pada proses peningkatan daya plasma (Hu *et al.*, 2017). Emisi yang terlihat luas dikaitkan dengan transisi elektronik dari tepi pita konduksi dekat ke akseptor level yang rendah dan transisi dari level donor yang rendah ke pita valensi (Kaur *et al.*, 2015).



Gambar 7.15. Spektrum *Photoluminescence* Kristal Film Tipis ZnO:Al dengan Daya Plasma 33W

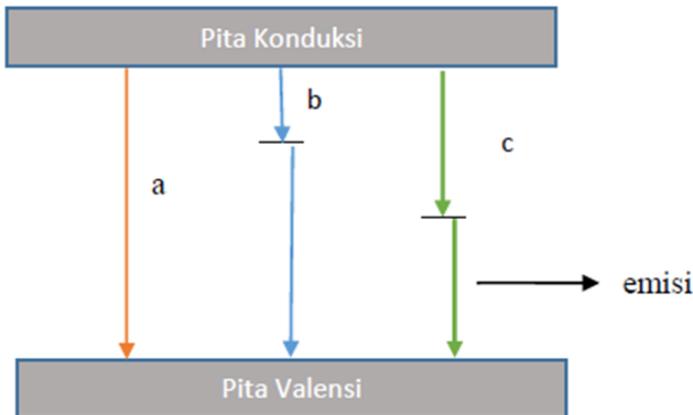
Dari Gambar 7.15 terlihat bahwa film tipis ZnO:Al yang ditumbuhkan dengan daya plasma 33W memiliki tiga puncak emisi. Puncak emisi yang pertama ( $P_1$ ) berada pada panjang gelombang 385,8 nm dengan energi foton sebesar 3,20 eV. Puncak emisi yang kedua ( $P_2$ ) berada pada panjang gelombang 404,2 nm dengan energi foton sebesar 3,05 eV, dan puncak emisi yang ketiga ( $P_3$ ) berada pada panjang gelombang 750,0 nm dengan energi foton sebesar 1,65 eV. Besarnya energi yang diemisikan, menunjukkan *defect* atau kecacatan yang terdapat pada film tipis ZnO:Al. Selanjutnya, puncak emisi  $P_1$  yang dihasilkan film tipis ZnO:Al merupakan emisi ultraviolet (UV emission) sebagai emisi karakteristik dari *band gap* ZnO:Al. Hasil ini sesuai dengan penelitian Kaur *et al.* (2015) yang menghasilkan puncak emisi ultraviolet di panjang gelombang 381,0 nm. Puncak emisi  $P_2$  berada 0,32 eV di bawah pita konduksi yang menunjukkan terjadi transisi elektron dari level  $Z_{ni}$  ke pita valensi dan terdapat cacat interstitial Zn ( $Z_{ni}$ ) pada struktur atom film tipis ZnO:Al.  $Z_{ni}$  mudah terbentuk

pada lingkungan dengan tingkat oksigen rendah pada saat penumbuhan, sehingga meningkatkan konsentrasi AlZn karena terjadi substitusi Al pada Zn (AlZn). Hal yang sama juga diungkapkan Hu *et al.* (2017) yang menghasilkan emisi pada 0,22 eV di bawah pita konduksi dan terdapat kecacatan  $Z_{ni}$ . Puncak  $P_3$  berada pada 1,60 eV di bawah pita konduksi yang menunjukkan transisi elektron dari level  $V_o$  ke pita valensi dan terdapat cacat *vacancy oxygen* ( $V_o$ ). Munculnya cacat  $V_o$  ini dimungkinkan akibat rendahnya oksigen pada proses deposisi (Hu *et al.*, 2017). Rendahnya puncak  $P_3$  menunjukkan bahwa cacat  $V_o$  yang terdapat pada film tipis ZnO:Al sangat rendah sehingga dapat dikatakan film tipis ZnO:Al yang ditumbuhkan dengan daya plasma 33W sudah memiliki kualitas yang cukup bagus.

Selanjutnya, cacat kekosongan oksigen (*vacancy oxygen*,  $V_o$ ) dan interstitial Zn ( $Z_{ni}$ ) berperan penting dalam mekanisme konduksi. Cacat kekosongan oksigen ( $V_o$ ) dan interstitial Zn ( $Z_{ni}$ ) sebagai donor mampu meningkatkan konsentrasi pembawa muatan. Adanya  $Z_{ni}$  meningkatkan konsentrasi AlZn (substitusi Al pada atom Zn) (Hu *et al.*, 2017). Substitusi Al menggantikan Zn menyebabkan elektron bebas yang bergerak semakin banyak karena terjadi vibrasi antar ikatan atom. Hal ini menjadikan film tipis ZnO:Al bersifat konduktif apabila diberikan medan listrik sehingga sesuai untuk aplikasi TCO (Sugianto *et al.*, 2016).

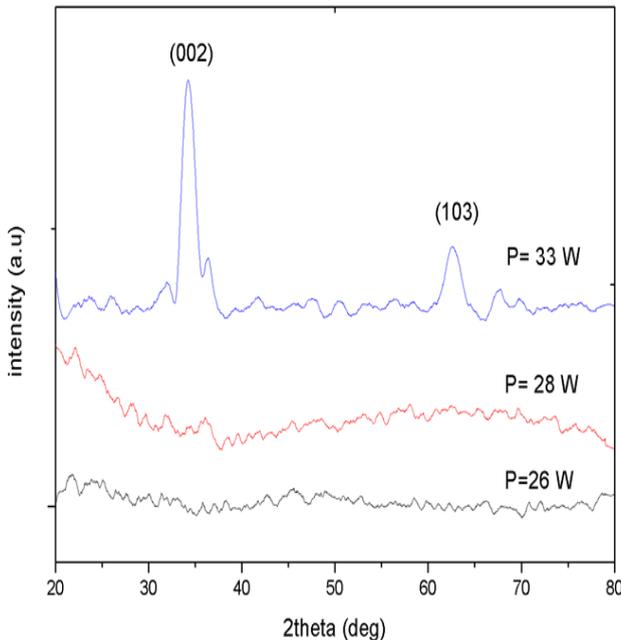
Fenomena lain yang dapat dijelaskan dari hasil karakterisasi PL adalah absorpsi optik, yang terjadi jika energi foton yang datang lebih besar dari energi gap material (film tipis). Efek dari absorpsi optik adalah terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi dan *hole* pada pita valensi. Elektron yang berada pada pita konduksi bersifat sementara atau metastabil dimana akan kembali ke pita valensi yang dikenal dengan proses rekombinasi. Peristiwa rekombinasi elektron dari pita konduksi ke *hole* di pita valensi dapat melalui dua mekanisme, yaitu dengan memancarkan radiasi atau tanpa memancarkan radiasi. Pada fenomena PL, proses rekombinasi dengan memancarkan radiasi (emisi) cahaya tampak. Banyaknya puncak emisi dari film tipis menunjukkan kemurnian dari material yang ditumbuhkan. Untuk material dengan

kemurnian dan kesempurnaan yang baik, hanya memiliki satu puncak fotoluminesen, dan untuk material dengan ketakmurnian dan *defect* atau cacat kristal yang cukup tinggi ditunjukkan dari adanya beberapa puncak fotoluminesen yang dihasilkan seperti pada penelitian Hu *et al.* (2017). Selanjutnya, banyaknya puncak PL yang muncul dapat ditafsirkan sebagai akibat adanya mekanisme lompatan *multi-defect*. Dengan kata lain, defect berperan sebagai *trapped* pada *band-tail* di dalam *band gap*. Peristiwa rekombinasi yang terjadi pada satu *defect*, kemudian dilanjutkan dengan rekombinasi pada *defect* yang lain dengan level energi yang lebih rendah sehingga menghasilkan puncak PL lebih dari satu. Film tipis ZnO:Al yang ditumbuhkan dengan daya plasma 33W memiliki tiga puncak emisi yang menunjukkan ada tiga proses rekombinasi. Tiga proses rekombinasi tersebut di antaranya *near band edge* (NBE) yaitu rekombinasi elektron langsung dari pita konduksi ke pita valensi, rekombinasi kedua yakni rekombinasi elektron dari trap Zn ke pita valensi, dan rekombinasi yang ketiga yaitu dari trap  $V_o$  ke pita valensi. Skema ketiga rekombinasi film tipis ZnO:Al berturut-turut dengan simbol a, b, dan c ditunjukkan pada Gambar 7.16.



Gambar 7.16. Skema Proses Rekombinasi Film Tipis ZnO:Al yang Ditumbuhkan Dengan Daya Plasma 33W

Sifat optik suatu film tipis juga dipengaruhi oleh bentuk kekrystalannya. Hasil dari XRD pada film tipis ZnO:Al dengan variasi daya plasma ditunjukkan pada Gambar 7.17. Data difraksi yang didapatkan dicocokkan dengan data JCPDS ZnO (Nomor kartu 01-1136).



Gambar 7.17. Spektrum XRD Film Tipis ZnO:Al pada Daya Plasma 26, 28 dan 33W

Puncak difraksi dari film tipis ZnO:Al berada pada  $2\theta = 34,3^\circ$  dan  $62,6^\circ$ . Kedua puncak difraksi tersebut menunjukkan orientasi bidang kristal (002) dan (103). Film tipis ZnO:Al dengan struktur polikristal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya (Astuti *et al.*, 2018). Sesuai teori, sebuah kristal meskipun homogen tetapi anisotrop, yang artinya sifat fisika maupun sifat kimia ke berbagai arah berbeda. Hal tersebut berarti bahwa orientasi bidang kristal (002) mempunyai sifat yang berbeda dengan orientasi bidang kristal (103). Berdasarkan perbedaan sifat dari bidang orientasi

tersebut, maka dominasi bidang orientasi memberikan informasi terhadap aplikasi dari dominasi bidang orientasi Kristal yang dihasilkan. Misalkan dominasi bidang orientasi (002) dapat dimanfaatkan untuk bahan window layer pada teknologi sel surya (Ayachi et al., 2022; Salim et al., 2021), sementara untuk dominan bidang orientasi (103) merupakan kandidat bahan devais optoelektronik pada daerah UV (Challali et al., 2020). Namun demikian, penentuan pemanfaatan suatu bahan tentunya tidak hanya ditinjau dari struktur Kristal saja, tapi juga sifat-sifat yang seperti morfologi permukaan yang dapat diketahui melalui karakterisasi scanning electron microscope (SEM) dan atau atomic force microscope (AFM), komposisi penyusun Kristal yang diketahui melalui karakterisasi energy dispersive x-ray (EDX), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). Selanjutnya juga informasi energy ikat Kristal dari bahan tersebut perlu diketahui dengan menggunakan X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), sifat Optik dan sifat listrik bahan juga perlu dipelajari dengan detail.

Gambar 7.17 menunjukkan kristal film tipis ZnO:Al yang anisotrop, yaitu memiliki dua arah bidang orientasi yang berbeda sehingga memiliki struktur atom yang berbeda pula. Puncak-puncak difraksi dari film tipis ZnO:Al menunjukkan bahwa kristal film tipis yang diperoleh bersifat polikristalin (Srinatha *et al.*, 2016). Puncak difraksi yang dominan dari film tipis ZnO:Al yang dihasilkan adalah bidang orientasi (002). Hal tersebut ditunjukkan dari tingginya intensitas puncak difraksi pada bidang (002) dibandingkan bidang orientasi (103). Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa kristal film tipis ZnO:Al yang dihasilkan adalah heksagonal wurtzite pada sumbu-c (Sulhadi *et al.*, 2015). Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa film tipis ZnO:Al yang ditumbuhkan dengan menggunakan metode homemade *DC Magnetron sputtering* untuk variasi daya plasma 33 W sudah dapat menghasilkan film tipis yang bersifat polikristal dengan struktur heksagonal wurtzite dengan dominan orientasi pada sumbu-c. Dan dengan peningkatan daya plasma lebih besar dari 33 W maka kualitas Kristal film tipisnya semakin baik. Hal tersebut didukung dengan penelitian dari Abdulrahman *et al.* (2021) yang

menyatakan bahwa dengan peningkatan daya plasma dapat meningkatkan kristalinitas dan pertumbuhan butir serta menghasilkan cacat yang lebih sedikit pada film yang terbentuk. Hal tersebut juga dikonfirmasi oleh Srinatha *et al.* (2016), fenomena tersebut terlihat jelas ketika film tipis ZnO yang didoping Al diganti dengan film tipis ZnO. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa daya plasma yang minimum yang dapat diberikan pada *homemade DC magnetron sputtering* yang ada di Laboratorium Material Film Tipis Jurusan Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengathuan Alam Universitas Negeri Semarang adalah 33 W. Hal tersebut didasarkan pada penelitian Maftuchah (2019), diperoleh bahwa untuk daya plasma kurang dari 33W maka film tipis ZnO:Al yang diperoleh masih bersifat amorf seperti yang ditunjukkan Gambar 7.17. Film tipis berstruktur amorf memiliki susunan atom yang tidak teratur sehingga interferensi dari gelombang-gelombang terdifraksi tidak mengalami interferensi konstruktif, namun interferensi destruktif. Dengan demikian gelombang yang terdifraksi mempunyai intensitas yang sangat rendah, sehingga tidak muncul sembarang puncak difraksi (Aryanto *et al.*, 2017). Rendahnya puncak difraksi disebabkan karena daya plasma yang rendah sehingga energi kinetik dan momentum atom-atom target yang menuju substrat kecil sehingga film yang tumbuh juga tidak cukup banyak. Peningkatan daya plasma selama proses penumbuhan film tipis menyebabkan energi kinetik dan momentum atom-atom target yang menuju substrat semakin bertambah.

## **SIMPULAN**

Deposisi film tipis ZnO:Al dengan variasi daya plasma dengan menggunakan metode *homemade DC Magnetron sputtering* yang ada di Jurusan Fisika, FMIPA Universitas Negeri Semarang telah berhasil ditumbuhkan. Peningkatan daya plasma pada diberikan pada proses deposisi film tipis ZnO:Al telah mempengaruhi intensitas fotoluminesensi yang dihasilkan. Hal tersebut juga ditunjukkan dengan nilai FWHM yang meningkat karena adanya pergeseran panjang gelombang emisi menuju panjang gelombang

panjang dengan meningkatnya daya plasma. Selain itu, peningkatan daya plasma juga mempengaruhi sifat kristal yang ditumbuhkan, dimana untuk daya plasma lebih dari 33 W telah bersifat Kristal dan kurang dari 33 W, film yang terbentuk masih bersifat amorf. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa, film tipis ZnO:Al yang ditumbuhkan dengan *homemade DC Magnetron sputtering* minimal dengan daya plasma 33 W.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Karya ini didukung oleh Program DIPA Fakultas MIPA Universitas Negeri Semarang dengan dana hibah dari Kementerian Pendidikan Tinggi dan Riset dengan no kontrak 042.01.2.400899/2018, tanggal 5 Desember 2018. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Agus Andi Wibowo, S.Si. yang telah membantu dalam proses teknis.

### Daftar Pustaka

- Abdulrahman, A.F., Barzinjy A.A., Hamad S.M., & Almessiere M.A., 2021. Impact of Radio Frequency Plasma Power on the Structure Crystallinity, Dislocation Density and the Energy Band Gap of ZnO Nanostructure. *ACS Omega*, 6, pp.31605-31614.
- Al-Farsi, B., Souier, T.M., Al Marzouqi, F., Al Maashari, M., Bououdiva, M., Widatallah, H.M., & Al Abri, M., 2021. Structural and Optical Properties of Visible Active Photocatalytic Al Doped ZnO Nanostructured Thin Films Prepared by Dip Coating. *Optical Materials*, 113, pp.110868.
- Al-Wardy, R.A., Abbas, A.S., & Abbas, S.I., 2021. Optical Properties of ZnO Films Prepared by CBD Technique. *Jornal of Ovonic Reaserch*, 17(1), pp.53-60.
- Aryanto, D., Husniya, N., Sudiro, T., & Hastuti, E., 2017. Perlakuan Panas Ganda Pada Fabrikasi Film Tipis AZO Nanokristal dengan Teknik Spray: Studi XRD. *Metallurgi*, 2, pp.45-52.
- Astuti, B., Sugianto, Mahmudah, S.N., Zannah, R., Putra, N.M.D., Marwoto, P., Aryanto, D., & Wibowo, E., 2018. Structural and

- Morphological Study on ZnO:Al Thin Films Grown Using DC Magnetron Sputtering. *Journal of Physics*, 983, pp.1-6.
- Astuti, B., Sugianto, Maftuchah, I., Firmahaya, N.A., Marwoto, P., Ratnasari, F.D., Muttaqin, R., Setyaningsih, N.E., Aryanto, D., & Isnaeni., 2019. Photoluminescence Study of ZnO:Al thin Films with Different Power Plasma. *Journal of Physics: Conference Series*, 1321, pp.022009.
- Astuti, B., Marwoto, P., Zhafirah, A., Hamid, N., Aryanto, D., Sugianto., Sulhadi., Putra, N.M.D., & Fianti., 2021. Structure, Morphology, and Optical Properties of ZnO:Mg thin Film Prepared by Sol-gel Spin Coating Method. *Jurnal Ilmiah Pendidikan Fisika Al-BiRuNi*, 10(2), pp.75-84.
- Ayachi M., Ayad, F., Djelloul A., Benharrat, L., & Anas, S., 2022, Synthesis and Characterization of Ni doped ZnO Thin Films Prepared by Sol Gel Spin Coating Method. *Semiconductor*, 55, pp.482-490.
- Bahedi, K., Addou, M., Jouad, M.E., Sofiani, Z., Oauzzani, H.E., & Sahraoui, B., 2011. Influence of Strain/Stress on The Nonlinear-optical Properties of Sprayed Deposited ZnO:Al Thin Films. *Applied Surface Science*, 257(18), pp.8003–8005.
- Bagher, A.M., Vahid, M.M.A., & Mohsen, M., 2015. Types of Solar cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics*, 3(5), pp.94-113.
- Barman, B., Suarmi, S.K., & Dutta, V., 2021. Fabrication of Highly Conducting ZnO/Ag/ZnO and AZO/Ag/AZO Transparent Conducting Oxide Layer Using RF Magnetron Sputtering at Room Temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 129, pp.105801.
- Bazant, P., Kuritka, I., Munster, L., Machovsky, M., Kozakova, Z., & Saha, P., 2014. Hybrid Nanostructured Ag/ZnO Decorated Powder Cellulose Fillers for Medical Plastics with Enhanced Surface Antibacterial Activity. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 25, pp.2501–2512.
- Challali, F., Mendil, D., Touam T., Chouveau, T., Bockelee, V., Sanchez, A.G., Chelouche, A., & Besland, M.P., 2020, Effect of RF Sputtering Power and Vacuum Annealing on the Properties

