

ISSN 1410-8917 e-ISSN 2597-9914



**Jurnal Kimia**

**Sains dan Aplikasi**

<https://ejournal.undip.ac.id/index.php/ksa/>



Volume 21 | Issue 3 | July 2018 | pages 107-160

**Chemistry Department**  
**Diponegoro University**

**Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi**  
**Journal of Scientific and Applied Chemistry**  
**Editorial Team**

**Editor in Chief**

**Dr. Adi Darmawan**

Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University

**Editorial Board**

**Dr. Nor Basid Adiwibawa Prasetya**

Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University

**Dr. Yayuk Astuti**

Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University

**Dr. Choiril Azmiyawati**

Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University

**Dr. Mukhammad Asy'ari**

Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University

**Didik Setiyo Widodo, M.Si**

Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University

**Publisher**

Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University

Jl. Prof. Soedharto, S.H., Tembalang, Semarang, 50275

Email : [jksa@live.undip.ac.id](mailto:jksa@live.undip.ac.id)

website : <https://ejournal.undip.ac.id/index.php/ksa/>

Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi is indexed in



# Table of Contents

## Volume 21 Issue 3 Year 2018

### July 2018

<a href="#">Comparative Test of Color Stability between Betalain Pigments of Red Dragon Fruits and Anthocyanin Pigments from Tamarillo Fruit at Various pH</a> Yelfira Sari, Adlis Santoni, Elisabet Elisabet Views: <a href="#">331</a>   DOI: <a href="https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.107-112">https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.107-112</a>	107-112
<a href="#">Biolubrication Synthesis Made from Used Cooking Oil and Bayah Natural Zeolite Catalyst</a> Agus Rochmat, Athia Hasna Nurhanifah, Yunita Parviana, Suaedah Suaedah Views: <a href="#">425</a>   DOI: <a href="https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.113-117">https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.113-117</a>	113-117
<a href="#">Potential Oxidative Treatment Using Pb-PbO<sub>2</sub> Electrode in Electrodecolorizing Batik Wastewater</a> Didik Setiyo Widodo, Rahmad Nuryanto, Abdul Haris, Prihastuti Santini Laksmi Dewi, Lutfia Apipah Views: <a href="#">356</a>   DOI: <a href="https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.118-123">https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.118-123</a>	118-123
<a href="#">Synthesis of ZnO/NiO Thin Film on Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) by Two Step Electrodeposition as Photoanode of a Solar Cell</a> Ines Ayu Handayani, Abdul Haris, Didik Setiyo Widodo Views: <a href="#">365</a>   DOI: <a href="https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.124-130">https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.124-130</a>	124-130
<a href="#">Assessing the Composition of 19th Century Lime Mortars from a Mission Chapel in the Former Hacienda de San Isidro de Mariquina Philippines</a> Jan-Michael Cayme, Renz Matthew L. L. Aurellano, Carmen Luisa P. Cabral, Gellyn Ann R. Alonzo, Aniano N. , Jr. Asor Views: <a href="#">542</a>   DOI: <a href="https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.131-138">https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.131-138</a>	131-138
<a href="#">Synthesis of Zeolite from Bagasse and Rice Husk Ashes as Surfactant Builder on Detergency Process: Variation of NaOH Concentration for Silica Isolation</a> Arnelli Arnelli, Bara Yuniyanto Fathoni, Teguh Iman Prastyo, Ahmad Suseno, Yayuk Astuti Views: <a href="#">134</a>   DOI: <a href="https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.139-143">https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.139-143</a>	139-143
<a href="#">Effect of Lactose Concentration as Lactobacillus bulgaricus Substrate on Potential Cells Produced in Microbial Fuel Cell Systems</a> Riska Anggri Kusuma, Linda Suyati, Wasino Hadi Rahmanto Views: <a href="#">124</a>   DOI: <a href="https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.144-148">https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.144-148</a>	144-148
<a href="#">Silica Magnetite Adsorbent: Effect of Drying Temperature of Silica Sol Gel on Magnetite Core Structure</a> Choiril Azmiyawati, Endang Sawitri, Parsaoran Siahaan Views: <a href="#">171</a>   DOI: <a href="https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.149-154">https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.149-154</a>	149-154
<a href="#">Fragrance Formation in the of Cocoa Roasted Process (Theobroma cacao) with Roaster Temperature Variation using a Vacuum Drying Oven</a> Monang Sihombing, Dhanang Puspita, Mayer Tinting Sirenden Views: <a href="#">186</a>   DOI: <a href="https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.155-160">https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.155-160</a>	155-160



## Comparative Test of Color Stability between Betalain Pigments of Red Dragon Fruits and Anthocyanin Pigments from Tamarillo Fruit at Various pH

Yelfira Sari<sup>a\*</sup>, Adlis Santoni<sup>b</sup>, Elisabet<sup>b</sup>

a Universitas Islam Riau, Jl. Kaharuddin Nasution No. 113, Pekanbaru, Riau, Indonesia

b Universitas Andalas, Padang, Indonesia

\* Corresponding author: [yelfirasari@edu.uir.ac.id](mailto:yelfirasari@edu.uir.ac.id)

<https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.107-112>

### Article Info

#### Article history:

Received: 15 May 2018

Revised: 16 July 2018

Accepted: 16 July 2018

Online: 26 July 2018

#### Keywords:

betalain, betacyanin, anthocyanin, dragon fruit, tamarillo

#### Kata Kunci:

betalain, betasianin, antosianin, buah naga merah, terung belanda

### Abstract

Betalains and anthocyanins are classes of natural and water soluble pigments. Now days, these pigments have been developed as a replacement colouring agents. One of betalain resource is dragon fruit and anthocyanin resource is tamarillo. These pigments are relative unstable in some condition, one of them is pH. This research aim is to determine stability of betalain and anthocyanin pigments by pH parameter. These pigments can be isolated by macerated methods, technically processed by chopping the fruit and than soaking in ethanol for  $\pm$  24 h. These extracts were condensed by rotary evaporator. These extracts were analysed by ultraviolet-visible spectrophotometer at wavelength ( $\lambda$ ) 200–800 nm. The absorption spectrum showed two major absorption peaks at 269 nm and 536 nm for betalain and 531 nm for anthocyanins. The result showed the optimal pH for betalain stability was at pH 5 and pH 3 for anthocyanin

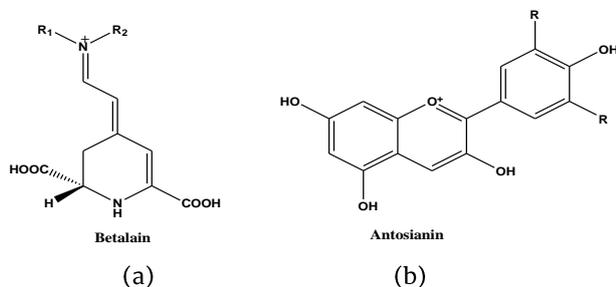
### Abstrak

Pigmen betalain dan antosianin merupakan pigmen alami yang larut dalam air. Dewasa ini, penggunaan pigmen-pigmen tersebut telah banyak dikembangkan untuk menggantikan pewarna sintetik yang berbahaya bagi kesehatan manusia. Salah satu penghasil pigmen betalain adalah buah naga merah, sementara penghasil antosianin adalah terung belanda. Pigmen-pigmen ini relatif tidak stabil terhadap beberapa faktor, salah satunya adalah pH. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kestabilan dari pigmen betalain dan pigmen antosianin berdasarkan parameter pH. Pigmen tersebut dapat diisolasi dengan metoda maserasi, yang secara teknis dapat dilakukan dengan memotong serat buah sumber pigmen kemudian merendam buah tersebut di dalam etanol selama  $\pm$  24 jam dan dilanjutkan pemekatan menggunakan vakum penguap. Ekstrak etanol yang diperoleh dianalisis menggunakan spektrofotometer ultraviolet-visible (UV-Vis) pada panjang gelombang ( $\lambda$ ) 200–800 nm. Dari ekstrak buah naga merah didapatkan dua puncak absorban, yaitu pada  $\lambda$  269 nm dan 536 nm sedangkan dari ekstrak terung belanda didapatkan puncak absorban pada  $\lambda$  531 nm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa struktur molekul pigmen betalain stabil pada pH 5, sementara struktur molekul pigmen antosianin stabil pada pH 3.

## 1. Pendahuluan

Betalain dan antosianin merupakan pigmen alami yang terdapat di dalam tumbuh-tumbuhan. Pigmen-pigmen ini larut di dalam air [1, 2] sehingga bisa diekstraksi dengan alkohol [3]. Betalain merupakan pigmen yang mengandung atom nitrogen dan terdiri dari campuran betasantin kuning dan betasianin merah [4] dan merupakan salah satu pewarna alami yang banyak digunakan di industri makanan [5] serta termasuk pewarna alami yang pertama dikembangkan [6]. Antosianin merupakan pigmen yang termasuk ke dalam kelompok flavonoid dari senyawa polifenol [7, 8]. Selain digunakan sebagai pewarna makanan, antosianin juga memiliki banyak manfaat bagi kesehatan manusia seperti mengurangi resiko penyakit kanker, jantung, diabetes, dan obesitas [9-11].

Pigmen betalain dan antosianin memiliki kesamaan warna dalam spektrum sinar tampak [12]. Namun demikian, kedua pigmen ini memiliki beberapa perbedaan pada struktur kimianya, seperti yang ditampilkan pada Gambar 1 [4, 13]. Terlihat pada Gambar 1, pigmen betalain memiliki ikatan nitrogen, sedangkan pigmen antosianin tidak memiliki ikatan nitrogen. Jika suatu tanaman mengandung betalain, maka tanaman tersebut tidak akan menghasilkan antosianin. Hal ini disebabkan karena pada tanaman yang menghasilkan betalain kekurangan enzim antosianidin sintase yang berperan dalam tahapan akhir pada jalur biosintesis antosianin [14].



**Gambar 1.** Struktur molekul (a) pigmen betalain dan (b) pigmen antosianin

Betalain mempunyai dua subklas yaitu betasianin dan betasantin. Betasianin menunjukkan kandungan pigmen merah-ungu dan terbentuk dari hasil kondensasi dari asam betalamat dengan siklo-DOPA sedangkan betasantin menunjukkan pigmen kuning-jingga dan terbentuk dari konjugasi antara asam betalamat dengan amina atau dengan asam amino [15].

Antosianin merupakan glikosida dari turunan polihidroksi dan polimetoksi dari kation 2-fenilbenzopirilium atau kation flavilium [8]. Baik pigmen betalain maupun antosianin relatif tidak stabil terhadap beberapa faktor, diantaranya terhadap panas, pH, cahaya, dan oksigen [16, 17]

Moldovan dan David [7] pada tahun 2014 telah melakukan penelitian mengenai kestabilan pigmen

antosianin terhadap temperatur, dimana sampel diberikan perlakuan pada tiga temperatur yang berbeda, yaitu pada temperatur 2°C, 25°C, dan 75°C. Dari hasil penelitian ini didapatkan bahwa pada suhu 75°C, pigmen antosianin mengalami degradasi terbesar dengan kecepatan rata-rata  $82,76 \times 10^{-3}/h$ .

Woo dkk. [16]. pada tahun 2011 juga telah melakukan penelitian mengenai kestabilan pigmen betalain terhadap temperatur. Sampel yang digunakan adalah buah naga merah, dimana sampel diberi tiga perlakuan temperatur yang berbeda, yaitu pada temperatur 25°C, 50°C, dan 85°C. Dari hasil penelitian diketahui bahwa sampel mengalami degradasi warna hingga 30% di awal penyimpanan pada temperatur 80°C.

Dari dua penelitian di atas, dapat disimpulkan bahwa baik pigmen antosianin maupun pigmen betalain tidak stabil pada temperatur yang tinggi. Pigmen-pigmen ini akan mengalami degradasi warna setelah melalui proses pemanasan. Selain terhadap pemanasan, pigmen-pigmen ini juga tidak stabil pada pH yang bersifat basa. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian untuk mengetahui pada pH berapa pigmen antosianin dan pigmen betalain memiliki degradasi warna paling kecil.