- of AZO Thin Films Prepared from Ceramic target in Confocal Configuration, *Materials Science in Semiconductor processing*, 118, pp.105217.
- Cuandra, J.G., Porcar, S., Fragu, D., Stoyanova-Lyu Denova, T., & Carda, J.B., 2021. Enhanced Electrical properties of Alkali Doped ZnO Thin Films with Chemical process. *Solar*, 1, pp.30-40.
- Das, D., & Mondal, P., 2014. Photoluminescence Phenomena Prevailing in c-axis Oriented Intrinsic ZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *RSC Advances*, 4, pp.35735.
- Dharmadasa, I.M., Bingham, P.A., Echendu, O.K., Salim, H.I., Druffel, T., Dharmadasa, R., Sumanasekera, G.U., Dharmasena, R.R., Bergacheva, M.B., Mit, K.A., Urazov, K.A., Bowen, L., Walls, M., & Abbas, A., 2014. Fabrication of CdS/CdTe-Based Thin Film Solar Cells Using an Electrochemical Technique. *Coatings*, 4(3), pp.380-415.
- Durri, S., 2015. Karakterisasi Sifat Optik Lapisan Tipis ZnO doping Al yang dideposisi di atas Kaca dengan Metode Sol-Gel Teknik SprayCoating. *Jurnal Fisika Indonesia*, 55(19), pp.38-40.
- Fakharan, Z., & Dabirian, A., 2021. Metal Grid Technologies for Flexible Transparent Conductors in Large Area Opoelectronics Current. *Applied Physics*, 31, pp.105-121.
- Filipponi, L., & Duncan, S., 2013. *Nanotechnologies: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities*. Luxembourg: European Union.
- Gorban, O., Dankenko, I., Gorban, S., Volkova, G., Akhkozar, L., & Doroshenko, T., 2021. Photoactive Widegap Oxide Doped ZnO with Non-Stoichiometric Matrix: Aspects of Formation. *Topics in Catalyst*, 64, pp.797-805.
- Govindarajan, R., & Murali, K.R., 2021. Optical Performance of Thin Films Prepared by Sol Gel Deep Coating Technique using Acrylamide Route. *Research Square*, 2021, pp.1-16.
- Hu, Y.M., Li, J.Y., Chen, N.Y., Chen, C.Y., Han, T.C., & Yu, C.C., 2017. Effect of Sputtering Power on Crystallinity, Intrinsic Defects, and Optical and Electrical Properties of Al-doped ZnO

- Transparent Conducting Thin Films for Optoelectronic Devices. *Journal of Applied Physics*, 121(8), pp.1-6.
- Hughes, M., 2016. *The Global Source Semicore Equipment Inc.* USA.
- Kara, R., & Siab, R., 2021. Parametric Study of Seed Layer Assisted Electrochemical Growth of High Quality ZnMgO Thin Films on ZnO Coated FTO Substrates: Effect of Seed Layer Thickness. *Applied Physics A*, 127, pp.793.
- Kaur, G., Mitra, A., & Yadav, K.L., 2015. Pulsed Laser Deposited Al-doped ZnO Thin Films for Optical Applications. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(1), pp.2-21.
- Khatibani, A.B., & Shabankhah, A., 2021. Fabrication and Ethanol Sensing of Sol Gel Grown ZnO Oxide Powder, the Effect of Cobalt and Copper Doping. *Applied Physics A*, 127, pp.308.
- Khlayboonme, S.T., & Thowladda, W., 2021. Impact of Al doping on Structural, Electrical and Optical Properties of Sol Gel Dip Coating ZnO:Al Thin Film. *Materials Research Express*, 8(7), pp.76402.
- Kumar, M., Chauhan, M.S., Akhtar, M.S., & Umar, A., 2021. Effect of Cerium Ions in Ce Doped ZnO Nanostructures on Their Photocatalytic and Picric Acid Chemical Sensing. *Ceramics International*, 47(3), pp.3089-3098.
- Lewis, P.M., Deepak, H.N., Choudhari, K.S., & Kulkarni, S.D., 2022. White Light Emitting ZnO Nano Particles Exhibiting Color Temperature Tunability with Near UV Excitation and High Color Rendering. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 138, pp.106284.
- Li, Z., Li, J., Lei, J., Xiong, M., Wang, N., & Zhang, S., 2021. First Principles Study of Structure, Electrical and Optical Properties of Al and Mo Co-doped ZnO. *Vacuum*, 186, pp.110062.
- Li, Y., & Meng, J., 2014. Al-doping Effects On Structure and Optical Properties of ZnO Nanostructures, *Materials Letters*, 117, pp.260-262.
- Maftuchah, I., 2019. Studi Struktur, Morfologi Permukaan, dan Photoluminescence Film Tipis ZnO:Al dengan Metode DC Magnetron Sputtering. *Skripsi*. Semarang: FMIPA UNNES

- Maldonado, F., & Stashans, A., 2010. Al-doped ZnO: Electronic, Electrical and Structural Properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, pp.784 – 787.
- Marwoto P., Mustaanah., Sugianto., & Sulhadi., 2010. Struktur dan Sifat Optik Film Tipis Galium Oksida Doping ZnO (2%) yang Difabrikasikan dengan DC Magnetron Sputtering. *Prosiding Pertemuan Ilmiah XXIV HFI Jateng & DIY*, pp.122-127
- Marwoto, P., Sugianto., Sulhadi., Aryanto, D., Wibowo, E., & Yanti., 2015. Highly Oriented ZnO:Al Thin Films as an Alternative Transparent Conducting Oxide (TCO) for Windows Layer of Solar Cells. *Advanced Materials Research*, 1123, pp.364-367.
- Marwoto, P., Fatiatun., Sulhadi., Sugianto., & Aryanto, D., 2016. Effects of Argon Pressure on the Properties of ZnO:Ga Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering. *AIP Conference Proceedings*, 1719, pp.030016.
- Mikhilif, H.M., Dawood, M.O., Abdul Munew, O.M., & Mejbek, M.K., 2021. Preparation of High Performance Room Temperature ZnO Nanostructure Gas Sensor. *Acta Physica Polonica A*, 140(4), pp.320-326.
- Ming-Yu, Y., Tao-Hsin, C., Po-Hsun, L., Sheng-Lung, Tu., & Yun, H.S., 2021. Effect of Annealing Temperature on Structural and Opto Electronics Properties of ZnO doped ZnO Thin Films for Photo Sensors. *Sensors and Materials*, 33(11), pp.3941-3948.
- Mickan, M., 2017. *Deposition of Al-doped ZnO Films by High Power Impulse Magnetron Sputtering* Part of Joint European Doctoral Program in Materials Science and Engineering (DocMASE) in Collaboration with Institut Jean Lamour. France: University of Lorraine. pp.1-67.
- Mourad, S., El Ghoul, J., Khetrou, A., Mari, B., Abdel Ali, N., Khouqeer, G., El-Mir, L., & Khirouni, K., 2022. Effect of Oxygen Annealing Treatment on Structural, optical and Electrical Properties of In Doped ZnO Thin Films Prepared by PLD Technique. *Physics B: Condensed Matter*, 628, pp.413577.
- Murkute, P., Ghadi, H., Sushama, S., & Chakrabarti, S., 2021. Realization of High Quality RF Sputtered ZnMgO (x = 15%)

- Thin Films by Post Growth Annealing Temperature. *Superlattices and Micro Structures*, 156, pp.106977.
- Mursal., & Yuvita, E., 2015. The Effect of Pre-annealing Temperature on Structural Characteristics of ZnO Thin Films Deposited by Sol-Gel Method. *Jurnal Teori dan Aplikasi Fisika*, 4(1), pp.43-48.
- Ozcoban, M.S., Isenkuj, M.E., Sevgen, S., Acarer, S., & Tufekci, M., 2021. Modelling the Effect of Nanomaterials Addition on the Permeability of the Cocupated Clay Soil using Machine Learning Based Flow Resistance Analysis. *Applied Sciences*, 12(1), pp.186.
- Patel, N.H., 2015. *Basic Principle, Working and Instrumentation of Experimental Techniques*. Gujarat: Sardar Patel University.
- Qi, L.L., 2014. Study on Preparation of Porous ZnO Microspheres and Photocatalytic Performance. *Applied Mechanics and Materials*, 686, pp.45-50.
- Rodnyi, P.A., & Khodyuk, I.V., 2011. Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide (Review). *Opticals and Spectroscopy*, 111, pp.776-785.
- Salim, K., Amroun, M.M., & Azzaoui, W., 2021, Influence of Doping Concentration on the properties of Tin Doped Zinc Oxide Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis for Photovoltaic Applications. *Int. J. Thin Film Sci Tec*, 10(3), pp.197-204.
- Shaba. E.Y., Jacob, J.O., Tijani, J.O., & Suleiman, M.A.T., 2021. A Critical Review of Synthesis Parameters Affecting the Properties of Zinc Oxide Nanoparticle and Its Application in Wastewater Treatment. *Applied Water Science*, 11, pp.41-48.
- Sidopekso, S., & Febriwiyanti, A.E., 2010. Studi Peningkatan Ouput Modul Surya dengan Menggunakan Reflektor. *Berkala Fisika*, 12 (3), pp.101-104.
- Singh, P., Singh, K.R.B., Singh, J., Prasad, P., & Singh, R.P., 2021. Bioinspired Triangular ZnO Nanoclusters Synthesized by *Argyrea nervosa* nascent Leaf Extract for the Efficient Electrochemical Determination of Vitamin C. *RSC Advance*, 11, pp.25752-25763.
- Srinatha, N., No, Y.S., Kamble, V.B., Chakravarty, S., Suriyamurthy, N., Angadi, B., & Choi, W.K., 2016. Effect of RF Power on The

- Structural, Optical and Gas Sensing Properties of RF-sputtered Al doped ZnO Thin Films. *RSC Advances*, 6(12), pp.9779–9788.
- Sugianto., Marwoto, P., Astuti, B., Zannah, R., & Yanti., 2015. Pengaruh Temperatur Deposisi terhadap Struktur dan Sifat Optik Film Tipis ZnO:Al dengan metode DC Magnetron Sputtering. *Jurnal Fisika*, 5(2)., pp.1-7.
- Sugianto., Zannah, R., Mahmudah, S.N., Astuti, B., Putra, N.M.D., Wibowo, A.A., Marwoto, P., Aryanto, D., & Wibowo, E., 2015. Pengaruh Temperatur Annealing Pada Sifat Listrik Film Tipis Zinc Oksida Doping Aluminium Oksida. *Jurnal MIPA*, 39(2), pp.115-122.
- Sulhadi., Fatiatun., Marwoto, P., Sugianto., & Wibowo, E., 2015. Variasi Suhu Deposisi pada Struktur, Sifat Optik dan Listrik Film Tipis Seng Oksida dengan Doping Galium (ZnO:Ga). *Jurnal Pendidikan Fisika Indonesia*, 11(1), pp.93-99.
- Taylor, C.M., Ramires-Canon Angela, Wenk, J., & Mattia, D., 2019. Enhancing the Photocorrosion Resistance of ZnO Nanowires Photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 378, pp.120799.
- Vu, D.V.K.D.H., Nguyen, C.X., & Trinh, T.Q., 2019. Comparison of Structural at Electrical Properties of ZnO Based n-type Thin Films with Different Dopant for Thermo Electric Applicarion. *Journal of Sol Gel Science and Technology*, 91, pp.146-153.
- Widodo, S., 2012. Teknologi Pendeposisian Film Tipis Metal Dengan Metode DCSputtering. *Seminar Nasional Fisika*, 1, pp.76-81.
- Xin, M., 2021. Growth Temperature on ZnO:Al Thin Films Morphology and Optical Properties. *Surface Enineering*, 37(37), pp.1476-1483.
- Zayed, M., Ahmed, A.M., & Shaban, M., 2019. Synthesis and Characteruzation of Nano Porous ZnO and Pt/ZnO Thin Films for Dye Degradation and Water Splitting Application. *International Journal of Hydrogen Eneregy*, 44(33), pp.17630-17648.

- Zhang, S., Zhang, T., Liu, Z., Wang, J., Yu, L., Xu, J., Chen, K., & Baburrocas, P.R., 2021. Highly Flexible Radial Tandem Junction Thin Film Solar Cells With Excellent Power to Weight Ratio. *Nano Energy*, 86, pp.106121.
- Zheng, J., Zhaq, Q., Tang, T., Yincalvin, J., Quilty, D., Renderos, G.D., Liu, X., Deng, Y., Wang, L., & Archer, L.A., 2021. Reversible Epitaxial Electrodeposition of Metals in Battery Anodes. *Science*, 366(6465), pp.645-648.

## BAB VIII. PENGARUH KOMPOSISI BAHAN TERHADAP *MECHANICAL PROPERTIES* PADA *CRUCIBLE* UNTUK PELEBURAN ALUMINIUM

Rusiyanto<sup>1</sup>, D.F. Fitriyana<sup>1</sup>, R.D. Widodo<sup>1</sup>, W. Widayat<sup>1</sup>,  
Heri Yudiono<sup>1</sup>, Ari Dwi Nur M<sup>1</sup>, Hendrix Firmansyah<sup>1</sup>,  
Sudiyono<sup>1</sup>, Wara Dyah Pita Rengga<sup>1</sup>, M.S. Ilham<sup>1</sup>, Casminto<sup>1</sup>,  
dan I. Sanubari<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Mesin FT Universitas Negeri Semarang

me\_rusiyanto@mail.unnes.ac.id  
deniifa89@mail.unnes.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.15294/ikv1i1.80>

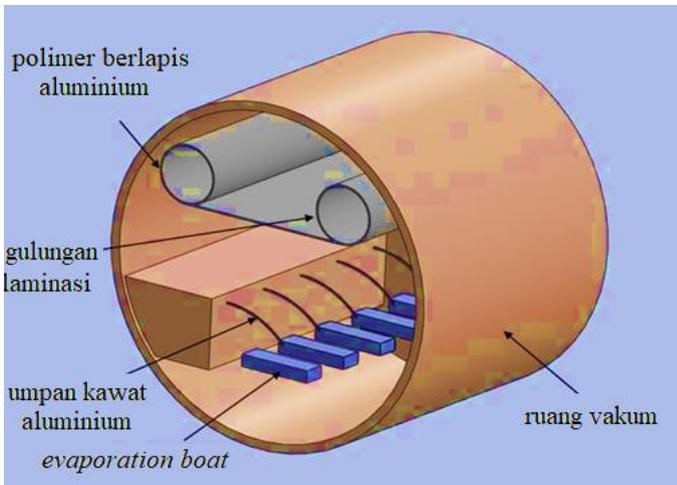
### Abstrak

*Crucible* terbuat dari bahan keramik atau logam yang digunakan untuk meleburkan logam atau bahan lainnya pada suhu yang sangat tinggi sebelum dituangkan pada suatu cetakan. Pada buku ini akan membahas tentang pengaruh komposisi bahan penyusun *crucible* terhadap sifat mekanik yang dihasilkan. *Crucible* dibuat dengan mencampurkan semen tahan api, limbah *evaporation boats*, pasir silika, grafit dan kaolin dengan komposisi tertentu. Proses pencampuran bahan dilakukan selama 60 menit dengan penambahan air sebanyak 25% dari total berat material. Proses kompaksi dilakukan dengan tekanan sebesar 80 kg/cm<sup>2</sup>. Spesimen yang terbentuk didinginkan pada suhu 30°C selama 7 hari sebelum di sintering. Proses *sintering* dilakukan pada suhu 1200°C selama 2 jam menggunakan *furnace* untuk menghasilkan produk akhir. Proses karakterisasi menggunakan pengujian *impact* sesuai dengan ASTM D256 dan pegujian makrografi. Hasil pengujian menunjukkan spesimen F memiliki kekuatan *impact* yang lebih besar dibandingkan spesimen yang lain yaitu sebesar 0,018 J/mm<sup>2</sup>. Hasil pengujian makrografi pada semua spesimen menunjukkan patahan *brittle* yang ditandai dengan patahan datar.

Kata kunci: *Crucible*, *Evaporation Boats*, Pasir Silika, Grafit, Kaolin

## PENDAHULUAN

*Evaporation boats* merupakan suatu paduan material yang digunakan untuk memproduksi lapisan aluminium tipis pada aplikasi dekoratif, plastik, gelas atau kemasan makanan pada ruangan vakum ( Mukhopadhyay *et al.*, 2009). Proses metalizing plastic adalah sebuah proses yang dilakukan dengan memanaskan aluminium menggunakan *evaporation boats* hingga titik lebur di ruang hampa sehingga atom dan molekul akan menguap dan menempel pada permukaan plastik yang bergerak dengan kecepatan tinggi lalu didinginkan dengan cepat sehingga mengkristal dan membentuk lapisan tipis di seluruh lapisan plastic seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.1. Proses *metalizing plastic* yang dilakukan pada aplikasi kemasan makanan pada suatu *vacuum chamber* biasanya memiliki ketebalan  $\pm 50$  nm (Bayus, 2015).