## 2. Metode Penelitian

### 2.1 Alat dan Bahan

Alat: Seperangkat alat distilasi, seperangkat alat vakum penguap (rotary evaporator, Buchi, Swtzerland), spektrofotometer UV/Vis (UV-1700 series Shimadzu, Jepang), pH meter (Eutech pH 5+), kertas saring, alumunium foil, serta peralatan gelas yang umum digunakan dalam laboratorium.

Bahan: Daging buah naga merah, daging buah terung belanda, etanol 96 % (teknis), HCl (p.a, Merck), asam asetat glasial (p.a, Merck), ammonium asetat (p.a, Merck), amonia (p.a, Merck), ammonium klorida (p.a, Merck), asam sitrat (teknis), dinatrium hidrogen pospat, dan akuades.

### 2.2 Ekstraksi dan analisis betalain

Ekstraksi betalain dari buah naga merah maupun antosianin dari terung belanda yang diperoleh dari Padang, Sumatera Barat dapat dilakukan sebagai berikut, daging buah naga merah dan terung belanda sebanyak 100 gram dipotong dadu kecil (1 x 1 cm) kemudian masing-masing dihomogenkan dengan 200 mL etanol. Bubur buah yang diperoleh dimaserasi selama  $\pm 24$  jam, setelah itu disaring dengan kain kasa dan dilanjutkan dengan penyaringan vakum. Filtrat yang diperoleh diuapkan dengan vakum (rotary evaporator, Buchi, Swtzerland) hingga didapatkan ekstrak buah. Ekstrak buah ini kemudian dianalisis lebih lanjut menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 200-800 nm.

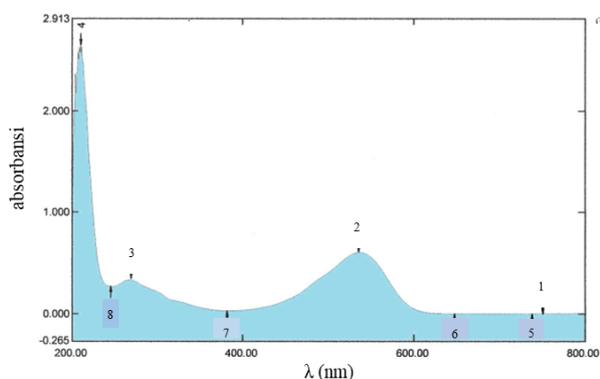
**2.3 Uji kestabilan struktur molekul terhadap perubahan pH larutan**

Ekstrak buah sebanyak 10 mL dilarutkan ke dalam larutan buffer pH 1, 3, 5, 7, dan 9 hingga volume mencapai 50 mL. Masing-masing larutan kemudian diukur absorbansinya terhadap sinar ultraviolet-visible (UV-vis) menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 200–800 nm.

**3. Hasil dan Pembahasan**

**3.1 Analisis absorbansi UV-Vis**

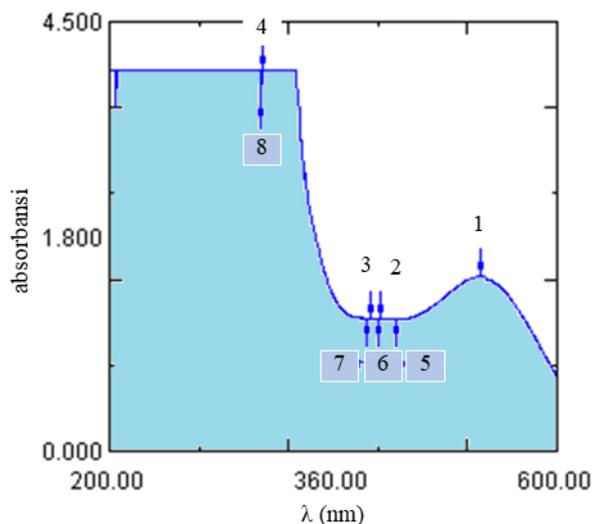
Analisis absorbansi UV-Vis ekstrak buah naga merah memberikan hasil dua puncak absorbansi maksimum pada panjang gelombang 269 nm dan 536 nm seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Panjang gelombang 269 dan 536 nm ini merupakan panjang gelombang karakteristik untuk betalain merah-ungu atau disebut juga dengan betasianin [15].



**Gambar 2.** Spektrum UV-Vis pigmen betalain pada kondisi awal (pH 5)

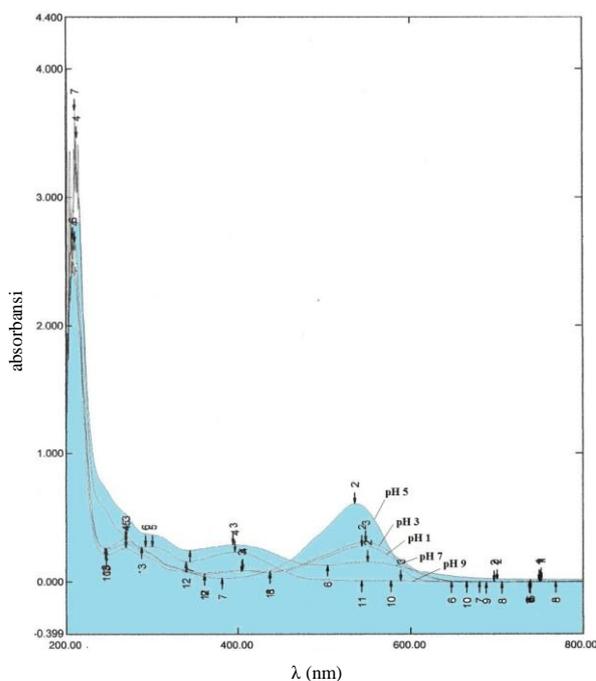
Azeredo [15] menyebutkan bahwa betalain terdiri dari dua subklas yaitu betasianin dan betasantnin. Betasianin merupakan subklas betalain yang memiliki warna merah-ungu dan memiliki absorbansi maksimum pada panjang gelombang 270–280 nm untuk daerah sinar ultraviolet dan panjang gelombang 535–540 nm untuk daerah sinar tampak. Sedangkan betasantnin merupakan subklas betalain yang memiliki warna kuning-jingga dan memberikan absorbansi maksimum pada panjang gelombang 470–486 nm. Jadi, berdasarkan hasil yang diperoleh dari Gambar 2 dapat disimpulkan bahwa pigmen yang terkandung di dalam buah naga merah adalah pigmen betalain berupa senyawa betasianin.

Di pihak lain, ekstrak buah terung belanda memberikan hasil absorbansi maksimum pada panjang gelombang 534 nm seperti yang terlihat pada Gambar 3. Menurut Giusti dan Wrolstad [18], senyawa antosianin mempunyai panjang gelombang spesifik pada 490–550 nm pada daerah sinar tampak, sehingga dapat disimpulkan bahwa pigmen yang terkandung dalam buah terung belanda ini adalah pigmen antosianin jenis peonidin-3-galaktosida.



**Gambar 3.** Spektrum UV-Vis pigmen antosianin pada kondisi awal (pH 3)

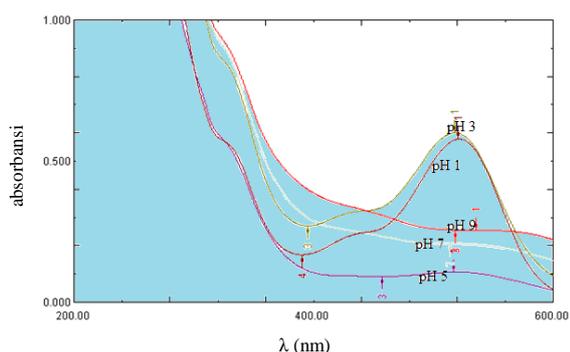
**3.2 Uji kestabilan struktur molekul terhadap perubahan pH larutan**



**Gambar 4.** Spektrum UV-Vis pigmen betalain berbagai variasi pH

Spektrum UV-Vis pigmen betalain pada berbagai variasi pH (Gambar 4) menunjukkan bahwa pada pH 1 dan pH 3 terjadi pergeseran absorbansi pada panjang gelombang maksimum pada daerah tampak dari 536 nm menjadi 548 nm untuk pH 1 dan 544 nm untuk pH 3. Di sisi lain, pada pH 5 tidak terjadi pergeseran panjang gelombang maksimum. Sedangkan pada pH 7 dan pH 9 tidak tampak adanya puncak betalain. Hal ini menunjukkan bahwa pigmen betalain stabil pada pH 5 dan mengalami kerusakan pada pH 7 dan pH 9. Sedangkan pada pH 1 dan pH 3, pigmen betalain tersebut tidak terlalu stabil.

Selanjutnya, spektrum UV-Vis antosianin pada berbagai variasi nilai pH ditunjukkan pada Gambar 5.

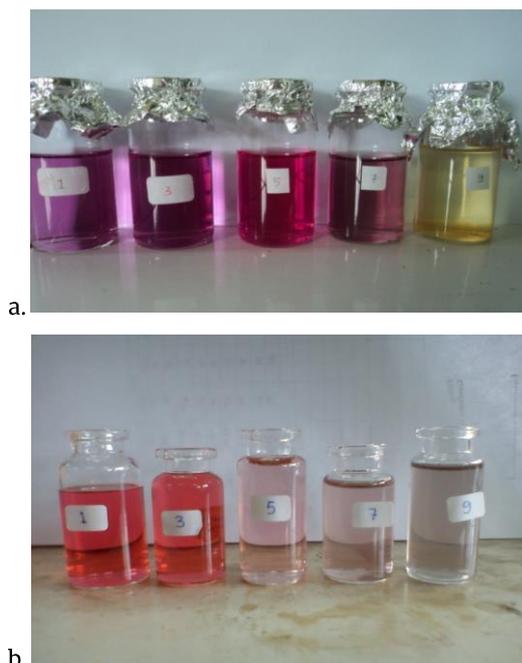


Gambar 5. Spektrum UV-Vis pigmen antosianin pada berbagai variasi pH

Terlihat pada Gambar 5 bahwa absorbansi UV-Vis antosianin pada pH 3 lebih besar dibanding pada pH 5 (6: 1) meskipun terletak pada panjang gelombang yang sama, yaitu 517 nm. Hal ini dapat dilihat dari nilai absorbansi antosianin pada pH 3 yaitu sebesar 0,600 sedangkan absorbansi antosianin pada pH 5 hanya sebesar 0,100. Absorbansi UV-Vis antosianin pada pH 7 dan pH 9 mengalami pergeseran pada panjang gelombang 270,5 nm untuk pH 7 dan 535,5 nm untuk pH 9.

Struktur molekul pigmen betalain relatif lebih stabil terhadap pH dibandingkan dengan antosianin. Hal ini ditunjukkan oleh range pH untuk betalain yang lebar yaitu antara 3 hingga 7, struktur molekul betalain tidak berubah [15]. Sementara itu, struktur molekul antosianin tidak berubah pada pH kurang dari 4.