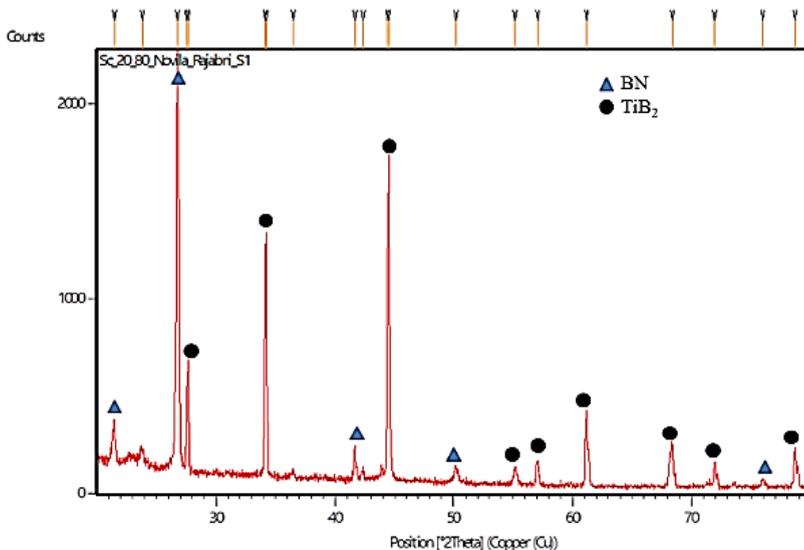


Gambar 8.1. Skema Proses *Metalizing Plastic* pada *Vacuum Chamber* (Bayus, 2015)

Teknologi ini banyak digunakan oleh industri manufaktur *metalizing plastics* yang menghasilkan produk kemasan makanan. Adanya lapisan metal aluminium pada kemasan makanan bertujuan untuk menghilangkan kontaminasi bahan makanan oleh

mikro organisme. Namun dalam operasinya, industri yang bergerak pada bidang ini selalu menghasilkan *evaporation boats*. Hal ini dikarena *life span* material *evaporation boats* hanya 15 jam (Bayus, 2015). Setelah waktu tersebut, diperlukan penggantian *evaporation boats* untuk mempertahankan keefektifan proses *metalizing plastic*. Hal inilah yang menyebabkan besarnya volume limbah *evaporation boats* yang dihasilkan pada industri metalisasi plastik.

Limbah *evaporation boats* memiliki kandungan *Boron Nitride* (BN) dan *Titanium Diborida* ( $\text{TiB}_2$ ) yang memiliki sifat konduktif elektrik dengan resistensi tinggi terhadap bahan kimia dan panas (3M Advanced Materials, 2015). Selain itu kombinasi material tersebut memiliki sifat konduktivitas termal yang tinggi dengan titik leleh mencapai  $2700^\circ\text{C}$ . Selain itu sifat bahan tersebut memiliki ketahanan oksidasi mencapai  $1000^\circ\text{C}$  sehingga sangat cocok jika diaplikasikan pada *crucible*, kowi atau *refractory* (Fajri *et al.*, 2021).



Gambar 8.2. Hasil Uji XRD pada Limbah *Evaporation Boats* (Fajri *et al.*, 2021)

Hasil uji XRD pada limbah *evaporation boats* ditunjukkan pada Gambar 8.2. Hasil uji menunjukkan bahwa BN dan  $\text{TiB}_2$  yang

cukup tinggi dengan kristalinitas yang tinggi. Puncak yang dihasilkan cukup tinggi. Kombinasi dari BN dan TiB<sub>2</sub> mengakibatkan limbah *evaporation boats* memiliki kesamaan sifat *chemical*, *mechanical* dan *electrical* yang sama dengan *evaporation boats* sebelum digunakan seperti yang ditunjukkan pada Tabel 8.1.

Tabel 8.1. Sifat Fisik dan Mekanik pada *Evaporation Boats* (3M Advanced Materials, 2015)

<i>Property</i>	<i>Value</i>
<i>Density, (g/cm<sup>3</sup>)</i>	> 2.75
<i>Porosity, P (%)</i>	< 3
<i>Brinell hardness (HB 2.5/40)</i>	45
<i>Flexural strength, 4-point bending, (MPa)</i>	70
<i>Young's modulus, E (GPa)</i>	55
<i>Fracture toughness K<sub>Ic</sub> (MPa √m)</i>	1.8
<i>Thermal conductivity at 20°C, λ(W/mK)</i>	80
<i>Resistivity at 1600°C, Rel (10<sup>-6</sup> Ωcm)</i>	1300 – 4800

U.S Patent dengan nomor paten 3256103 yang berjudul *Refractory Article* diajukan oleh Martin A. Roche, Jr., and Joseph C. Fisher, Jr., Fostoria. Pada paten tersebut menyebutkan BN dan TiB<sub>2</sub> dapat digunakan untuk memperbaiki *high temperature properties* dan meningkatkan *thermal cracking resistance* saat diaplikasikan pada aluminum *vaporization crucibles* dan *boats*. Invensi pada paten tersebut menggunakan metode *hot pressing* dengan komposisi campuran masing-masing titanium boride (T, boron nitrida dan titanium nitrida masing-masing sebesar 10-89%, 10-89%, dan 1- 10% (Roche, *et al.*, 1966).

U.S Patent dengan nomor paten 3544486 yang berjudul *Refractory Bodies Containing Aluminum Nitride (AlN), Boron Nitride And Titanium Boride* diajukan oleh Edmund M. Passmore, dan Wilmington, Mass. Pada paten tersebut bahan keramik yang bersifat menghantarkan listrik (konduktif) dibuat dengan campuran Aluminum Nitrida, Boron Nitrida dan Titanium Borida. Campuran ketiga bahan tersebut dilakukan proses *vacuum hot pressing* sehingga mampu menghasilkan material keramik yang bersifat sangat konduktif pada suhu tinggi karena memiliki *thermal*

*stability* dan *chemical inertness* yang baik. Penambahan AlN yang memiliki *sinterability* yang baik, membuat kombinasi material ini cocok diaplikasikan untuk refraktori (Edmund M. Passmore, Wilmington, 1994).

Limbah *evaporation boats* merupakan potensi besar untuk pemanfaatan dan pengelolaan limbah dimasa depan. Ketersediaan limbah *evaporation boats* dalam jumlah besar menunjukkan material BN dan TiB<sub>2</sub> yang melimpah. Penelitian ini dilakukan untuk memanfaatkan limbah *evaporation boats* sebagai material *crucible* untuk peleburan aluminium. Selain mengurangi dampak lingkungan karena pencemaran limbah, penelitian ini juga dapat digunakan sebagai cara untuk meningkatkan nilai tambah dan nilai ekonomi limbah *evaporation boats* pada industri yang bergerak pada bidang metalising plastik. Peluang komersialisasi produk *crucible* ini masih sangat luas. Hal ini karena tingginya kebutuhan *crucible* untuk industri peleburan berbagai jenis logam yang ada di tanah air.

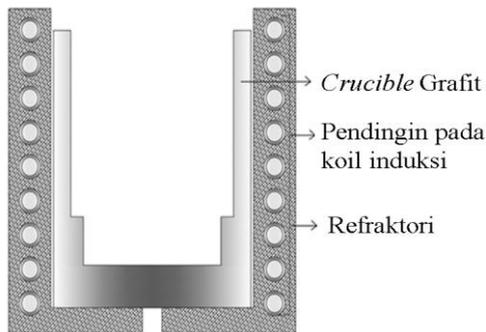
Minimumnya jumlah produsen dalam negeri, mengakibatkan tingginya nilai impor *crucible*. Selama tahun 2017-2020, nilai total impor *crucible* mencapai 5.552.135 (US \$) atau sekitar Rp 79.444.389.288,00 (BPS, 2021). Dari data tersebut, nilai rata-rata impor selama 2017-2020 sebesar 1.388.034 (US \$) per tahun atau sekitar Rp 19.861.097.322 per tahun. Jika asumsi *Gross Margin* yg ditambahkan 40% maka *Market size Crucible import* adalah 1.943.247 (US \$) per tahun atau sekitar Rp 27.805.532.674,00 per tahun.

### **KOWI/CRUCIBLE**

Pengecoran logam adalah proses pembuatan benda dengan menuangkan logam cair ke dalam rongga cetakan. Pengecoran logam dapat dilakukan untuk bermacam - macam logam seperti, baja paduan, tembaga, aluminium, besi, dan baja, serta paduan lain (Leman et al., 2014). Dalam proses produksinya, pengecoran logam membutuhkan dapur lebur yang dirancang untuk mencairkan logam dan paduannya. Selanjutnya logam cair tersebut dituang ke

dalam cetakan untuk menghasilkan produk akhir (Hakim, 2010; Mubarak et al., 2020; Sundari, 2011).

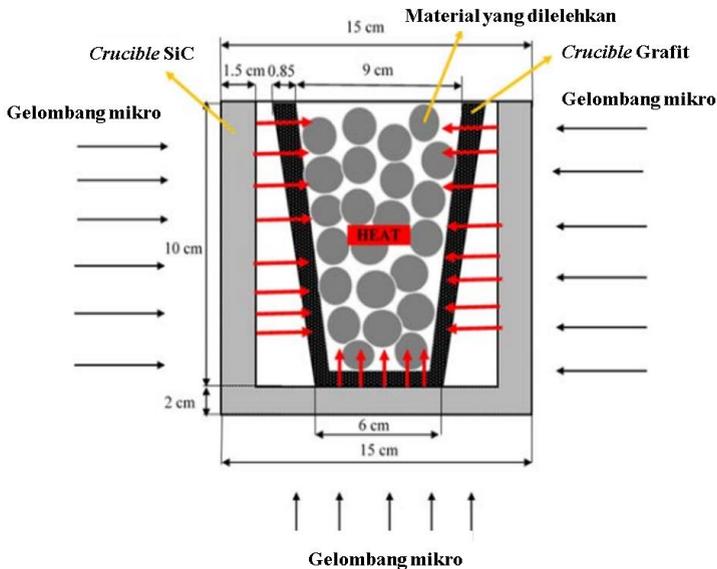
Kowi atau *crucible* merupakan sebuah wadah yang digunakan untuk meleburkan atau mencairkan logam pada proses pengecoran (*casting*) atau dapat juga digunakan untuk memanaskan bahan dalam proses perlakuan panas (Hendronursito et al., 2019). Dalam pengertian lain, Kowi atau *crucible* adalah wadah yang terbuat dari keramik atau logam yang digunakan untuk meleburkan atau memurnikan material logam dan paduannya pada suhu yang sangat tinggi (Przylucki et al., 2018). Kowi atau *crucible* dapat digunakan untuk meleburkan paduan nonferrous, tembaga, aluminium, dan timah hitam. Peleburan besi cor dapat dilakukan menggunakan dapur induksi frekuensi rendah (kupola). Dapur induksi frekuensi tinggi digunakan untuk melebur material yang tahan pada temperatur tinggi. Peleburan aluminium dengan skala kecil dan skala sedang biasanya dilakukan menggunakan tungku *crucible*. Ciri khas tungku *crucible* yaitu berbentuk krus menyerupai pot dengan diameter atas yang lebih lebar seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.3 dan Gambar 8.4.



Gambar 8.3. Penggunaan *Crucible* pada Dapur Induksi (Patidar et al., 2017)

Daya tahan atau masa pakai dari sebuah *crucible* tergantung pada kualitasnya agregat yang tidak hanya harus tahan suhu tinggi tetapi juga bersifat *inert* atau tidak bereaksi secara kimia dengan

bahan *fused solid materials* dan *tangled gas*. Pada umumnya, *failure* atau kegagalan suatu *crucible* tidak dapat dihindari karena penggunaan yang dilakukan secara terus menerus (Hendronursito *et al.*, 2019).



Gambar 8.4. Penggunaan *Crucible* pada *Microwave Furnace* (Mitrică *et al.*, 2020)

Kegagalan yang terjadi pada *crucible* dapat dibagi menjadi dua jenis yaitu retak dan deformasi. Retak pada *crucible* dapat menyebabkan kebocoran cairan peleburan sehingga mengganggu produksi proses yaitu menyusutkan volume cairan peleburan; penurunan suhu yang menyebabkan kegagalan pengecoran karena tidak menghasilkan model pengecoran yang diinginkan. Deformasi yang terjadi pada *crucible* disebabkan oleh bahan *crucible* tidak dapat menahan suhu tinggi selama proses peleburan yang terjadi berkali-kali (Hendronursito *et al.*, 2019).

Oleh sebab itu, *crucible* harus memiliki karakteristik material dengan kemurnian tinggi, butiran halus, konduktivitas termal yang baik, kepadatan tinggi, porositas rendah, ketahanan terhadap korosi, ketahanan terhadap *thermal shock*, stabilitas termal yang

baik, permeabilitas rendah, kekuatan mekanik yang tinggi, dan ketahanan oksidasi yang baik (Chen *et al.*, 2019). Selain itu, kekerasan pada *crucible* sangat berpengaruh terhadap kualitas dan *lifetime* pada *crucible*. *Crucible* dengan nilai kekerasan yang rendah dapat menyebabkan serbuk yang terkandung dalam kowi ikut tercampur pada proses peleburan sehingga dinding pada *crucible* tergerus dan tidak tahan lama. Semakin tinggi nilai kekerasan pada material pada *crucible* mengakibatkan *fatigue strength* meningkat (Henschel *et al.*, 2017).

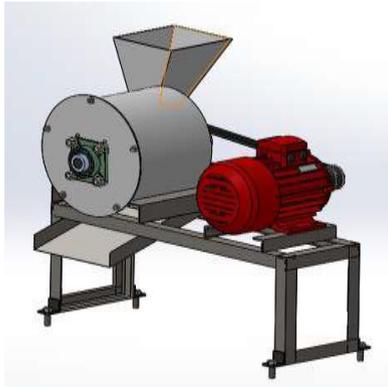
### Produksi *Crucible* dengan Berbagai Komposisi Bahan

#### 6) Persiapan Bahan Baku



Gambar 8.5. Limbah *Evaporation Boats*

Bahan yang digunakan pembuatan *crucible* adalah limbah *evaporation boats*, kaolin, semen tahan api, pasir silika dan grafit. Limbah *evaporation boats* yang diperoleh dari PT 3M (Gambar 8.5) dihaluskan menggunakan mesin *crusher* (Gambar 8.6). Proses pengayakan atau *meshing* dilakukan dengan mesh 80 (Gambar 8.7) untuk menghasilkan serbuk limbah *evaporation boats* (Gambar 8.8).

Gambar 8.6. Mesin *Crusher*Gambar 8.7. Ayakan *Mesh 80*

Selain limbah *evaporation boats*, pada penelitian ini juga menggunakan material semen tahan api, pasir silika, kaolin, dan grafit sebagai campuran untuk membuat spesimen *crucible*. Semen tahan api yang digunakan adalah *castable C-16* yang banyak digunakan pada aplikasi perekat batu tahan api, *furnace*, tungku peleburan, *incenerator*, cerobong, *ducting*, dan *rotary kilns*. Pasir silika memiliki titik lebur dan berat jenis masing-masing sebesar  $1715^{\circ}\text{C}$  dan  $2,65 \text{ g/cm}^3$ . Pasir silika banyak digunakan pada industri ban, karet, gelas, semen, beton, keramik, elektronik, dan cat. Material grafit hitam dari serbuk baterai diperoleh dari industri pengecoran logam Ceper Klaten, sedangkan lempung kaolin asli Belitung diperoleh dari toko kimia Indrasari, Kota Semarang, Jawa Tengah.



Gambar 8.8. Serbuk Limbah *Evaporation Boats*

## 2) Pencampuran bahan-bahan

Komposisi bahan yang digunakan pada proses pembuatan *crucible* ditunjukkan pada Tabel 8.2. Proses *mixing* bahan baku dengan komposisi tertentu dilakukan selama 60 menit menggunakan mesin *mixer* yang ditunjukkan pada Gambar 8.9. Selama proses *mixing*, dilakukan penambahan air sebanyak 25% dari total berat material dan diaduk sampai material kalis atau tidak lengket.

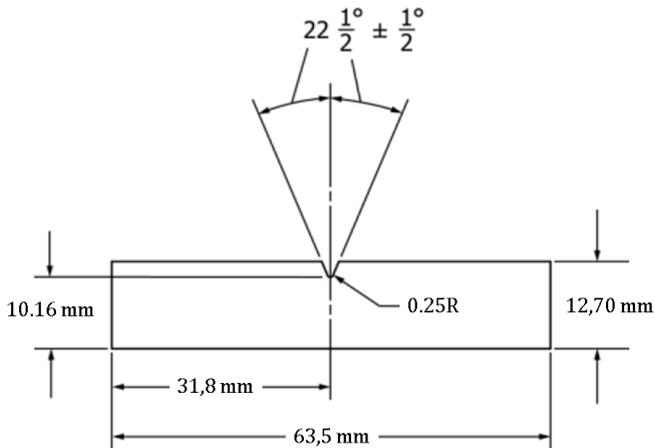
Tabel 8.2. Komposisi Bahan Dalam Pembuatan *Crucible*

Nama Spesimen	Bahan Baku	Komposisi
A	Semen tahan api	100%
	Serbuk limbah <i>evaporation boats</i>	0%
	Pasir silika	0%
B	Semen tahan api	50%
	Serbuk limbah <i>evaporation boats</i>	50%
	Pasir silika	0%
C	Semen tahan api	40%
	Serbuk limbah <i>evaporation boats</i>	50%
	Pasir silika	10%
D	Kaolin	30%
	Serbuk limbah <i>evaporation boats</i>	40%
	Grafit	30%
E	Kaolin	15%
	Serbuk limbah <i>evaporation boats</i>	70%

Nama Spesimen	Bahan Baku	Komposisi
F	Grafit	15%
	Kaolin	25%
	Serbuk limbah <i>evaporation boats</i>	50%
	Grafit	25%



Gambar 8.9. Mesin *Mixer* untuk Mencampurkan Bahan Baku



Gambar 8.10. Geometri Spesimen Pengujian (American Society for Testing & Materials, 1987)

### 3) Pembuatan spesimen *crucible*

Bahan – bahan yang telah dicampur, dimasukkan dalam cetakan untuk menghasilkan spesimen sesuai ASTM D256 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.10. Setelah itu, dilakukan proses kompaksi menggunakan mesin press dengan gaya kompaksi sebesar  $80 \text{ kg/cm}^2$ . Spesimen dengan berbagai komposisi yang telah dilakukan kompaksi dидiamkan pada suhu ruang selama satu minggu sebelum di *sintering* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.11.