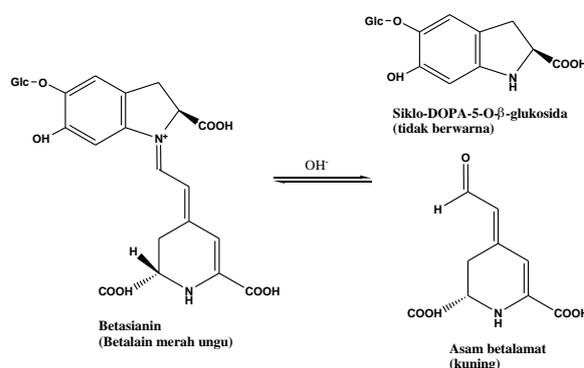
### 3.3 Perubahan warna pigmen betalain dan antosianin pada berbagai variasi nilai pH dan hubungannya dengan perubahan struktur molekulnya



Gambar 6. Perubahan warna (a) pigmen betalain dan (b) pigmen antosianin pada berbagai variasi nilai pH

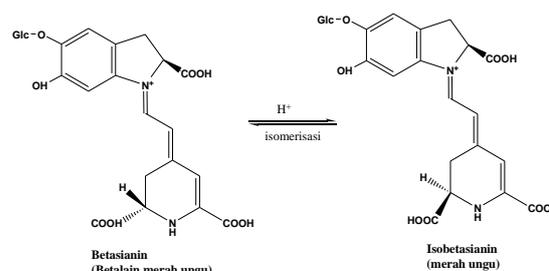
Perubahan warna pigmen betalain dan antosianin pada berbagai variasi nilai pH dapat dilihat pada Gambar 6. Terlihat pada Gambar 6a bahwa warna ekstrak buah naga pada pH 5 hampir tidak berubah dari warna awal sedangkan pada pH 7 dan pH 9 terjadi perubahan warna yang sangat jelas, dimana semakin basa larutan tersebut, maka warnanya berubah menjadi kuning. Sedangkan pada pH 3 dan pH 5, warna larutan hampir tidak berubah dari warna awal (warna larutan tanpa pengaturan pH). Sementara itu pada Gambar 6b terlihat bahwa untuk pigmen antosianin, semakin asam pH suatu larutan maka warna yang dihasilkan pigmen ini semakin cerah. Sebaliknya semakin basa larutan, maka warna yang ditimbulkan semakin pucat/tak berwarna. Pada pH 1 dan pH 3, larutan berwarna merah cerah sedangkan pada pH 5 dan pH 7 warna larutan berubah menjadi lembayung dan pada akhirnya menjadi tidak berwarna (bening) pada pH 9.

Menurut Azeredo [15], perubahan warna pigmen betalain yang terjadi pada pH 7 dan 9 disebabkan oleh hidrolisis ikatan aldimin, dimana akan menyebabkan terjadinya pengurangan warna merah menjadi merah pucat ataupun berubah menjadi kuning terang, yang menghasilkan senyawa tidak berwarna siklo-DOPA-5-O-β-glukosida dan asam betalainat berwarna kuning cerah. Reaksi pemutusan ikatan ini dapat dilihat pada Gambar 7.



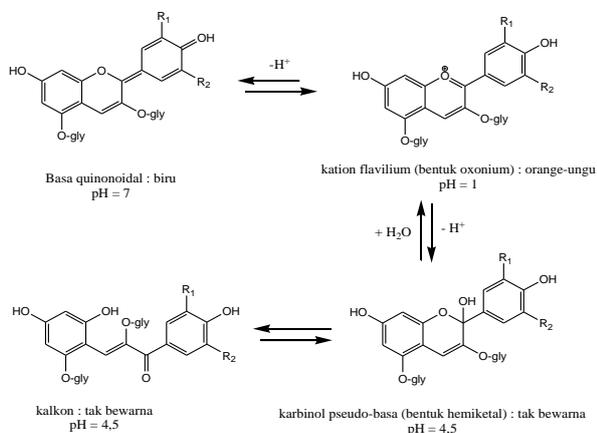
Gambar 7. Reaksi pemutusan ikatan senyawa betasianin pada pH > 7 [15]

Sedangkan pada kondisi asam terjadi reaksi isomerisasi sehingga menghasilkan senyawa isobetanin seperti yang ditampilkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Reaksi isomerisasi senyawa betasianin pada pH < 3 [15]

Sedangkan untuk perubahan warna pigmen antosianin, menurut Giusti dan Wrolstad [18], terjadi karena pada pH yang berbeda struktur molekul antosianin mengalami perubahan menjadi basa quinonoidol berwarna biru pada pH 7 dan kation flavilium berwarna orange-ungu pada pH 1, seperti yang terlihat pada Gambar 9.



**Gambar 9.** Perubahan struktur antosianin pada pH yang berbeda [18]

#### 4. Kesimpulan

Warna maupun struktur molekul pigmen betalain relatif lebih stabil terhadap perubahan nilai pH larutan dibandingkan dengan antosianin. Secara spesifik, warna maupun struktur molekul pigmen betalain lebih stabil pada pH 5 sedangkan antosianin lebih stabil pada pH 3.

#### 5. Ucapan Terima Kasih

Terima kasih penulis ucapkan kepada semua pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian ini hingga selesai, terutama teman-teman dan analis pada Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Andalas Padang.

#### 6. Daftar Pustaka

- [1] Lydia Ninan Lestario, Hartati Soetjipto, Agustine Evingyung, Identifikasi antosianin dan antosianidin dari daun iler (*Coleus scutellarioides* L. Benth) Var. *Crispa* dan Var. *Parfivolius*, Seminar Nasional Sains dan Pendidikan Sains 4, Salatiga, (2009).
- [2] Ai Mahmudatussa'adah, Dedi Fardiaz, Nuri Andarwulan, Feri Kusnandar, Karakteristik Warna dan Aktivitas Antioksidan Antosianin Ubi Jalar Ungu, *Jurnal Teknologi dan Industri Pangan*, 25, 2, (2014) 176-184  
<http://dx.doi.org/10.6066/jtip.2014.25.2.176>
- [3] Fathinatullabibah Fathinatullabibah, Lia Umi Khasanah, Kawiji Kawiji, Stabilitas Antosianin Ekstrak Daun Jati (*Tectona Grandis*) terhadap Perlakuan pH dan Suhu, *Jurnal Aplikasi Teknologi Pangan*, 3, 2, (2014) 60-63
- [4] Ashwini Gengatharan, Gary A. Dykes, Wee Sim Choo, Betalains: Natural plant pigments with potential application in functional foods, *LWT - Food Science*

and Technology, 64, 2, (2015) 645-649  
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.06.052>

- [5] Kwan K. Woo, F. N. Fanny Wong, H. S. Catherine Chua, P. Y. Tang, Stability of the Spray-Dried Pigment of Red Dragon Fruit [*Hylocereus polyrhizus* (Weber) Britton and Rose] as a Function of Organic Acid Additives and Storage Conditions, *The Philippine Agricultural Scientist*, 94, 3, (2011) 264-269
- [6] Y. Cai, M. Sun, H. Corke, Antioxidant activity of betalains from plants of the amaranthaceae, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 8, (2003) 2288-2294  
<http://dx.doi.org/10.1021/jf030045u>
- [7] Bianca Moldovan, Luminița David, Influence of Temperature and Preserving Agents on the Stability of Cornelian Cherries Anthocyanins, *Molecules*, 19, 6, (2014) 8177
- [8] Puspita Sari, Christofora Hanny Wijaya, Dondin Sajuthi, Unang Supratman, Identifikasi Antosianin Buah Duwet (*Syzygium cumini*) Menggunakan Kromatografi Cair Kinerja Tinggi - Diode Array Detection *Jurnal Teknologi dan Industri Pangan*, 20, 2, (2009) 102-108
- [9] Robert Byamukama, Jane Namukobe, Bernard Kiremire, Anthocyanins from leaf stalks of cassava (*Manihot esculenta* Crantz), *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 3, 2, (2009) 20-25
- [10] Craig S. Charron, Anne C. Kurilich, Beverly A. Clevidence, Philipp W. Simon, Dawn J. Harrison, Steven J. Britz, David J. Baer, Janet A. Novotny, Bioavailability of Anthocyanins from Purple Carrot Juice: Effects of Acylation and Plant Matrix, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 4, (2009) 1226-1230  
<http://dx.doi.org/10.1021/jf802988s>
- [11] Ping Yang, Chunlong Yuan, Hua Wang, Fuliang Han, Yangjie Liu, Lin Wang, Yang Liu, Stability of Anthocyanins and Their Degradation Products from Cabernet Sauvignon Red Wine under Gastrointestinal pH and Temperature Conditions, *Molecules*, 23, 2, (2018) 354
- [12] Raja Ramamoorthy, Natarajan Radha, Govindaraj Maheswari, Sambandam Anandan, Subbaiah Manoharan, Rayar Victor Williams, Betalain and anthocyanin dye-sensitized solar cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 46, 9, (2016) 929-941  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10800-016-0974-9>
- [13] Tariq Pervaiz, Jiu Songtao, Faezeh Faghihi, Muhammad Salman Haider, Jinggui Fang, Naturally Occurring Anthocyanin, Structure, Functions and Biosynthetic Pathway in Fruit Plants, *Journal of Plant Biochemistry & Physiology*, 5, 2, (2017)  
<http://dx.doi.org/10.4172/2329-9029.1000187>
- [14] Vasil Georgiev, Mladenka Ilieva, Thomas Bley, Atanas Pavlov, Betalain production in plant in vitro systems, *Acta Physiologiae Plantarum*, 30, 5, (2008) 581-593  
<http://dx.doi.org/10.1007/s11738-008-0170-6>
- [15] Henriette M.C. Azeredo, Betalains: properties, sources, applications, and stability - a review, *International Journal of Food Science & Technology*, 44, 12, (2009) 2365-2376  
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2007.01668.x>

- [16] K.K. Woo, F.H. Ngou, L.S. Ngo, W.K. Soong, P.Y. Tang, Stability of Betalain Pigment from Red Dragon Fruit (*Hylocereus polyrhizus*), *American Journal of Food Technology*, 6, (2011) 140-148  
<http://dx.doi.org/10.3923/ajft.2011.140.148>
- [17] Simona Oancea, Olga Drăghici, pH and Thermal Stability of Anthocyanin-based Optimised Extracts of Romanian Red Onion Cultivars, *Czech Journal of Food Science*, 31, 3, (2013) 283-291
- [18] M.Mónica Giusti, Ronald E. Wrolstad, Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy, *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, 00, 1, (2001) F1.2.1-F1.2.13  
doi:10.1002/0471142913.faf0102s00



## Biolubrication Synthesis Made from Used Cooking Oil and Bayah Natural Zeolite Catalyst

Agus Rochmat<sup>a\*</sup>, Athia Hasna Nurhanifah<sup>a\*</sup>, Yunita Parviana<sup>a\*</sup>, Suaedah<sup>a\*</sup>

a Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Jl. Jendral Sudirman KM 03, Cilegon, Banten

\* Corresponding author: [agus\\_rochmat@untirta.ac.id](mailto:agus_rochmat@untirta.ac.id)

<https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.113-117>

### Article Info

#### Article history:

Received: 5 July 2018

Revised: 19 July 2018

Accepted: 21 July 2018

Online: 28 July 2018

#### Keywords:

Biolubricant, used cooking oil, transesterification and natural zeolite of Bayah

Kata Kunci: *Biolubricant*, minyak goreng bekas, transesterifikasi dan zeolit alam bayah

### Abstract

Automotive growth in Indonesia continues to increase, thus the needed of material that supported such as lubricants have also increased. To support environment to have a sustainable development, the world needs biodegradable lubricant or biolubricant. Biolubricant can match the characteristics and replace the function of petroleum-based lubricants. The biolubricant base material at the moment was the vegetable oil through a series of physically and chemically modified. This research synthesizes used cooking oil into biolubricant using natural zeolite catalyst, which in its production included esterification process of used cooking oil, synthesis of methyl ester and biolubricant synthesis. Biolubricant synthesis was conducted by variation of methyl ester mole ratio with ethylene glycol of 1:13-40 and catalyst mass range of 0.5%-3%. The results of the study showed that the highest yield was 83.46%, density 0.8994 g/mL, viscosity 40°C 52.90 cSt and at 100°C 8.74 cSt, the pour point 6°C and the flash point 278°C.