Gambar 8.11. Spesimen *Crucible* Setelah Proses Kompaksi

#### 4) Proses *sintering*

Proses *sintering* dilakukan pada spesimen *crucible* yang telah dидiamkan pada suhu ruang selama satu minggu. *Sintering* adalah suatu proses pepadatan dari sekumpulan serbuk pada suhu tinggi mendekati titik leburnya hingga terjadi perubahan struktur mikro, pengurangan jumlah dan ukuran pori, pertumbuhan butir, dan peningkatan densitas. Proses *sintering* dilakukan pada suhu  $1150^\circ\text{C}$  selama 2 jam didalam *furnace* atau tungku pemanas seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.12.



Gambar 8.12. Proses *Sintering* pada Spesimen *Crucible*

#### 5) Proses karakterisasi

Pengujian struktur makro digunakan untuk mengetahui bentuk patahan yang terjadi setelah dilakukan uji *impact*. Pengujian struktur makro kamera *Digital Single Lens Reflex* (DSLR) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.13. Pengujian *impact* dilakukan untuk mengetahui kekuatan *impact* spesimen uji sesuai ASTM D256 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.14.



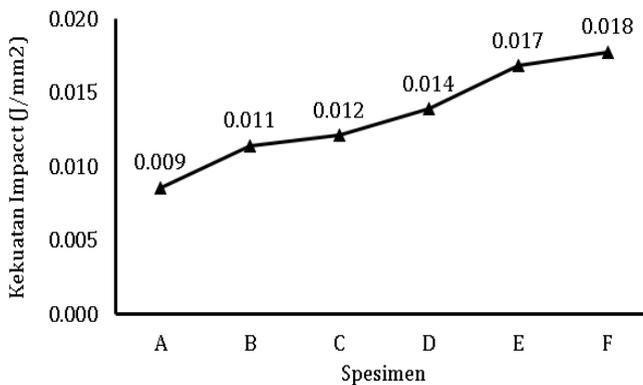
Gambar 8.13. Kamera Cannon 600D



Gambar 8.14. Proses Uji *Impact* Menggunakan Alat Mesin *Impact Gotech*

### PENGARUH KOMPOSISI BAHAN TERHADAP KUALITAS *CRUCIBLE*

Hasil pengujian *impact* pada spesimen *crucible* ditunjukkan pada Gambar 8.15. Kekuatan *impact* terendah ditemukan pada spesimen A dengan nilai kekuatan *impact* sebesar 0,009 J/mm<sup>2</sup>. Sedangkan kekuatan *impact* yang paling tinggi ditemukan pada spesimen F dengan nilai kekuatan *impact* sebesar 0,018 J/mm<sup>2</sup>. Spesimen A dibuat dengan menggunakan 100% semen tahan api. Sedangkan pada spesimen F menggunakan bahan yang terdiri dari campuran kaolin, serbuk limbah *evaporation boats*, dan grafit dengan komposisi masing-masing sebesar 25%, 50%, dan 25%.



Gambar 8.15. Pengaruh Komposisi Terhadap Kekuatan *Impact* pada Spesimen *Crucible*

Penggunaan serbuk limbah *evaporation boats* sebanyak 50% pada spesimen B dan spesimen C dapat meningkatkan kekuatan *impact* dibandingkan nilai kekuatan *impact* pada spesimen A yang menggunakan 100% semen tahan api. Nilai kekuatan *impact* pada spesimen B dan spesimen C masing-masing sebesar 0,011 J/mm<sup>2</sup> dan 0,012 J/mm<sup>2</sup>. Nilai kekuatan *impact* pada spesimen B dan spesimen C mengalami peningkatan sebesar 33% dan 41% dibandingkan nilai kekuatan *impact* pada spesimen A.

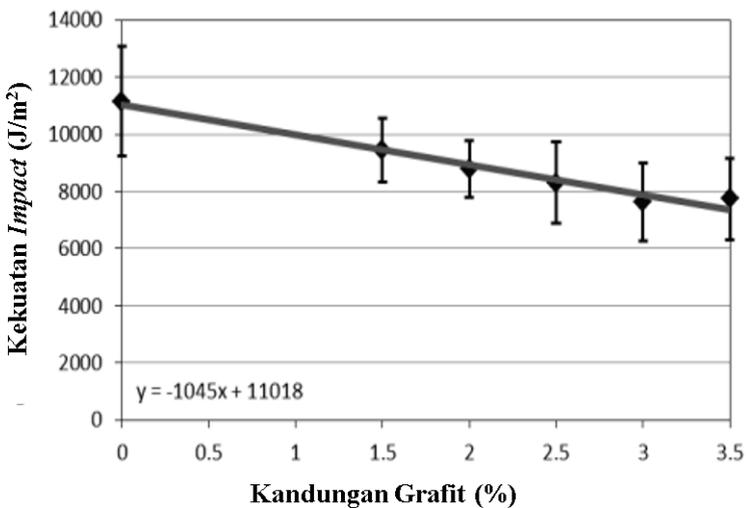
Penggunaan campuran serbuk limbah *evaporations boats*, kaolin dan grafit pada spesimen F terbukti mampu menghasilkan kekuatan *impact* yang lebih besar dibandingkan spesimen yang terbuat dari limbah 100% semen tahan api pada spesimen A maupun pada spesimen yang lain. Komposisi limbah *evaporation boats* yang digunakan pada spesimen A, spesimen B, spesimen C, spesimen D, spesimen E dan spesimen F masing-masing sebesar 0%, 50%, 50%, 40%, 70% dan 50%. Penambahan limbah *evaporation boats* dapat meningkatkan kekuatan *impact* dengan komposisi maksimum 50% pada setiap spesimen *crucible*. Jika kandungan limbah *evaporation boats* kurang atau lebih dari 50% mengakibatkan penurunan kekuatan *impact* pada setiap spesimen.

Kandungan BN pada limbah *evaporation boats* merupakan material yang memiliki titik lebur tinggi dan ketahanan yang baik pada suhu tinggi (Nurrohmah *et al.*, 2020). Hal inilah yang menyebabkan spesimen yang menggunakan limbah *evaporation boats* pada spesimen B, spesimen C, spesimen D, spesimen E dan spesimen F memiliki kekuatan *impact* yang lebih besar dibandingkan spesimen A. Kekuatan *impact* pada spesimen F, memiliki kekuatan *impact* yang paling besar, karena adanya campuran limbah *evaporation boats*, kaolin dan grafit.

Bahan grafit diketahui memiliki ketahanan temperatur yang tinggi serta tidak menimbulkan reaksi antara material yang dilebur dengan material kowi. Grafit mempunyai karakteristik lunak, ringan, dan mampu menghantarkan listrik sehingga dapat digunakan sebagai bahan reaktor yang bekerja pada suhu tinggi. yakni dijadikan bentuk berupa elektroda. Selain itu grafit memiliki konduktivitas listrik tinggi dan kemampuan ketahanan terhadap *thermal shock* yang baik. Pengaruh kandungan grafit terhadap kekuatan *impact* pada spesimen *crucible* dapat dilihat pada spesimen D, spesimen E dan Spesimen F. Pada spesimen D, dengan kandungan grafit sebesar 30% menghasilkan nilai kekuatan *impact* yang lebih rendah dibandingkan spesimen E dan spesimen F yang menggunakan grafit sebesar 15% dan 25%. Kandungan grafit yang paling baik digunakan sebesar 25% (spesimen F). Jika kandungan

grafit ditingkatkan hingga 30% dapat mengakibatkan penurunan nilai kekuatan *impact* pada spesimen *crucible*.

Secara umum, material grafit sebagai aditif dapat digunakan untuk memodifikasi sifat mekanik pada material dasar dan menghasilkan material baru yang lebih *rigid*. Namun, semakin tinggi kandungan grafit yang digunakan mengakibatkan penurunan *impact strength* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.16. Hal ini terjadi karena material grafit memiliki *bonding strength* yang rendah dengan material lain, sehingga saat dilakukan uji *impact* dengan beban dinamis akan mengakibatkan material mengalami *fracture* yang lebih cepat (Ando, 2018; Kumar *et al.*, 2021; Nurrohmah *et al.*, 2020).

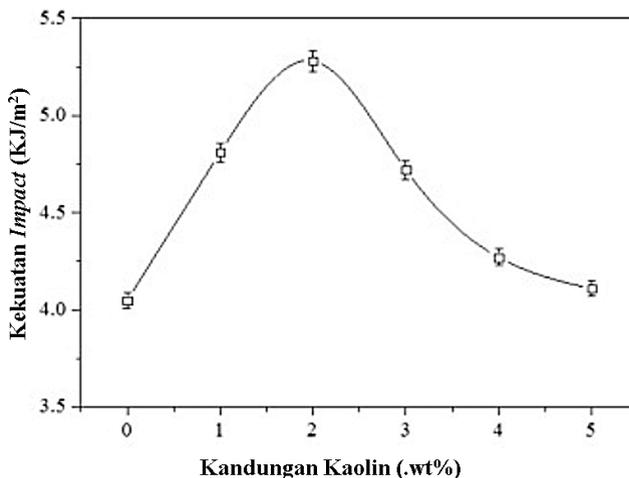


Gambar 8.16. Pengaruh Komposisi Grafit sebagai Aditif Terhadap Kekuatan *Impact* (Ando, 2018)

Penggunaan kaolin pada penelitian ini ditemukan pada spesimen D, spesimen E dan spesimen F. Kaolin sebagai campuran pembuatan kowi berfungsi sebagai bahan perekat. Kaolin merupakan jenis tanah liat dalam kelompok alumina silikat, sebagai bahan dasar pembuatan keramik. Pada spesimen D, spesimen E dan spesimen F menggunakan kaolin dengan komposisi masing-masing sebesar 30%, 15% dan 25%. Spesimen F dengan kandungan kaolin sebesar 25% mampu menghasilkan

kekuatan *impact* yang lebih tinggi dibandingkan spesimen yang menggunakan kaolin sebesar 15% dan 30%. Peningkatan komposisi kaolin dari 15% menjadi 25% pada spesimen E dan F mengakibatkan peningkatan kekuatan *impact*. Hal terjadi karena partikel kaolin menurunkan *surface energy* sehingga meningkatkan *dispersibility* dan *interfacial compatibility* antara kaolin dan bahan penyusun lainnya dalam pembuatan spesimen *crucible*. Peningkatan *dispersibility* dan *interfacial compatibility* karena kaolin yang digunakan semakin banyak menghasilkan *interfacial binding force* yang semakin baik antara kaolin dan bahan lain dalam pembuatan spesimen *crucible* sehingga kekuatan *impact* semakin besar (Nurrohmah *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2017).

Komposisi maksimum kaolin yang bisa digunakan adalah sebesar 25% seperti pada spesimen F. Jika penggunaan kaolin semakin banyak, seperti pada spesimen D (30%), maka mengakibatkan penurunan kekuatan *impact*. Hal ini terjadi karena *agglomeration* material kaolin yang semakin banyak sehingga kekuatan *impact* spesimen *crucible* mengalami penurunan (Yang *et al.*, 2017). Hasil yang sama didapatkan oleh Yang dkk seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.17. Kandungan kaolin sebesar 0%-2% meningkatkan kekuatan *impact*. Namun, jika kaolin yang digunakan lebih besar dari 2%, kekuatan *impact* yang dihasilkan semakin turun.



Gambar 8.17. Pengaruh Komposisi Kaolin Terhadap Kekuatan Impact (Yang et al., 2017)

Spesimen *crucible* yang menggunakan campuran kaolin, limbah *evaporation boats*, dan grafit (Spesimen D, E dan F) menghasilkan kekuatan *impact* yang lebih besar dibandingkan spesimen *crucible* yang menggunakan campuran semen tahan api, limbah *evaporation boats*, dan pasir silika (Spesimen A, B dan C). Hal ini menunjukkan penggunaan kaolin, limbah *evaporation boats*, dan grafit memiliki pengaruh yang lebih baik terhadap kualitas *crucible* yang dihasilkan dibandingkan spesimen *crucible* yang menggunakan campuran semen tahan api, limbah *evaporation boats*, dan pasir silika. Penggunaan silika pada spesimen C, menghasilkan kekuatan *impact* yang lebih tinggi dibandingkan spesimen *crucible* yang tidak menggunakan silika seperti pada spesimen B dan A.

Penambahan silika pada material keramik dapat meningkatkan ketahanan pada temperatur tinggi dengan keunggulan pada sifat mekanik dan elektrik (Fajri *et al.*, 2021). Selain itu, peningkatan nilai kekuatan *impact* pada spesimen *crucible* menunjukkan spesimen *crucible* semakin tangguh. Adanya fraksi massa  $\text{SiO}_2$  dapat membatasi jumlah deformasi plastis yang diserap matrik. Hal ini mengarahkan kepada fenomena terjadinya *fracture* secara cepat pada penguat, pelepasan (*delamination*) matrik partikel  $\text{SiO}_2$  dan *spalling* partikel penguat. Sebagai konsekuensinya, terjadi peningkatan kekuatan *impact* seiring dengan penambahan partikel penguat  $\text{SiO}_2$  (Suprihanto *et al.*, 2006). Penggunaan silika pada spesimen *crucible* menghasilkan kekuatan *impact* yang lebih rendah jika dibandingkan dengan spesimen *crucible* yang terbuat dari campuran kaolin, limbah *evaporation boats*, dan grafit.

Gambar 8.18 menunjukkan foto makro pada spesimen A, spesimen B dan spesimen C setelah dilakukan uji *impact*. Pada spesimen A menunjukkan foto makro yang berwarna putih dan bersifat tunggal atau tidak ditemukan adanya warna yang lain. Hal ini terjadi karena pada spesimen A menggunakan 100% semen

tahan api untuk membuat spesimen *crucible*. Hal ini terjadi karena semen tahan api yang digunakan memiliki komposisi kimia (*Chemical Composition*) yang terdiri dari  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{SiO}_2$  masing-masing sebesar  $> 50 \%$ , dan  $< 36 \%$ . Dominasi kandungan alumina atau  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pada semen tahan api mengakibatkan morfologi pada spesimen didominasi warna putih.

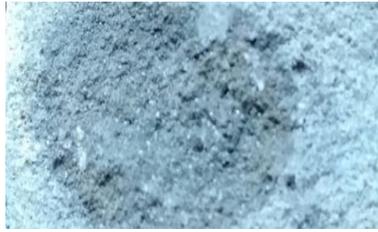
Pada struktur makro spesimen B dan C didominasi warna hitam yang menunjukkan limbah *evaporation boats* pada spesimen *crucible*. Secara umum pengamatan struktur makro dilakukan untuk mengetahui bentuk patahan yang terjadi pada spesimen setelah dilakukan uji *impact*. Gambar 8.19 menunjukkan foto makro pada spesimen D, spesimen E dan spesimen F setelah dilakukan uji *impact*. Pada struktur makro didominasi warna hitam yang menunjukkan limbah *evaporation boats*. Selain itu, terdapat bintik-bintik putih menunjukkan material kaolin, sedangkan material grafit ditunjukkan dengan warna kemerahan sebagai akibat proses sintering yang dilakukan pada suhu tinggi.



(a)



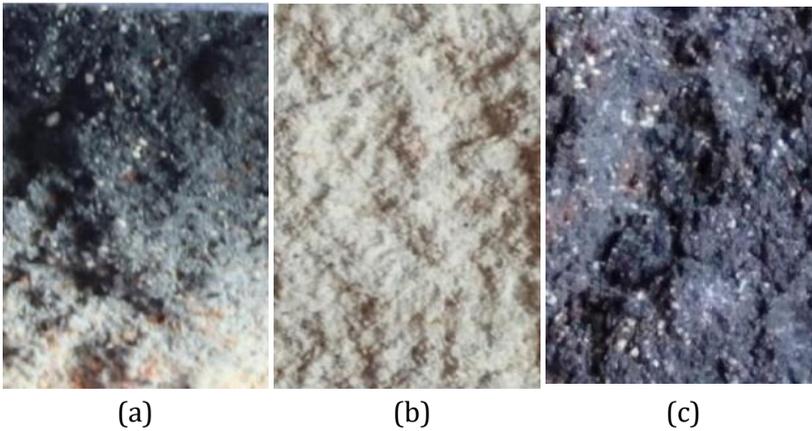
(b)



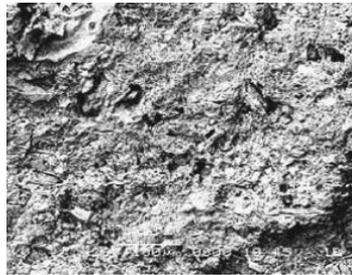
(c)

Gambar 8.18. Foto Makro dengan Perbesaran 100x pada (a) Spesimen A, (b) Spesimen B, dan (c) Spesimen C

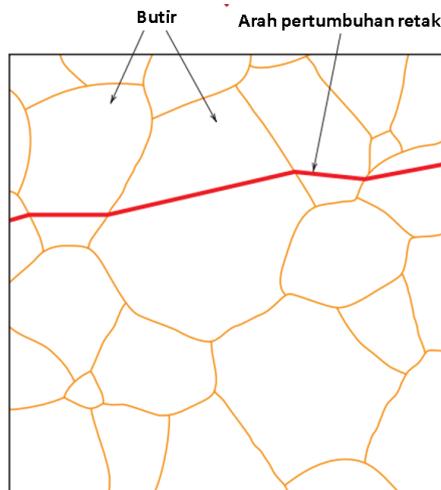
Spesimen setelah uji *impact* menunjukkan adanya patahan yang berbentuk granular atau patahan getas yang ditandai dengan patahan datar yang memantulkan cahaya dan terlihat mengkilap yang disebabkan oleh mekanisme pembelahan pada butir-butir keramik. Selain itu, juga ditemukan struktur makro pada spesimen uji memiliki bentuk *cleavage* yang merupakan ciri patah getas. Bentuk atau morfologi fenomena *cleavage* ditunjukkan pada Gambar 8.20. Sebagian besar material dengan *brittle crystalline*, *crack propagation* yang terjadi biasanya ditandai dengan pemutusan ikatan atom yang berurutan dan berulang di sepanjang bidang kristalografi tertentu. Proses inilah yang dinamakan *cleavage*. Tipe kegagalan ini disebut dengan *transgranular (transcrystalline)*, karena *fracture* yang terjadi melewati *grains* sehingga menghasilkan patahan yang berwarna cerah. Ilustrasi terjadinya kegagalan *transgranular* ditunjukkan pada Gambar 8.21. Selain itu, pada *brittle fracture* ditandai dengan adanya *radial fan-shaped ridge* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.22 (Callister and Rethwisch, 2018).



(a) (b) (c)  
Gambar 8.19. Foto Makro dengan Perbesaran 100x pada (a) spesimen D, (b) spesimen E, dan (c) spesimen F



Gambar 8.20. Foto Permukaan *Cleavage* pada Material Keramik (Poznyak *et al.*, 2012)



Gambar 8.21. Skema Terjadinya *Transgranular Fracture*

(Callister and Rethwisch, 2018)



Gambar 8.22. Foto Permukaan pada *Brittle Fracture*  
(Callister and Rethwisch, 2018)

## SIMPULAN

Limbah *evaporation boats* memiliki potensi yang besar untuk diaplikasikan sebagai material *crucible*. Kandungan BN dan  $TiB_2$  pada limbah *evaporation boats* dapat meningkatkan kekuatan *impact* pada material *crucible*. Spesimen *crucible* dengan kekuatan *impact* yang paling besar ditemukan pada spesimen F. Spesimen F, terbuat dari campuran kaolin, serbuk limbah *evaporation boats* dan grafit dengan komposisi masing-masing sebesar 25%, 50% dan 25%. Spesimen *crucible* dengan kekuatan *impact* yang paling kecil ditemukan pada spesimen A yang menggunakan 100% semen tahan api.

Material kaolin dan grafit dengan komposisi masing-masing sebesar 25% lebih sesuai digunakan sebagai campuran limbah *evaporation boats* dalam proses pembuatan material *crucible*. Hal ini karena kombinasi material limbah *evaporation boats*, kaolin dan grafit mampu menghasilkan kekuatan *impact* (*impact strength*) yang lebih tinggi dibandingkan material *crucible* yang terbuat dari campuran limbah *evaporation boats* dan semen tahan api, serta campuran limbah *evaporation boats*, semen tahan api, pasir silika.

Kandungan maksimum limbah *evaporation boats* dalam pembuatan spesimen *crucible* adalah sebesar 50%. Jika kandungan limbah *evaporation boats* lebih atau kurang dari 50% dapat

mengakibatkan penurunan kekuatan *impact*. Semua patahan spesimen setelah uji *impact* menunjukkan ciri patahan *brittle* yang ditandai dengan adanya patahan berbentuk datar, *transgranular fracture*, *cleavage* dan permukaan pada patahan yang berbentuk *radial fan-shaped ridge*.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Universitas Negeri Semarang dan Kementerian Pendidikan, Kebudayaan Riset dan Teknologi pada Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Universitas Negeri Semarang Nomor: SP DIPA-023.17.2.677507/2021, tanggal 23 November 2020, sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Dana DIPA UNNES Tahun 2021 Nomor 285.26.4/UN37/PPK.3.1/2021, Tanggal 26 April 2021.

## Daftar Pustaka

- 3M Advanced Materials., 2015. *3M Evaporation Boats*, pp.1–2.
- American Society for Testing & Materials. (1987). *ASTM D256 : Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. June 2010*.
- Ando, M., 2018. Influence of Graphite Additives on Mechanical, Tribological, Fire Resistance and Electrical Properties in Polyamide 6. *Tehnički vjesnik*, 25(4), pp.1014-1019.
- Bayus, J.A., 2015. *Environmental Life Cycle Comparison of Aluminum-based High Barrier Flexible Packaging Laminates*. Rochester Institute of Technology, pp.1-73.
- BPS., 2021. *Badan Pusat Statistik*.
- Callister, W.D., & Rethwisch, D.G., 2018. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Vol. 9. New York: Wiley.
- Chen, H., Xiang, H., Dai, F.Z., Liu, J., & Zhou, Y., 2019. Porous High Entropy (Zr<sub>0.2</sub>Hf<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>) B<sub>2</sub>: A Novel Strategy Towards Making Ultrahigh Temperature Ceramics Thermal Insulating. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(10), pp.2404-2408.
- Edmund, M., Passmore., & Wilmington, M., 1994. Refractory Bodies Containing Aluminum Nitride, Boron Nitride and Titanium Boride. In *ACM SIGGRAPH Computer Graphics*.
- Fajri, N.R., Rusiyanto, R., Widodo, R.D., Sumbodo, W., & Fitriyana,

- D.F., 2021. Pengaruh Thermal Shock dan Komposisi Evaporation Boats, Semen Tahan Api, dan Pasir Silika terhadap Kekuatan Impact dan Foto Makro Lining Refractory. *Jurnal Rekayasa Mesin*, 12(1), pp.11-17.
- Hakim, A., 2010. Perancangan Dan Pembuatan Dapur Pelebur Untuk Kuningan Dengan Kapasitas 50 Kg Untuk Keperluan Industri Rumah Tangga. *USU Institutional repository*.
- Hendronursito, Y., Isnugroho, K., & Birawidha, D.C., 2019. Analysis of Crucible Performance for Aluminum Scrap Casting at Small and Medium Enterprises (SMEs) Foundry. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 478(1), pp.012005. IOP Publishing.
- Henschel, S., Gleinig, J., Lippmann, T., Dudczig, S., Aneziris, C.G., Biermann, H., Krüger, L., & Weidner, A., 2017. Effect of Crucible Material for Ingot Casting on Detrimental Non-Metallic Inclusions and the Resulting Mechanical Properties of 18CrNiMo7-6 Steel. *Advanced Engineering Materials*, 19(9), pp.1700199.
- Kumar, V., Mishra, A., Mohan, S., & Mohan, A., 2021. Utilization of Waste Graphite Crucible for the Fabrication of Ex-situ AA1100/Graphite Composite via Stir Casting Route. *Materials Today: Proceedings*, 46, pp.1481-1486.
- Leman, A., Tiwan., & Mujiyono., 2014. Pengembangan Tungku Peleburan Aluminium Untuk Mengembangkan Kompetensi Pengecoran Di SMK Program Studi Keahlian Teknik Mesin. *INOTEKS: Jurnal Inovasi Ilmu Pengetahuan, Teknologi, dan Seni*, 18(10), pp.81-94.
- Mitrică, D., Șerban, B.A., Olaru, M., Burada, M., Dumitrescu, D., & Bănică, C.I., 2020. Modelling of the Energy Transfer During Scrap Melting in Microwave Furnace. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 916(1), pp.012068
- Mubarok, A.H.M.A.D., Ilham, M.M., & Fauzi, A.S., 2020. Limbah Aluminium Bekas, Sampah Rumah Tangga, Mengurangi Pengangguran Rancang Bangun Metal Foundry Limbah Aluminium Bekas Berkapasitas 2 Kg Berbahan Bakar Gas Lpg. *Semnas IV*, 4(1), pp.1-6.
- Mukhopadhyay, A., Raju, G.B., Basu, B., & Suri, A.K., 2009. Correlation between Phase Evolution, Mechanical Properties and Instrumented Indentation response of TiB<sub>2</sub>-based Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(3), pp.505-516.

- Nasution, F.R., 2010. *Perancangan Ulang Dan Pembuatan Cawan Lebur Pada Dapur Crucible Untuk Peleburan Alumunium/Paduan Dengan Kapasitas 30 KG/ Peleburan*. Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Nurrohmah, S.I., Rusiyanto, R., Widodo, R.D., & Sumbodo, W., 2020. Pengaruh Thermal Shock dan Komposisi Grafit, Kaolin (Clay) terhadap Struktur Makro dan Ketahanan Impact Kowi Berbahan Dasar Limbah Evaporation Boats. *Jurnal Rekayasa Mesin*, 11(2), pp.287–295.
- Patidar, B., Hussain, M.M., Jha, S.K., Sharma, A., & Tiwari, A.P., 2017. Analytical, Numerical and Experimental Analysis of Induction Heating of Graphite Crucible for Melting of Non-magnetic Materials. *IET Electric Power Applications*, 11(3), pp.342–351.
- Poznyak, A.I., Levitskii, I.A., & Barantseva, S.E., 2012. Basaltic and Granitic Rocks as Components of Ceramic Mixes for Interior Wall Tiles. *Glass and Ceramics*, 69(7), pp.262-266.
- Przylucki, R., Golak, S., Bulinski, P., Smolka, J., Palacz, M., Siwec, G., & Blacha, L., 2018. Analysis of the Impact of Modification of Cold Crucible Design on the Efficiency of the Cold Crucible Induction Furnace. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 355(1), pp.012009.
- Roche, M.A. Jr., Joseph, C., Fisher, & Jr., F., 1966. Refractory Article. In *ACM SIGGRAPH Computer Graphics*.
- Sundari, E., 2011. Rancang Bangun Dapur Peleburan Alumunium Bahan Bakar Gas. *Austenit*, 3(01), pp.17-26.
- Suprihanto, A., & Setyana, B., 2006. Pengujian Mekanik Dan Fisik Pada Metal Matrix Composite (Mmc) Aluminium Fly Ash. *Rotasi*, 8(4), pp.50-57–57.
- Yang, N., Zhang, Z.-C., Ma, N., Liu, H.-L., Zhan, X.-Q., Li, B., Gao, W., Tsai, F.-C., Jiang, T., Chang, C.-J., Chiang, T.-C., & Shi, D., 2017. Effect of Surface Modified Kaolin on Properties of Polypropylene Grafted Maleic Anhydride. *Results in Physics*, 7, pp.969–974.

## **BAB IX. OPTIMALISASI JENIS PELARUT PADA PERWARNA KULIT UBI UNGU**

**Octavianti Paramita<sup>1</sup>, Adhi Kusumastuti<sup>2</sup>, Muhammad Ansori<sup>1</sup>, Pudji Astuti<sup>1</sup>, dan Eri Tri Murfianti<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Program Studi Pendidikan Tata Boga, FT UNNES

<sup>2</sup>Program Studi Pendidikan Tata Busana, FT UNNES

octavianti.paramita@mail.unnes.ac.id

adhi\_kusumastuti@mail.unnes.ac.id

muhammad\_ansori@mail.unnes.ac.id

pudjiastuti@mail.unnes.ac.id

eri.tri98@students.unnes.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.15294/ik.v1i1.81>

### **Abstrak**

Zat warna banyak digunakan pada berbagai macam industri. Zat warna menurut asalnya terdiri dari zat warna alami dan zat warna sintetik. Bahan pewarna sintetis lebih banyak digunakan karena mudah diperoleh dan penggunaannya praktis, tetapi penggunaan pewarna sintetis ini dapat mengakibatkan pencemaran lingkungan. Peningkatan kesadaran akan kesehatan dan lingkungan, produksi pewarna alami sebagai pewarna yang direkomendasikan. Zat pewarna alami dapat diperoleh dari tumbuhan maupun hewan. Salah satu tumbuhan yang mengandung zat warna alami adalah limbah kulit ubi ungu. Proses pembuatan pewarna alami dari limbah kulit ubi ungu sangat dipengaruhi dari jenis pelarut yang digunakan untuk mendapatkan hasil yang maksimal ditinjau dari kandungan antioksidan, kadar air dan derajat warna. Metode ekstraksi yang sesuai dalam pembuatan pewarna kulit ubi ungu adalah metode maserasi. Pelarut yang paling optimal adalah dengan menggunakan pelarut campuran berupa Etanol dengan Asam Sitrat berdasarkan hasil kadar air, kandungan antioksidan dan derajat warna.

Kata Kunci: Pelarut, Pewarna, Kulit Ubi Ungu

## PENDAHULUAN

Pada industri kuliner pewarna makanan banyak digunakan sebagai bahan tambahan. Untuk menghasilkan warna pada makanan yang menarik, banyak produsen yang menggunakan pewarna sintetis. Kemajuan teknologi mampu menciptakan zat pewarna sintetis dengan berbagai variasi warna (su, 2012). Zat pewarna sintetis memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan zat pewarna alam yaitu antara lain, mudah diperoleh di pasar, ketersediaan warna terjamin, jenis warna beragam dan lebih praktis serta lebih mudah digunakan (Suarsa, 2011) serta lebih ekonomis. Penggunaan pewarna sintesis akan membahayakan kesehatan karena pewarna sintetis mengandung logam berat (Hidayah, 2013). Pengembangan pewarna alami sebagai bahan tambahan makanan perlu mengedepankan keamanan konsumen (Kant, R. 2012).

Pewarna alami dapat diperoleh dari berbagai tanaman termasuk akar, kulit, daun, bunga dan buah ( Suarsa, 2011). Pada 3500 SM (sebelum masehi) manusia telah menggunakan zat pewarna alami yang diekstrak dari sayuran, buah-buahan, bunga, dan serangga (Kant, R. 2012). Mendukung visi Unnes yaitu menjadi universitas berwawasan konservasi, maka dalam penelitian ini akan mengangkat tema pemanfaatan limbah terutama limbah kulit ubi ungu sebagai pewarna alami yang aman untuk kesehatan.

Limbah kulit ubi ungu mengandung pigmen antosianin yang tinggi. Diperlukan proses ekstraksi yang tepat berdasarkan sifat-sifat zat pewarna untuk mencapai hasil yang maksimal baik dari segi warna maupun kandungan nutrisinya. Efektivitas suatu proses ekstraksi ditentukan oleh kemurnian pelarut, suhu ekstraksi, metode ekstraksi dan ukuran partikel-partikel bahan yang diekstraksi. Pemisahan terjadi atas dasar kelarutan komponen-komponen dalam campuran pelarut dan zat terlarut (Rymbai, 2011). Menurut ( Purnomo, 2004) zat pewarna alam dapat diperoleh dengan cara ekstraksi dari berbagai bagian tanaman menggunakan pelarut air pada suhu tinggi atau rendah. Pada cara ini zat yang terambil sangat bervariasi tergantung dari jenis sumbernya.

Ekstraksi merupakan cara memisahkan senyawa aktif yang terkandung dalam suatu tanaman (Yuswi, 2017). Jenis Pelarut merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi ekstraksi (Hernani *et al.*, 2005), yaitu mempengaruhi perolehan hasil kadar zat aktif serta pemakaian pelarut terbaik akan menjamin proses ekstraksi yang optimal (Rivai *et al.*, 2012). Keberhasilan proses pemurnian suatu ekstrak sangat erat kaitannya dengan rendemen, mutu dan kadar senyawa aktif yang dihasilkan (Hernani *et al.*, 2005).

Pada Bab selanjutnya akan dikaji tentang pewarna makanan, kulit ubi ungu, metode ekstraksi dan pewarna kulit ubi ungu.

### PEWARNA MAKANAN

Zat pewarna adalah bahan tambahan makanan yang dapat memberi warna pada makanan. Penambahan pewarna pada makanan dimaksud untuk memperbaiki warna makanan yang berubah atau memucat selama proses pengolahan (Natalia 2005).

Menurut Murdiati (2013) zat pewarna yang biasa digunakan sebagai BTP ada dua macam, yaitu pewarna alami dan pewarna buatan. Jenis-jenis pewarna alami dan buatan yang diizinkan di Indonesia tercantum pada Tabel 1.

Tabel 9.1. Bahan Pewarna yang Diizinkan di Indonesia

No	Warna	Pewarna	
		Alami	Buatan
1	Merah	Alkanat Karmin ( <i>Chohineal red</i> )	Karmision Amaran Eritrosin
2	Kuning	Anatto Karoten Kurkumin Safron	Tartazin <i>Quineline yellow</i> <i>Sunset yellow FCF</i>
3	Hijau	Klorofil	Fast Green FCF
4	Biru	Ultramarin	<i>Brilian blue FCF</i>

			<i>Indigocarmine (Indigotine)</i>
5	Coklat	Karamel	-
6	Hitam	<i>Carbon black</i> Besi Oksida	- -
7	Putih	Titanium dioksida	-
8	Ungu	-	<i>Violet GB</i>

Sumber : Winarno (2002)

### 1. Pewarna Alami

Pewarna alami atau zat warna alami merupakan zat warna (pigmen) yang diperoleh dari tumbuhan, hewan, atau dari sumber-sumber mineral. Warna yang dihasilkan beragam seperti; merah, oranye, kuning, biru, dan coklat (Pujilestari, 2015). Zat warna ini telah sejak dahulu digunakan untuk pewarna makanan dan sampai sekarang umumnya penggunaannya dianggap lebih aman dari pada zat warna sintetis (Koswara, 2009). Pewarna alami bersifat mudah terurai, tidak beracun, dan ramah lingkungan. Bila dibandingkan dengan pewarna sintetis penggunaan pewarna alami mempunyai keterbatasan-keterbatasan, antara lain, seringkali memberikan rasa dan flavor khas yang tidak diinginkan, konsentrasi pigmen rendah, stabilitas pigmen rendah, keseragaman warna kurang baik dan spektrum warna tidak seluas seperti pada pewarna sintetis (Aberoumand, 2011).