### Abstrak

Pertumbuhan otomotif di Indonesia terus mengalami peningkatan, maka kebutuhan matrial pendukungnya seperti pelumas juga mengalami peningkatan pula. Untuk menunjang lingkungan yang mendukung pembangunan berkelanjutan, dunia membutuhkan pelumas *biodegradable* atau *biolubricant*. *Biolubricant* dapat menyamai karakteristik dan menggantikan fungsi pelumas berbasis petroleum. Bahan dasar *biolubricant* pada saat ini adalah minyak nabati melalui serangkaian modifikasi secara fisika dan kimia. Penelitian ini mensintesis minyak goreng bekas menjadi *biolubricant* dengan menggunakan katalis zeolit alam bayah, yang dalam pembuatannya meliputi proses proses esterifikasi minyak goreng bekas, sintesis metil ester dan sintesis *biolubricant*. Di mana sintesis Biolubrikan dilakukan pada variasi rasio mol metil ester dengan etilen glikol sebanyak 1:13-40 dan massa katalis 0,5%-3%. Hasil dari penelitian menunjukkan bahwa yield tertinggi 83,46%, densitas 0,8994 g/mL, viskositas 40°C 52,90 cSt dan pada 100°C 8,74 cSt, titik tuang 6°C dan titik nyala 278°C.

### 1. Pendahuluan

Seiring dengan meningkatnya perkembangan teknologi dan pemakaian mesin pada industri dan otomotif, maka dapat dipastikan bahwa kebutuhan

pelumas akan semakin meningkat karena pelumas merupakan salah satu komponen bahan penunjang untuk hampir di semua bagian mesin. Selain berfungsi untuk mengurangi gaya gesek, pelumas juga berfungsi

mendinginkan atau mengendalikan panas yang keluar dari mesin untuk memastikan mesin bekerja dengan baik [1].

Pelumas yang beredar di pasaran saat ini umumnya disintesis menggunakan bahan baku berasal dari turunan minyak bumi. Di samping ketersediaannya yang terbatas dan tidak dapat diperbaharui, penggunaan minyak bumi sebagai bahan baku pelumas dinilai tidak ramah lingkungan. Dengan meningkatnya rasa ingin aman dan selamat, maka tuntutan terhadap penggunaan bahan-bahan yang ramah lingkungan serta terbarukan juga semakin mendapat perhatian dan himbauan. Keadaan ini memacu penggunaan minyak nabati dan hewani sebagai bahan dasar untuk memproduksi berbagai macam barang atau bahan, termasuk bahan pelumas [2]

*Biolubricant* atau biopelumas adalah pelumas yang secara cepat dapat terdegradasi (*biodegradable*) dan tidak beracun (*nontoxic*) bagi manusia dan lingkungan. *Biolubricant* dikembangkan dari bahan dasar berupa lemak hewan, minyak tumbuh-tumbuhan, ataupun ester sintesis. Pelumas berbahan dasar minyak tumbuhan bersifat *biodegradable* dan *nontoxic*, juga bersifat dapat diperbaharui (*renewable*). *Biolubricant* terurai dalam tanah lebih dari 98%, tidak seperti sebagian pelumas sintesis dan pelumas mineral yang hanya terurai 20% hingga 40%, selain itu pelumas berbasis minyak nabati atau hewani yang dipakai pada mesin mengurangi hampir semua bentuk polusi udara dibanding penggunaan minyak bumi [3].

*Biolubricant* dapat dihasilkan dari bermacam-macam jenis tumbuhan, seperti kelapa sawit, kacang kedelai, bunga matahari, jarak dan yang lainnya. Bahan yang digunakan tiap negara tidak selalu sama, pemilihan tersebut berdasarkan melimpahnya material yang ada di negara tersebut. Indonesia terkenal sebagai penghasil kelapa sawit terbesar di dunia sejak 2006 mengalahkan Malaysia.

Minyak goreng bekas atau minyak jelantah merupakan limbah yang mengandung senyawa-senyawa yang bersifat karsinogenik, yang terjadi selama proses penggorengan. Pemakaian minyak jelantah secara terus-menerus dapat menyebabkan kerusakan pada tubuh manusia, misalnya dapat menyebabkan penyakit kanker, dan akibat selanjutnya dapat mengurangi kecerdasan generasi berikutnya. Untuk itu diperlukan penanganan yang tepat agar limbah minyak jelantah ini dapat bermanfaat dan tidak menimbulkan kerugian dari aspek kesehatan manusia dan lingkungan. Salah satu bentuk pemanfaatan minyak jelantah yang dapat dilakukan yaitu dengan cara mengubahnya menjadi *biolubricant*. Hal ini dapat dilakukan karena minyak jelantah juga merupakan minyak nabati, turunan dari CPO (*Crude Palm Oil*) [4]

## 2. Metode Penelitian

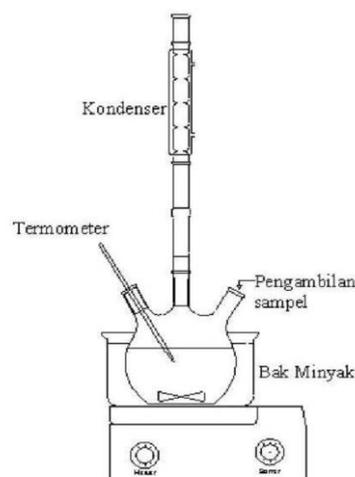
### Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: Minyak goreng bekas, Methanol (Merck 1.06009.2500), Etanol (Merck 1.00983.2500), zeolit Alam Bayah, HCl (Merck 1.00317.2500) dan Etilen glikol (PUDAK).

Alat yang digunakan: seperangkat alat refluks, timbangan analitis, Flash Point Tester RAY 3536A, Dew Point Meter seri HT-6292, GC-MS Agilent 6890 MS 5973, Viscometer Oswald, dan Picnometer.

### Tahap Aktivasi Katalis Zeolit

Zeolit yang telah dihancurkan kemudian diayak untuk mendapat ukuran diameter katalisator 100 mesh. Proses aktivasi dilakukan pada konsentrasi 6 M HCl 200 mL karena pada konsentrasi aktivasi tersebut zeolit sebagai katalisator mampu mengkonversi minyak jelantah pada pembuatan biodiesel mencapai 100%. Selanjutnya zeolit dilakukan pembilasan dengan akuades 4 kali dan ditiriskan lalu di oven selama 2 jam [5].