Zat pewarna alami mempunyai warna yang indah dan khas yang sulit ditiru dengan zat pewarna sintetis, sehingga banyak disukai. Sebagian besar bahan pewarna alami diambil dari tumbuh-tumbuhan merupakan pewarna yang mudah terdegradasi. Bagian-bagian tanaman yang dapat dipergunakan untuk pewarna alami adalah kulit, ranting, batang, daun, akar, biji, bunga, dan getah. Pewarna alami dibuat dari ekstrak bagian-bagian tumbuhan tertentu, misalnya warna hijau dari daun pandan atau daun suji, warna kuning, dari kunyit, warna coklat dari buah coklat, warna merah dari daun jati, dan warna

kuning merah dari wortel. Pewarna alami bila dipakai sebagai BTP menghasilkan warna yang pudar, dan tidak tahan lama jika dibandingkan dengan pewarna buatan

Penggunaanya perlu jumlah lebih banyak agar dihasilkan warna yang baik sehingga terhitung mahal, selain itu ketersediaannya pun terbatas. Variasi warna yang tersedia kurang, sehingga hanya terbatas pada warna-warna asli dari tumbuhan atau hewan yang menghasilkan zat warna tersebut. Namun, tidak ada efek samping untuk penggunaan pewarna alami ini. Contoh pemakaian pewarna alami yaitu:

- a. Anatto (oranye), antara lain digunakan untuk es krim, keju dan lain-lain.
  - b. Karamel (cokelat hitam), biasanya digunakan untuk jam, jelly, dan jamur kalengan.
  - c. Betakaroten (kuning), antara lain digunakan untuk keju, dan kapri, kalengan.
- a. *Jenis-Jenis Zat Warna Alami*

Jenis zat warna alami yang sering digunakan untuk pewarna makanan antara lain:

### 1) Karotenoid

Karotenoid merupakan zat warna atau pigmen berwarna kuning, merah dan oranye yang secara alami terdapat dalam tumbuhan dan hewan, seperti dalam wortel, tomat, jeruk, algae, lobster, dan lain-lain (Koswara, 2009). Lebih dari 100 macam karotenoid terdapat di alam, tetapi hanya beberapa macam yang telah dapat diisolasi atau disintesa untuk bahan pewarna makanan. Antara lain beta-karotein, beta-apo8'-karotenal, canthaxantin, bixin dan xantofil. Beberapa jenis karotenoid yang banyak terdapat di alam dan bahan makanan adalah  $\beta$ -karoten (berbagai buah-buahan yang kuning dan merah), likopen (tomat), kapxantin (cabai merah), dan biksin (annatis) (Nugraheni, 2014).

### 2) Antosianin

Antosianin merupakan golongan senyawa kimia organik yang dapat larut dalam pelarut polar, serta bertanggungjawab dalam memberikan warna oranye,

merah, ungu dan biru (Priska *et al.*, 2018). Antosianin secara alami terdapat dalam anggur, strawberry, raspberry, apel, bunga ros, dan tumbuhan lainnya (Koswara, 2009). Biasanya buah-buahan dan sayuran warnanya tidak hanya ditimbulkan oleh satu macam pigmen antosianin saja, tetapi kadang sampai 15 macam pigmen seperti pelargonidin, sianidin, peonidin dan lainnya yang tergolong glikosida-glikosida antosianidin. Antosianin rentan terhadap asam askorbat, metal-metal dan cahaya. Pada pH rendah (asam) pigmen berwarna merah dan pada pH tinggi berubah menjadi violet dan kemudian menjadi biru (Nugraheni, 2014).

### 3) Betalain

Menurut (Sari, 2018) betalain merupakan metabolit sekunder berupa pigmen, larut dalam air, mengandung gugus nitrogen dan menghasilkan warna merah-ungu (betasianin) dan kuning-jingga (betasantin). Betalain sangat ideal untuk mewarnai makanan yang rendah asam karena betalain dapat mempertahankan warna pada pH yang beragam antara 3 sampai 7 (Aberoumand, 2011). Beberapa contoh tanaman yang mengandung betalain adalah beet, angkak, dan bayam merah.

### 4) Klorofil

Klorofil merupakan zat warna hijau yang ditemukan pada tanaman, alga, dan bakteri tertentu. Klorofil merupakan salah satu pigmen tertua dan paling banyak dikonsumsi dalam makanan serta dianggap sebagai salah satu komponen makanan yang paling aman. Hampir semua sayuran berdaun mengandung klorofil. Dalam banyak buah, klorofil terdapat pada buah yang belum dimasak, kemudian warna hijaunya menghilang secara perlahan ketika karotenoid merah dan kuning mengagantikannya selama proses pemasakan (Nugraheni, 2014). Beberapa tanaman yang mengandung klorofil, yaitu daun suji, daun katuk, daun singkong, spirulina, rumput gandum, bayam dan cincau.

### 5) Tanin

Tanin diklasifikasikan menjadi *hydrolyzable tannin* (pyrogallol tannin) dan *condensed tannins* (catechol). *Hydrolyzable tannins* (pyrogallol) dan *condensed tannins* (catechol) atau flavonoid tannin berasal dari kelompok flavonol dan dapat digunakan sebagai bahan penyamak kulit. Masing-masing memberikan warna kuning kecoklatan dan coklat kemerahan (Pujilestari, 2015).

### 6) Kurkumin

Kurkumin merupakan zat warna alami yang diperoleh dari tanaman kunyit (*Zingiberaceae*). Zat warna ini dapat diaplikasikan pada produk minuman tidak beralkohol, seperti sari buah. Akan tetapi zat warna ini masih kalah oleh zat warna sintesis dalam hal warnanya (Koswara, 2009).

## 2. Pewarna Buatan

Pewarna buatan adalah pewarna hasil buatan manusia. Dibandingkan dengan pewarna alami, pewarna buatan memiliki beberapa kelebihan, yaitu memiliki pilihan warna yang lebih banyak, mudah disimpan, lebih tahan lama, dan lebih murah. Namun, pewarna buatan juga mempunyai kekurangan, yaitu dapat menimbulkan berbagai macam penyakit terutama jika digunakan dengan dosis yang berlebihan atau pemakaiannya sedikit tetapi dikonsumsi secara rutin dalam waktu yang lama.

## KULIT UBI UNGU

Salah satu hasil samping ubi ungu adalah limbah kulit. Walaupun sering dianggap sebagai limbah, kulit ubi jalar ungu mulai mendapat perhatian untuk diaplikasikan pada bidang pakan dan pangan karena tingginya jumlah senyawa fenol dan antosianin yang terkandung di dalamnya (Anastacio and Carvalho, 2012). Aktivitas antioksidan pada bagian kulit ubi ungu dapat mencapai 3 kali lebih besar dibanding bagian lain jaringan tanaman (Cevallos-Casals and Cisneros-Zevallos, 2002).

Tabel 9.2. Total Fenol, Antosianin, Antioksidan Ubi Jalar Ungu

<i>Sample</i>	<i>Treatment</i>	TP (mg CAE/100 g)	TMA (mg/100 g)	DPP H ( $\mu$ mol TE/g)	ORAC ( $\mu$ mol TE/g)
<b>Lab scale</b>					
<i>Peel</i>	<i>Raw</i>	1483.7 $\pm$ 18.6 <sup>a,A</sup>	174.7 $\pm$ 3.3 <sup>a</sup>	87.4 $\pm$ 2.0 <sup>a</sup>	78.2 $\pm$ 1.0 <sup>a</sup>
<i>Flesh</i>	<i>Raw</i>	408.1 $\pm$ 13.9 <sup>de</sup>	101.5 $\pm$ 2.5 <sup>b</sup>	75.5 $\pm$ 1.6 <sup>bc</sup>	58.5 $\pm$ 1.3 <sup>b</sup>
<i>Whole</i>	<i>Raw</i>	469.9 $\pm$ 13.8 <sup>d</sup>	107.8 $\pm$ 1.8 <sup>b</sup>	79.8 $\pm$ 1.9 <sup>b</sup>	58.7 $\pm$ 1.2 <sup>b</sup>
<i>Peel</i>	<i>Steamed</i>	1298.1 $\pm$ 43.3 <sup>b</sup>	109.8 $\pm$ 5.2 <sup>b</sup>	77.0 $\pm$ 1.0 <sup>bc</sup>	71.5 $\pm$ 2. 2 <sup>a</sup>
<i>Flesh</i>	<i>Steamed</i>	401.6 $\pm$ 24.1 <sup>de</sup>	5.5 <sup>c</sup>	77.1 $\pm$ 1.6 <sup>bc</sup>	53.1 $\pm$ 1.7 <sup>bc</sup>
<i>Whole</i>	<i>Steamed</i>	465.9 $\pm$		75.5 $\pm$ 1.8 <sup>bc</sup>	60.0 $\pm$ 1.1 <sup>b</sup>
<b>Pilot plant scale</b>					
<i>Slices</i>	<i>Raw</i>		68. 7.1		49.0 $\pm$ 3.0 <sup>bc</sup>
<i>Slices</i>	<i>Steamed</i>	570.8 $\pm$ 8.9 <sup>c</sup>	83.0 2.7 <sup>c</sup>	70.	46.2 $\pm$ 2.5 <sup>c</sup>
<i>Puree</i>		313.6 $\pm$ 4. <sup>f</sup>		47.0 $\pm$ 2.6 <sup>e</sup>	$\pm$ 1.3 <sup>d</sup>

Sumber : Steed and Truong (2008).

Zhu *et al.* (2010) melaporkan bahwa kulit ubi jalar ungu mempunyai kandungan antosianin dan aktivitas antioksidan yang lebih tinggi dibanding bagian daging umbi. Kulit ubi jalar juga dilaporkan mempunyai potensi aktivitas penyembuhan luka yang diujikan pada model hewan yang diasosiasikan dengan aktivitas antioksidan (Panda *et al.*, 2011). Di Indonesia produksi limbah dari ubi jalar pada tahun 2009 diperkirakan mencapai 200000 ton (FAO,2010).

## METODE EKSTRAKSI

### 1. *Ekstrak*

Ekstrak adalah sediaan kental yang diperoleh dengan mengekstraksi senyawa aktif dari simplisia nabati atau simplisia hewani dengan menggunakan pelarut yang sesuai kemudian semua atau hampir semua pelarut diuapkan dan massa atau serbuk yang tersisa diperlakukan sedemikian hingga memenuhi baku yang telah ditetapkan (Depkes RI, 2000).

Cairan pelarut dalam proses pembuatan ekstrak adalah pelarut yang baik (optimal) untuk senyawa kandungan yang berkhasiat atau yang aktif, dengan demikian senyawa tersebut dapat terpisahkan dari bahan dan dari senyawa kandungan lainnya, serta ekstrak hanya mengandung sebagian besar senyawa kandungan yang diinginkan. Alkohol (mEtanol, Etanol), aseton, dietil eter dan etil asetat adalah zat yang sering digunakan sebagai pelarut dalam proses ekstraksi, sebagai contoh ekstraksi asam fenolik yang sangat polar (benzoik, asam sinamik) disarankan mencampur pelarut dengan air, untuk zat yang kurang polar seperti minyak, asam lemak dan klorofil yang sering digunakan adalah diklorometan, kloroform, hexan atau benzen. Faktor lain yang mempengaruhi proses ekstraksi diantaranya adalah keasaman (pH), suhu, dan perbandingan sampel dengan pelarut.

### 2. *Ekstraksi*

Ekstraksi adalah suatu cara menarik satu atau lebih zat dari bahan asal menggunakan suatu cairan penarik atau pelarut. Umumnya dikerjakan untuk simplisia yang mengandung zat-zat berkhasiat atau zat-zat lain untuk keperluan tertentu. Tujuan utama ekstraksi dalam bidang farmasi adalah untuk mendapatkan atau memisahkan sebanyak mungkin zat-zat yang memiliki khasiat pengobatan agar lebih mudah dipergunakan (kemudahan diabsorpsi, rasa, pemakaian, dan lain-lain) dan disimpan dibandingkan simplisia asal, dan tujuan pengobatannya

lebih terjamin (Syamsuni, 2006). Metode Ekstraksi Kandungan zat antibakteri dari suatu tanaman dapat diperoleh melalui cara ekstraksi yang berfungsi untuk menarik senyawa kimia dari dalam tanaman. Menurut Lenny (2006), ekstraksi merupakan metode pemisahan berdasarkan kelarutan suatu zat yang tidak saling campur. Pada dasarnya terdapat dua prosedur untuk membuat sediaan obat pada jenis tumbuhan, yaitu melalui cara ekstraksi dan pemerasan (Voigt, 1995). Menurut Harbone (1987), prinsip ekstraksi adalah melarutkan senyawa polar dalam pelarut polar dan senyawa non-polar dalam pelarut non-polar.

Ekstraksi secara umum merupakan suatu proses pemisahan zat aktif dari suatu padatan maupun cairan dengan menggunakan bantuan pelarut (Prayudo *et al.*, 2015). Menurut Irene Perina, Satiruihani, Felycia Edi Soetaredjo, dan Herman Hindarso (2007). Ekstraksi adalah proses perpindahan suatu zat atau solut dari larutan asal atau padatan ke dalam pelarut tertentu. Ekstraksi merupakan proses pemisahan berdasarkan perbedaan kemampuan melarutnya komponen-komponen yang ada dalam campuran.

### 3. *Metode Ekstraksi*

Menurut Darwis (2000), ada beberapa metode ekstraksi senyawa organik bahan alam yang umum digunakan, antara lain :

#### a. Maserasi

Maserasi berasal dari kata “macerare” artinya melunakkan. Maserat adalah hasil penarikan simplisia dengan cara maserasi (Syamsuni, 2006). Maserasi adalah proses pengestrakan menggunakan pelarut dengan beberapa kali pengocokan atau pengadukan pada temperatur ruangan (Ditjen POM, 2000). Maserasi merupakan proses perendaman sampel menggunakan pelarut organik pada suhu ruangan. Proses ini sangat

menguntungkan dalam isolasi senyawa bahan alam karena melalui perendaman sampel tumbuhan akan terjadi pemecahan dinding dan membran sel akibat perbedaan tekanan antara di dalam dan di luar sel sehingga metabolit sekunder yang ada dalam sitoplasma akan terlarut dalam pelarut organik dan ekstraksi senyawa akan sempurna karena dapat diatur lama perendaman yang dilakukan. Pemilihan pengekstrak untuk proses maserasi akan memberikan efektifitas yang tinggi melalui cara memerhatikan kelarutan senyawa bahan alam pelarut tersebut.

b. Perkolasi

Perkolasi adalah ekstraksi dengan menggunakan pelarut yang selalu baru, umumnya dilakukan pada temperatur ruangan. Serbuk simplisia yang akan diperkolasi tidak langsung dimasukkan kedalam bejana perkolator, tetapi dibasahi atau dimaserasi terlebih dahulu dengan cairan penyari sekurang kurangnya selama 3 jam. Bila serbuk simplisia tersebut langsung dialiri dengan cairan penyari, maka cairan penyari tidak dapat menembus keseluruhan sel dengan sempurna (Ditjen POM, 2000). Perkolasi merupakan proses melewati pelarut organik pada sampel sehingga pelarut akan membawa senyawa organik bersama-sama pelarut. Efektivitas dari proses ini hanya akan lebih besar untuk senyawa organik yang sangat mudah larut dalam pengekstrak yang digunakan.

c. Sokletasi

Sokletasi adalah ekstraksi dengan menggunakan pelarut yang selalu baru yang umumnya dilakukan dengan menggunakan alat soklet sehingga terjadi ekstraksi kontiniu dengan jumlah pelarut relative konstan dengan adanya pendingin balik (Ditjen POM, 2000).

d. Destilasi Uap

Proses destilasi uap banyak digunakan untuk senyawa organik yang tahan pada suhu cukup tinggi, yaitu yang lebih tinggi dari titik didih pelarut yang digunakan. Pada umumnya lebih banyak digunakan untuk minyak atsiri.

e. Pengempasan

Metode ini banyak digunakan dalam proses industri seperti pada isolasi senyawa dari buah kelapa sawit dan isolasi katekin dari daun gambir. Proses ini tidak menggunakan pelarut

f. Refluks

Refluks adalah ekstraksi dengan pelarut pada temperatur titik didihnya selama waktu tertentu dalam jumlah pelarut terbatas yang relative konstan dengan adanya pendingin balik (Ditjen POM, 2000).

g. Digesti

Digesti merupakan maserasi kinetik dengan pengadukan pada temperatur yang tinggi dari temperatur ruangan, yaitu secara umum dilakukan pada temperatur 40 – 50 °C (Ditjen POM, 2000).

4. *Metode Maserasi*

Maserasi merupakan salah satu metode ekstraksi yang dilakukan melalui perendaman serbuk bahan dalam larutan pengeksrak. Metode ini digunakan untuk mengekstrak zat aktif yang mudah larut dalam cairan pengeksrak, tidak mengembang dalam pengeksrak, serta tidak mengandung benzoin. Keuntungan dari metode ini adalah peralatannya mudah ditemukan dan pengerjaannya sederhana. Menurut Hargono *et al.* (1986), ada beberapa variasi metode maserasi, antara lain digesti, maserasi melalui pengadukan kontinyu, remaserasi, maserasi melingkar, dan maserasi melingkar bertingkat. Digesti merupakan maserasi menggunakan pemanasan lemah (40-50°C).

Maserasi pengadukan kontinyu merupakan maserasi yang dilakukan pengadukan secara terus-menerus,

misalnya menggunakan shaker, sehingga dapat mengurangi waktu hingga menjadi 6-24 jam. Remaserasi merupakan maserasi yang dilakukan beberapa kali. Maserasi melingkar merupakan maserasi yang cairan pengekstrak selalu bergerak dan menyebar. Maserasi melingkar bertingkat merupakan maserasi yang bertujuan untuk mendapatkan pengekstrakan yang sempurna. Lama maserasi mempengaruhi kualitas ekstrak yang akan diteliti. Lama maserasi pada umumnya adalah 4-10 hari (Setyaningsih, 2006). Pemilihan pelarut berdasarkan kelarutan dan polaritasnya memudahkan pemisahan bahan alam dalam sampel. Pengerjaan metode maserasi yang lama dan keadaan diam selama maserasi memungkinkan banyak senyawa yang akan terekstraksi (Istiqomah, 2013). Melalui usaha ini diperoleh suatu keseimbangan konsentrasi bahan ekstraktif yang lebih cepat masuk ke dalam cairan pengekstrak.

#### 5. *Jenis dan Sifat Pengekstrak*

Pelarut organik berdasarkan konstanta dielektrikum dapat dibedakan menjadi dua yaitu pelarut polar dan non-polar. Konstanta dielektrikum dari beberapa pelarut dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 9.2. Konstanta Dielektrikum Pelarut Organik

<b>Pelarut</b>	<b>Besarnya Konstanta</b>
n-heksana	1,89
Eter	1,90
Khloroform	4,81
Etil asetat	6,02
Etanol	24,30
Metanol	33,60
Air	80,40

Sumber: Sudarmadji *et al.* (1997)

Konstanta dielektrikum dinyatakan sebagai gaya tolak menolak antara dua partikel yang bermuatan listrik dalam suatu molekul. Semakin tinggi konstanta dielektrikunya maka pelarut bersifat semakin polar. Pelarut polar merupakan pelarut yang memiliki gugus hidrokarbon. Etanol (etil-alkohol) adalah bahan yang memiliki sifat yang tidak beracun, banyak dipakai sebagai pelarut dalam dunia farmasi dan industri makanan dan minuman. Etanol merupakan pelarut polar yang mudah menguap, mudah terbakar, tidak berwarna, dan tidak berasa tetapi memiliki bau yang khas. Etanol dapat melarutkan senyawa alkaloida basa, minyak atsiri, glikosida, kurkumin, kumarin, antraknon, flavonoid, steroid, damar, dan klorofil (Gunawan dan Mulyani, 2004).

Keuntungan dari etanol sebagai cairan pengekstrak adalah etanol bersifat lebih selektif, kapang dan bakteri sulit tumbuh dalam etanol 20%, etanol bersifat tidak beracun, dapat bercampur dengan air pada berbagai perbandingan, dengan kadar etanol 70% dapat dihasilkan suatu bahan aktif yang optimal karena bahan pengotor yang ikut dalam cairan pengekstraksiannya hanya dalam skala kecil (Hargono *et al.*, 1986). Etanol memiliki titik cair  $-114,3^{\circ}\text{C}$  dan titik didih  $78,4^{\circ}\text{C}$ . Berdasarkan penelitian Sidharta *et al.* (2007), beberapa rumput laut dari Pantai Selatan Daerah Istimewa Yogyakarta yang diekstrak menggunakan etanol, metanol, benzena, Heksana, dan akuades, menunjukkan bahwa ekstrak rumput laut yang memiliki aktivitas antibakteri paling presisi adalah ekstrak rumput laut menggunakan pengekstrak etanol.

## **PEWARNA KULIT UBI UNGU**

### *1. Simplisia*

Simplisia adalah bahan alam yang telah dikeringkan yang digunakan untuk pengobatan dan belum mengalami pengolahan, kecuali dinyatakan lain suhu pengeringan

tidak lebih dari 60 °C (BPOM, 2014). Jenis-jenis simplisia yaitu :

a. Simplisia nabati

Simplisia yang berupa tumbuhan utuh, bagian tumbuhan atau eksudat tumbuhan. Eksudat tumbuhan adalah isi sel yang secara spontan keluar dari tumbuhan atau isi sel yang dengan cara tertentu dipisahkan dari tumbuhannya dan belum berupa senyawa kimia murni

b. Simplisia hewani

Simplisia hewani adalah simplisia berupa hewan utuh atau zat-zat berguna yang dihasilkan oleh hewan. Contohnya adalah minyak ikan dan madu (Gunawan, 2010).

c. Simplisia pelikan (mineral)

Simplisia pelikan atau mineral adalah simplisia berupa bahan pelikan atau mineral yang belum diolah atau telah diolah dengan cara sederhana. Contohnya serbuk seng dan serbuk tembaga (Gunawan, 2010).

Simplisia yang aman dan berkhasiat adalah simplisia yang tidak mengandung bahaya kimia, mikrobiologis, dan bahaya fisik, serta mengandung zat aktif yang berkhasiat. Ciri simplisia yang baik adalah dalam kondisi kering (kadar air < 10%), untuk simplisia daun, bila diremas bergemerisik dan berubah menjadi serpihan, simplisia bunga bila diremas bergemerisik dan berubah menjadi serpihan atau mudah dipatahkan, dan simplisia buah dan rimpang (irisian) bila diremas mudah dipatahkan. Ciri lain simplisia yang baik adalah tidak berjamur, dan berbau khas menyerupai bahan segarnya (Herawati, Nuraida, dan Sumarto, 2012). Proses pemanenan dan preparasi simplisia merupakan proses yang menentukan mutu simplisia dalam berbagai artian, yaitu komposisi senyawa kandungan, kontaminasi dan stabilitas bahan. Namun demikian simplisia sebagai produk olahan, variasi senyawa

kandungan dapat di perkecil, diatur atau dikonstantkan (Depkes RI, 2000).

Dalam hal simplisia sebagai bahan baku dan produk siap konsumsi langsung dapat dipertimbangkan 3 konsep untuk menyusun parameter standar umum :

- a. Simplisia sebagai bahan kefarmasian seharusnya memenuhi 3 parameter mutu umum suatu bahan (material), yaitu kebenaran jenis (identifikasi), kemurnian (bebas dari kontaminasi kimia dan biologis) serta aturan penstabilan (wadah, penyimpanan dan transportasi).
- b. Simplisia sebagai bahan dan produk konsumsi manusia sebagai obat tetap diupayakan memenuhi 3 paradigma produk kefarmasian, yaitu Quality-Safety-Efficacy (mutuaman-manfaat).
- c. Simplisia sebagai bahan dengan kandungan kimia yang bertanggung jawab terhadap respon biologis harus mempunyai spesifikasi kimia, yaitu informasi komposisi (jenis dan kadar ) senyawa kandungan. (Depkes RI, 2000).

Standarisasi suatu simplisia tidak lain pemenuhan terhadap persyaratan sebagai bahan dan penetapan nilai berbagai parameter dari produk seperti yang ditetapkan sebelumnya. Standarisasi simplisia mempunyai pengertian bahwa simplisia yang akan digunakan yang tercantum dalam monografi terbitan resmi Departemen Kesehatan (Materia Medika Indonesia). Simplisia sebagai produk yang langsung dikonsumsi (serbuk jamu) masih harus memenuhi persyaratan produk kefarmasian sesuai dengan peraturan yang berlaku. (Depkes RI, 2000).

Menurut Gunawan (2010), kualitas simplisia dipengaruhi oleh dua faktor antara lain sebagai berikut:

- a. Bahan Baku Simplisia. Berdasarkan bahan bakunya, simplisia bisa diperoleh dari tanaman liar dan atau dari tanaman yang dibudidayakan. Tumbuhan liar umumnya kurang baik untuk dijadikan bahan simplisia

jika dibandingkan dengan hasil budidaya, karena simplisia yang dihasilkan mutunya tidak seragam.

b. Proses Pembuatan Simplisia. Dasar pembuatan simplisia meliputi beberapa tahapan, yaitu:

a) Pengumpulan bahan baku

Kualitas bahan baku simplisia sangat dipengaruhi beberapa faktor, seperti : umur tumbuhan atau bagian tumbuhan pada waktu panen, bagian tumbuhan, waktu panen dan lingkungan tempat tumbuh.

Kadar senyawa aktif dalam suatu simplisia berbeda-beda yang tergantung pada beberapa faktor, antara lain: bagian tumbuhan yang digunakan, umur 7 tumbuhan atau bagian tumbuhan pada saat dan waktu panen, serta lingkungan tempat tumbuh. Waktu panen sangat erat hubungannya dengan pembentukan senyawa aktif di dalam bagian tumbuhan yang akan dipanen. Waktu panen yang tepat pada saat bagian tumbuhan tersebut mengandung senyawa aktif dalam jumlah yang terbesar. Senyawa aktif akan terbentuk secara maksimal di dalam bagian tumbuhan atau tumbuhan pada umur tertentu.

Berdasarkan garis besar pedoman panen, pengambilan bahan baku tanaman dilakukan sebagai berikut :

1) Biji

Pengambilan biji dapat dilakukan pada saat mulai mengeringnya buah atau sebelum semuanya pecah.

2) Buah Panen

Buah bisa dilakukan saat menjelang masak (misalnya *Piper nigrum*), setelah benar-benar masak (misalnya adas), atau dengan cara melihat perubahan warna/ bentuk dari buah yang bersangkutan (misalnya jeruk, asam, dan pepaya).

3) Bunga

Panen dapat dilakukan saat menjelang penyerbukan, saat bunga masih kuncup (seperti

pada Jasminum sambac, melati), atau saat bunga sudah mulai mekar (misalnya Rosa sinensis, mawar).

4) Daun atau herba

Panen daun atau herba dilakukan pada saat proses fotosintesis berlangsung maksimal, yaitu ditandai dengan saat-saat tanaman mulai berbunga atau buah mulai masak. Untuk mengambil pucuk daun, dianjurkan dipungut pada saat warna pucuk daun berubah menjadi daun tua.

5) Kulit batang

Tumbuhan yang pada saat panen diambil kulit batang, pengambilan dilakukan pada saat tumbuhan telah cukup umur. Agar pada saat pengambilan tidak mengganggu pertumbuhan, sebaiknya dilakukan pada musim yang menguntungkan pertumbuhan antara lain menjelang musim kemarau.

6) Umbi lapis

Panen umbi dilakukan pada saat umbi mencapai besar maksimum dan pertumbuhan pada bagian di atas berhenti. Misalnya bawang merah (*Allium cepa*).

7) Rimpang

Pengambilan rimpang dilakukan pada saat musim kering dengan tanda-tanda mengeringnya bagian atas tumbuhan. Dalam keadaan ini rimpang dalam keadaan besar maksimum.

8) Akar

Panen akar dilakukan pada saat proses pertumbuhan berhenti atau tanaman sudah cukup umur. Panen yang dilakukan terhadap akar umumnya akan mematikan tanaman yang bersangkutan.

b) Sortasi basah:

Sortasi basah adalah pemilihan hasil panen ketika tanaman masih segar dan dilakukan untuk memisahkan kotoran-kotoran atau bahan asing lainnya setelah dilakukan pencucian dan perajangan. Sortasi dilakukan terhadap:

- 1) Tanah atau kerikil,
- 2) Rumput-rumputan
- 3) Bahan tanaman lain atau bagian lain dari tanaman yang tidak digunakan, dan
- 4) Bagian tanaman yang rusak (dimakan ulat atau sebagainya).

c) Pencucian

Pencucian simplisia dilakukan untuk membersihkan kotoran yang melekat, terutama bahan-bahan yang berasal dari dalam tanah dan juga bahan-bahan yang tercemar peptisida. Cara sortasi dan pencucian sangat mempengaruhi jenis dan jumlah mikroba awal simplisia. Misalnya jika air yang digunakan untuk pencucian kotor, maka jumlah mikroba pada permukaan bahan simplisia dapat bertambah dan air yang terdapat pada permukaan bahan tersebut dapat mempercepat pertumbuhan mikroba. Bakteri yang umum terdapat dalam air adalah *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Streptococcus*, *Enterobacter*, dan *Escherichia*.

d) Perubahan Bentuk / Perajangan

Pada dasarnya tujuan perubahan bentuk simplisia adalah untuk memperluas permukaan bahan baku. Semakin luas permukaan maka bahan baku akan semakin cepat kering. Perajangan dapat dilakukan dengan pisau, dengan alat mesin perajangan khusus sehingga diperoleh irisan tipis atau potongan dengan ukuran yang dikehendaki.

e) Pengeringan:

Untuk mendapatkan simplisia yang tidak mudah rusak, sehingga dapat disimpan dalam waktu yang

lebih lama. Dengan mengurangi kadar air dan menghentikan reaksi enzimatik akan dicegah penurunan mutu atau perusakan simplisia. Proses pengeringan simplisia, terutama bertujuan sebagai berikut :

- 1) Menurunkan kadar air sehingga bahan tersebut tidak mudah ditumbuhi kapang dan bakteri.
- 2) Menghilangkan aktivitas enzim yang bisa menguraikan lebih lanjut kandungan zat aktif .
- 3) Memudahkan dalam hal pengolahan proses selanjutnya (ringkas, mudah disimpan, tahan lama, dan sebagainya).

f) Sortasi kering:

Sortasi kering adalah pemilihan bahan setelah mengalami proses pengeringan. Pemilihan dilakukan terhadap bahan-bahan yang terlalu gosong atau bahan yang rusak. Tujuannya untuk memisahkan benda-benda asing seperti bagian-bagian tanaman yang tidak diinginkan dan pengotoran-pengotoran lain yang masih ada dan tertinggal pada simplisia kering.

g) Pengepakan, penyimpanan dan pemeriksaan mutu

Setelah tahap pengeringan dan sortasi kering selesai maka simplisia perlu ditempatkan dalam suatu wadah tersendiri agar tidak saling bercampur antara simplisia satu dengan lainnya (Gunawan, 2010).

## 2. *Simplisia Kulit Ubi Ungu*

Serbuk simplisia Kulit Ubi Ungu adalah bentuk serbuk dari simplisia Kulit Ubi Ungu, dengan ukuran derajat kehalusan tertentu. Sesuai dengan derajat kehalusannya, dapat berupa serbuk sangat kasar, kasar, agak kasar, halus, dan sangat halus. Serbuk simplisia Kulit Ubi Ungu tidak boleh mengandung fragmen jaringan dan benda asing yang bukan merupakan komponen asli dari simplisia yang

bersangkutan antara lain telur nematoda, bagian dari serangga dan hama serta sisa tanah (Ditjen POM, 1995). Serbuk adalah campuran homogen dua atau lebih obat yang diserbukkan. Pada pembuatan serbuk kasar, terutama simplisia Kulit Ubi Ungu, digerus lebih dulu sampai derajat halus tertentu setelah itu dikeringkan pada suhu tidak lebih dari 60 °C (Anief, 2007). Simplisia Kulit Ubi Ungu tidak boleh menggunakan bagian pertama yang terayak, tetapi harus terayak habis dan dicampur homogen, karena zat warna tidak terbagi rata pada semua bagian simplisia.

Sebelum sampel dibuat simplisia, terlebih dahulu dilakukan preparasi. Yang pertama dilakukan adalah sampel Kulit Ubi Ungu dicuci dan tiriskan. Kemudian Kulit Ubi Ungu dipotong kecil kecil. Pengeringan dapat dilakukan dengan 2 cara yaitu penjemuran kulit ubi ungu dibawah sinar matahari atau pemanasan kulit ubi ungu di dalam oven. Cara paling efektif yaitu dengan melakukan pemanasan kulit ubi ungu di dalam oven.

### 3. Karakteristik Simplisia Kulit Ubi Ungu

Simplisia Kulit Ubi Ungu yang didapatkan yaitu dengan cara pemanasan kulit ubi ungu di dalam oven, akan diuji kadar air, kandungan antioksidan dan Derajat Warna. Pengujian kadar air menggunakan metode AOAC, antioksidan menggunakan metode DPPH, dan derajat warna menggunakan Ruang Warna L\* A\* B.

Tabel 9.3. Kandungan Kadar Air Simplisia Kulit Ubi Ungu

<b>Sampel</b>	<b>Kadar Air (%)</b>
<b>Simplisia Kulit Ubi Ungu</b>	6,268

Tabel 9.4. Kandungan Antioksidan Simplisia Kulit Ubi Ungu

Sampel	% discoloration			Kulit Ubi Ungu
	2500 ppm	5000 ppm	10000 ppm	
<b>Simplisia Kulit Ubi Ungu</b>	21,024	36,639	61,480	53,71 *

Sumber : \* Herawati ( 2012 ).

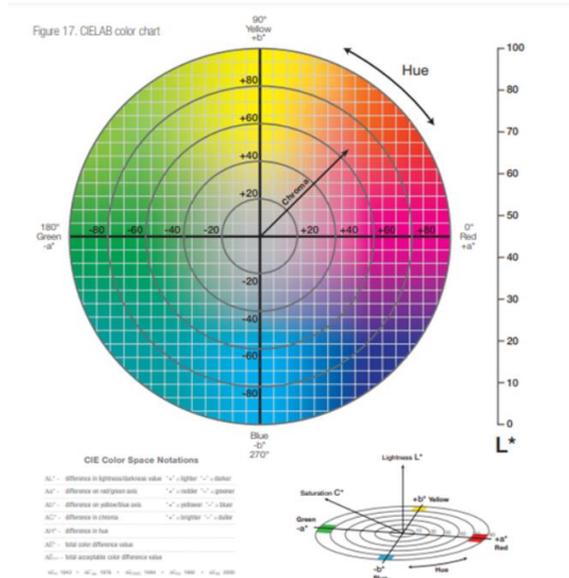
Pada proses pembuatan simplisia melalui proses pengeringan menggunakan *cabinet dryer*. Pengeringan merupakan kegiatan yang paling penting dalam pengolahan tanaman obat karena dapat mempengaruhi kualitas produk yang dihasilkan. Pengeringan akan mengurangi kadar air dan menghentikan reaksi enzimatik serta mencegah penurunan mutu atau kerusakan pada simplisia. Pengeringan bertujuan agar sampel tidak mudah rusak dan dapat disimpan dalam waktu yang lama (Manoi, 2006)

Berdasarkan hasil pengujian menunjukkan kandungan antioksidan pada simplisia Kulit Ubi Ungu mengalami penurunan. Hal ini disebabkan adanya penguapan air pada proses pengeringan Kulit Ubi Ungu.

Tabel 9.5. Ruang Warna Simplisia Kulit Ubi Ungu

Kode	L (Gelap : 0 - Terang: 100)	a (hijau : -128 - merah : +128)	b (biru : -128 - kuning : +128)
<b>Simplisia Kulit Ubi Ungu</b>	63,94	11,85	5,52

Pada Tabel 9.5 diperoleh data  $L^*a^*b$  warna dari simplisia kulit ubi ungu. Elemen warna L menunjukkan intensitas terang gelap, elemen a menunjukkan gradasi warna dari hijau menuju ke merah, sedangkan elemen b menunjukkan gradasi warna dari biru ke kuning. (Gambar 1.).



Gambar 9.1. Skala Ruang Warna  $L^*a^*b$

Berdasarkan analisa data pada Tabel 3 dengan mengacu pada Gambar 1. Diketahui bahwa simplisia kulit ubi ungu berkisar antara putih kemerahan sampai merah muda dengan interferensi warna kekuningan tipis. Warna simplisia kulit ubi ungu lebih cenderung merah muda cerah dengan nilai L di atas skala 50 dan nilai a di atas skala +20. Pigmen warna antosianin dan betasianin memiliki kapasitas antioksidan yang baik, dimana semakin tinggi kandungan senyawa senyawa senyawa tersebut yang dicirikan dengan nilai L yang semakin kecil (warna gelap/pekat) dan nilai a yang semakin besar, maka kapasitas antioksidannya akan semakin tinggi.

#### 4. Proses Pembuatan Pewarna Kulit Ubi Ungu

Pembuatan ekstrak dilakukan dengan cara maserasi, karena cara ini lebih simpel dan sederhana. Simplisia ditimbang sebanyak 500 g, masukkan simplisia ke dalam *beaker glass*, kemudian tambahkan cairan pelarut (N1 : pelarut tunggal berupa Etanol, N2 : pelarut campuran berupa Etanol dengan Aquades dan N3 : pelarut campuran

berupa Etanol dengan Asam Sitrat) lalu aduk hingga homogen. *Beaker glass* ditutup dengan plastik berwarna gelap dan dibiarkan terlindung dari cahaya dan stabil, sambil setiap 4 jam diaduk selama 24 jam. Setelah itu disaring sehingga diperoleh hasil maseratnya, Semua maserat yang telah ditampung diuapkan dengan rotary evaporator dengan suhu  $45^{\circ}\text{C}$  sehingga diperoleh ekstrak kental dari Kulit Ubi Ungu (Niah & Helda, 2016).

Faktor-faktor yang mempengaruhi laju ekstraksi adalah tipe persiapan sampel, waktu ekstraksi, jumlah sampel, suhu, dan jenis pelarut (Utami, 2009).



Gambar 9.2. Maserat Kulit Ubi Ungu

##### 5. Karakteristik Pewarna Kulit Ubi Ungu



Gambar 9.3. Pewarna Kulit Ubi Ungu

Tabel 9.6. Kandungan Pewarna Kulit Ubi Ungu

Kode	Kadar Air (%)
U1	70,932
U2	82,158
U3	29,681

**Keterangan :**

**U1** : Pewarna Kulit Ubi Ungu dengan Pelarut tunggal berupa Etanol

**U2** : Pewarna Kulit Ubi Ungu dengan Pelarut campuran berupa Etanol dengan Aquades

**U3** : Pewarna Kulit Ubi Ungu dengan Pelarut campuran berupa Etanol dengan Asam Sitrat

Pada Tabel 6 menunjukkan kandungan kadar air yang paling rendah pada sampel pewarna kulit ubi ungu dengan pelarut campuran berupa Etanol dengan asam sitrat. Hal ini dikarenakan asam sitrat juga memiliki kemampuan menurunkan derajat keasaman (pH). Di samping itu, asam sitrat dapat ditemukan dengan mudah dipasaran dan memiliki harga yang murah (Tersiska, 2006).

Perbedaan pelarut akan mempengaruhi kandungan senyawa dalam masing-masing ekstrak. Air dan etanol bersifat polar, sedangkan petroleum eter bersifat non polar. Komponen polar akan terlarut dalam pelarut polar, sehingga yang terlarut dalam ekstrak air merupakan komponen-komponen polar. Pelarut etanol dan air sangat efektif untuk mendapatkan kandungan saponin, flavonoid, tanin dan alkaloid karena keduanya mempunyai kesamaan sebagai pelarut polar (Nurhamdani, 2012). Air dan etanol digunakan sebagai pelarut karena kepolarannya sesuai dengan kepolaran senyawa yang akan diekstrak (Nofita & Nurlan 2020).

Tabel 9.7. Kandungan Antioksidan Pewarna Kulit Ubi Ungu

Sampel	% discoloration		
	2500 ppm	5000 ppm	10000 ppm
<b>U1</b>	17,184	24,808	40,845
<b>U2</b>	14,016	18,893	27,907
<b>U3</b>	24,387	33,346	36,332

Berdasarkan Tabel 9.7. di atas menunjukkan bahwa pewarna Kulit Ubi Ungu menggunakan pelarutan campuran berupa Etanol dengan asam sitrat menghasilkan aktivitas antioksidan paling tinggi dibandingkan sampel-sampel yang lain. Hal ini dikarenakan adanya Keadaan yang semakin asam akan menyebabkan semakin banyaknya pigmen antosianin berada dalam bentuk kation flavilium atau oksonium yang berwarna dan pengukuran absorbansi akan menunjukkan jumlah antosianin yang semakin besar. Disamping itu keadaan yang semakin asam menyebabkan semakin banyak dinding sel vakuola yang pecah sehingga pigmen antosianin semakin banyak yang terekstrak (Moulana, 2012 ). Pelarut air dan asam sitrat cocok untuk ekstraksi pigmen antosianin karena pigmen tersebut memang mempunyai sifat larut dalam air dan stabil pada kondisi asam ( Jackman, 1996 ).

Tabel 9.8. Ruang Warna Pewarna Kulit Ubi Ungu

Kode	L (Gelap: 0 - Terang: 100)	a (hijau : -128 - merah : +128)	b (biru : -128 - kuning : +128)
<b>U1</b>	35,43	9,45	6,52
<b>U2</b>	32,34	6,08	4,26
<b>U3</b>	26,33	2,49	0,04

Warna pewarna kulit ubi ungu menggunakan pelarut tunggal yaitu Etanol lebih cenderung putih kebiruan cerah dengan nilai L diatas skala dibawah +20 dan nilai a dibawah skala +20. Berdasarkan data pada Tabel 8. dengan mengacu

pada Gambar 1. Diketahui bahwa warna pada pewarna kulit ubi ungu menggunakan pelarut campuran Etanol dan aquades dan pewarna kulit ubi ungu menggunakan pelarut campuran Etanol dan asam sitrat dapat dikategorikan sebagai warna putih kemerahan muda mengingat nilai  $a$  nya dibawah skala  $+20$ .

Faktor yang menentukan mutu, warna juga dapat digunakan sebagai indikator kesegaran atau kematangan. Baik tidaknya cara pencampuran atau cara pengolahan dapat ditandai dengan adanya warna yang seragam atau merata (Winarno, 2002). Zat warna antosianin merupakan senyawa polar maka akan larut baik di dalam pelarut-pelarut yang bersifat polar. Selain itu kemurnian pelarut yang digunakan mempengaruhi daya ekstraksi atau melarutnya zat warna antosianin yang terlarut didalam pelarut, sehingga akan mempengaruhi rendemen zat warna yang dihasilkan ( Harborne, 1987 ).

## **SIMPULAN**

Metode ekstraksi yang sesuai dalam pembuatan pewarna kulit ubi ungu adalah metode maserasi. Pelarut yang paling optimal adalah dengan menggunakan pelarut campuran berupa Etanol dengan Asam Sitrat berdasarkan hasil kadar air, kandungan antioksidan dan derajat warna.

## **UCAPAN TERIMA KASIH**

Terima kasih penulis sampaikan kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Universitas Negeri Semarang yang telah memberikan dana hibah Penelitian Dasar melalui Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Universitas Negeri Semarang Nomor : SP DIPA-023.17.2.677507/2021, tanggal 23 November 2020, sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Dana DIPA UNNES Tahun 2021 Nomor 167.26.4/UN37/PPK.3.1/2021, tanggal 26 April 2021.

**Daftar Pustaka**

- Aberoumand, A., 2011. A Review Article on Edible Pigments Properties and Sources as Natural Biocolorants in Foodstuff and Food Industry. *World Journal of Dairy & Food Sciences*, 6 (1), pp.71-78.
- Anastácio, A., & Carvalho, I.S., 2012. *Phenolics Extraction From Sweet Potato Peels: Key Factors Screening A Placket-Burman Design*. Industrial Crops and Product
- Anief M., 2007, *Ilmu Meracik Obat*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta
- Cevallos-Casals, B.A., & Cisneros-Zevallos, L.A., 2002. Bioactive and Functional Properties Of Purple Sweet Potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam). *Acta Horticulturae*, 583, pp.195–203.
- Darwis, D., 2000. *Teknik Dasar Laboratorium dalam Penelitian Senyawa Bahan Alam. [Workshop] Pengembangan Sumber Daya Manusia dalam Bidang Kimia Organik Bahan Alam Hayati*. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Andalas. Padang.
- Departemen Kesehatan Republik Indonesia (Depkes RI), 2000. *Parameter Standar Umum Ekstrak Tumbuhan Obat*. Direktorat Jendral Pengawasan Obat dan Makanan. Jakarta.
- Djoko, H., 1986, *Sediaan Galenik*, Direktorat Jenderal Pengawasan Obat dan Makanan, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- FAO., 2010. *Faostat*. <http://faostat.fao.org/default.aspx>.
- Gunawan, D., & Mulyani, S., 2004. *Ilmu Obat Alam (Farmakognosi)*. Jilid Pertama. Jakarta: Penebar Swadaya.
- Gunawan, D., & Sri, M., 2010. *Ilmu Obat Alam (Farmakognosi) jilid 1*. Jakarta : Penebar Swadaya, pp.106-120.
- Harborne, J.B., 1987. *Metode Fitokimia Penuntun Cara Modern Menganalisa Tumbuhan*, Diterjemahkan oleh Keokasih Padmawinata, Penerbit ITB, Bandung, 1987.
- Hernani., & Rahardjo. M., 2005. *Tanaman Berkhasiat Antioksidan*. Jakarta: PenebarSwadaya, pp.1-20, 62-63.

- Hidayah, T., 2013. Uji Stabilitas Pigmen Dan Antioksidan Hasil Ekstraksi Zat Warna Alami Dari Kulit Ubi Ungu (*Hylocereus undatus*). *Skripsi*. UNNES.
- Istiqomah., 2013. Perbandingan Metode Ekstraksi Maserasi Dan Sokletasi Terhadap Kadar Piperin Buah Cabe Jawa (*Piperis Retrofracti Fructus*). *Skripsi*. UIN Jakarta.
- Jackman, R.L., & Smith, J.L., 1996. Anthocyanins and Betalains. *Natural Food Colorants*. Second Edition. Chapman and Hall. London, pp.183-241.
- Kant, R., 2012. Textile Dyeing Industry an Environmental Hazard. *Open Access journal Natural Science*, 4(1).
- Koswara, S., 2009. *Seri Teknologi Pangan Populer (Teori Praktek)*. Teknologi Pengolahan Roti. e-BookPangan.com.
- Lenny, S., 2006. Senyawa Flavonoida, Fenil Propanoida dan Alkaloida. *Karya Ilmiah*. FMIPA, USU, Medan
- Manoi, F., 2006. Pengaruh Cara Pengeringan Terhadap Mutu Simplisia Sambilotto. *Bull. Littro*, 17(1), pp.1-15.
- Manurung, M., 2012. Aplikasi Kulit Buah Manggis (*Garcinia Mangostana L.*) Sebagai Pewarna Alami pada Kain Katun secara Pre-Mordanting. *Journal of Chemistry*, 6(2), pp.183-190.
- Moulana, R., 2012. Efektivitas Penggunaan Jenis Pelarut dan Asam dalam Proses Ekstraksi Pigmen Antosianin Kelopak Bungan Rosella. *Jurnal Forum Teknik*, 4(41).
- Niah, R., & Helda, H., 2016. Aktivitas Antioksidan Ekstrak Etanol Kulit. *Jurnal Pharmascience*, 5(1).
- Nofita, D., & Nurlan, D.S., 2020. Perbandingan Kadar Fenolik Total Ekstrak Etanol 70% dengan Ekstrak Air Daun Surian (*Toona sureni Merr.*). *Sainstek: Jurnal Sains dan Teknologi*, 12(2), pp.79-84.
- Noorhamdani, Permatasari Nur, (2012). *Ekstrak Metanol terhadap Kulit Pisang Ambon Muda (Musa paradisiaca L.) sebagai Antimikroba terhadap Bakteri Esherichia Coli secara In Vitro*, Universitas Brawijaya, Malang.
- Norhamdani, K.U., & Theola, V., 2012. Pengaruh Ekstrak Etanol Buah Pare (*Momordica charantia*) sebagai Antibakteri

- Terhadap *Escherichia coli* Secara in Vitro. *Jurnal Universitas Brawijaya*, 2012.
- Nugraheni, M., 2014. *Pewarna Alami: Sumber dan Aplikasinya Pada Makanan dan Kesehatan*. Yogyakarta: Graha Ilmu.
- Panda, V., Sonkamble, M., & Patil, S., 2011. Wound Healing Activity Of *Ipomoea batatas* Tubers (*Sweet Potato*). *Functional Foods in Health and Disease*, 10, pp.403–415.
- Perina, I., 2007. Ekstraksi Pektin Dari Berbagai Macam Kulit Jeruk. *Widya Teknik*, 6(1), pp.1-10
- Prayudo, A.N., Novian, O., Setyadi., & Antaresti., 2015, Koefisien Transfer Massa Curcumin Dari Temulawak. *Journal Ilmiah Widya Teknik*, 14(1).
- Pujilestari, T., 2015. Sumber dan Pemanfaatan Zat Warna Alam Untuk Keperluan Industri. *Dinamika Kerajinan Dan Batik: Majalah Ilmiah*, 32(2), pp.93–106.
- Purnomo, M.A.J., 2004. Zat Pewarna Alam sebagai Alternatif Zat Warna yang Ramah Lingkungan. *Jurnal Seni Rupa STSI Surakarta*, 1(2), pp.57-61.
- Rymbai, H., Sharma, R.R., & Srivasta, M., 2011. Bio-colorants and Its Implications in Health and Food Industry–A Review. *International Journal of Pharmacological Research*, 3, pp.2228-2244.
- Sari., & Lusua, O.R.K., 2006. Pemanfaatan Obat Tradisional dengan Pertimbangan Manfaat dan Keamanannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*, 3(1), pp.1-7.
- Setyaningsih, D., 2006. Aplikasi Proses Pengeringan Vanili Termodifikasi untuk Menghasilkan Ekstrak Vanili Berkadar Vanilin Tinggi dan Pengembangan Produk Berbasis Vanili. *Laporan Penelitian*. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Sidharta, B.R., Atmodjo, P.K., dan Mursyanti, E., 2007. Skrining Senyawa Antimikrobia dari Beberapa Rumput Laut dari Pantai Selatan Daerah Istimewa Yogyakarta. *Laporan Penelitian*. Universitas Atma Jaya Yogyakarta. Yogyakarta. Tidak Diterbitkan.
- Steed, L.E., & Truong, V.D., 2008. Anthocyanin Content, Antioxidant Activity and Selected Physical Properties of Flowable

- Purple-Fleshed Sweet Potato Purre. *J Food Sci*, 73(5), pp.215-222.
- Suarsa, I.W., Suarya, P., & Kurniawati, I., 2011. Optimasi Jenis Pelarut dalam Ekstraksi Zat Warna Alam Dari Batang Pisang Kepok (*Musa paradisiaca L. cv kepok*) dan Batang Pisang Susu (*Musa paradisiaca L. cv susu*). *Journal of Chemistry*, 5(1), pp.72-80.
- Sudarmadji, S.B., & Haryono, S., 1997. *Prosedur Analisa untuk Bahan Makanan dan Pertanian*. Yogyakarta: Penerbit Liberty.
- Syamsuni., 2006. *Farmasetika Dasar dan Hitungan Farmasi*. Jakarta : Penerbit Kedokteran, pp.45-65.
- Tersiska., Sukarminah, E., & Natalia, D., 2006. *Ekstraksi Pewarna Alami dari Buah Arben (*Rubus idaeus (Linn.)*) dan Aplikasinya pada Sistem Pangan*. <http://digilib.umm.ac.id>.
- Utami., 2009. Potensi Daun Alpukat (*Persea americana Mill*) sebagai Sumber Antioksidan Alami. *Jurnal Teknik Kimia UPN Jawa Timur*, 2(1), pp.58-64.
- Voigt, R., 1995, *Buku Pelajaran Teknologi Farmasi*, Diterjemahkan oleh Soendani N.S., UGM Press, Yogyakarta.
- Winarno, F.G., 2002. *Kimia Pangan dan Gizi*. Gramedia Pustaka Utama, Jakarta.
- Yuswi, N.C.R., 2017. Ekstraksi Antioksidan Bawang Dayak (*Eleutherine palmifolia*) Dengan Metode Ultrasonic Bath (Kajian Jenis Pelarut dan Lama Ekstraksi). *Jurnal Pangan dan Agroindustri*, 5(1), pp.71-79.
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, Z., Suk, J.W., Potts, J.R., & Ruoff, R.S., 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Application. *Advanced Materials*, 20, pp.1-19.



ISSN 2829-3878