Gambar 1. Reaktor Refluk Sintesis Biolubrikan

### Esterifikasi Minyak Goreng Bekas

Tahap ini dilakukan penimbangan zeolit sebesar 2% dari massa minyaknya dan penimbangan minyak goreng bekas, kemudian dimasukkan ke dalam gelas beker dan diaduk selama 15 menit pada suhu 40°C. Setelah itu, ditambahkan metanol dengan komposisi perbandingan minyak-methanol 1:9 serta kondisi operasi dijaga pada suhu tetap 40°C selama 15 menit. Pemanasan diatur secara bertahap hingga mencapai suhu 60°C kemudian pengadukan dinaikkan secara bertahap hingga kecepatan 1200 rpm selama 1 jam. Produk esterifikasi disaring dalam penyaring vakum dan dilanjutkan penguapan untuk menghilangkan kandungan metanol menyisakan campuran FAME dan trigliserida [5].

**Transesterifikasi Sintesis Metil Ester**

Tahap ini dilakukan penimbangan zeolit 5% dari massa minyak. zeolit dan Minyak ditimbang, kemudian dimasukkan ke dalam gelas beker dan ditambahkan metanol dengan rasio mol minyak metanol sebesar 1:15. Pada reaktor dilakukan pemanasan sampai 40°C dan produk esterifikasi berupa FAME dan trigliserida dipipet sekitar 90 mL dalam keadaan suhu 40°C dimasukkan ke dalam labu reaktor dan dipanaskan hingga suhu 60°C sambil diaduk dengan kecepatan pengadukan 1200 rpm selama 3 jam. Larutan yang terbentuk kemudian disaring menggunakan penyaring vakum dan diuapkan untuk menghilangkan kelebihan metanol dalam larutan metil ester [6].

**Sintesis Biolubrikan**

Metil ester dan variasi jumlah etilen glikol berdasarkan rasio mol. dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan ditambahkan zeolit yang massanya bervariasi 0,5%-3% persen massa total reaktan kemudian dipanaskan hingga suhu 120°C dan dimulai pengadukan dengan kecepatan 700 rpm selama 2,5 jam. Setelah selesai larutan dipisahkan dengan corong pemisah untuk memisahkan biolubricant dan etilen glikol [7]

Tabel 1 Perbandingan Reaktan dan Katalis

	Variasi I Katalis 0,5%	Variasi II Katalis 1%	Variasi III Katalis 3%
Zeolit	0,85	1,70	5,10
Metil Ester	90	90	90
Etilena Glikol	80	80	80

**3. Hasil dan Pembahasan**

**Sintesis Biolubrikan berbahan dasar Minyak Goreng dan Katalis Zeolit**

Penggunaan zeolit alam bayah sebagai katalis asam lewis telah dibuktikan Setiadi dkk. [5] dalam sintesis Gliserol Mono Oleat (GMO) dengan memberikan konversi GMO sebesar 80,94% [5]. Reaksi pembuatan GMO ini dilakukan melalui tahapan esterifikasi dan transesterifikasi dengan laju  $-\frac{dC_a}{dt} = [2.31 \times 10^{-6} \times \exp -\frac{8397.51}{R.T}] \times C_a^2$ , dan memiliki total energi aktivasi sebesar 8.010,20 kalori/mol [5]. Dari perolehan rendemen, dan besarnya energi aktivasi ini, zeolit alam Bayah ini cukup bagus berperan sebagai katalis asam lewis pada reaksi esterifikasi dan transesterifikasi.

Reaksi transesterifikasi pada minyak goreng bekas dengan metanol pada katalis zeolit ditandai dengan perubahan warna yang mencolok. Di mana warna kuning kehitaman berubah menjadi warna kuning jernih. Hal ini terlihat pada bagian bawah zeolite abu-abu berubah menjadi warna gelap. Pembentukan endapan zeolit yang gelap mengindikasikan telah teradsorbsinya senyawa kimia hasil oksidasi seperti aldehid, keton, dan asam-

asam lemak. Senyawa hasil oksidasi tersebut teradsorbsi dan tertahan dalam rongga zeolit aktif melalui gaya elektrostatis dan gaya Van der Waals [8]

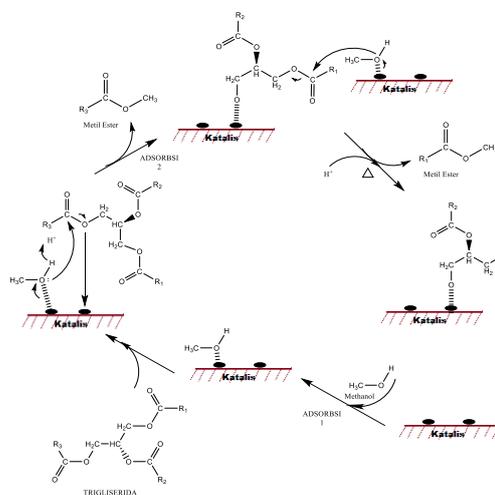


Gambar 2. (a) sample minyak goreng bekas (b) Produk Biolubrikan

Warna minyak goreng bekas dipengaruhi oleh beberapa hal, seperti akibat oksidasi dan degradasi komponen kimia yang terdapat dalam minyak: (1) Warna gelap, disebabkan oleh proses oksidasi terhadap tokoferol (Vitamin E). jika minyak bersumber dari tanaman hijau, maka zat klorofil turut terekstrak bersama minyak, dan sulit dipisahkan dari minyak; (2) Warna Coklat, pigmen coklat terdapat pada minyak berasal dari bahan yang telah busuk, karena reaksi molekul karbohidrat dengan gugus pereduksi seperti aldehid serta gugus amin dari molekul protein dan bias jadi disebabkan oleh karena aktivitas enzim-enzim seperti phenol oxidase, polyphenol oxidase, dan sebagainya. (3) Warna Kuning, timbul selama penyimpanan dan intensitas warna bervariasi dari kuning sampai ungu kemerah-merahan. (Ketaren,1986). Komponen-komponen pengotor tersebut bisa jadi teradsorbsi oleh zeolit pada daerah permukaannya. Sehingga warna minyak menjadi lebih bening.

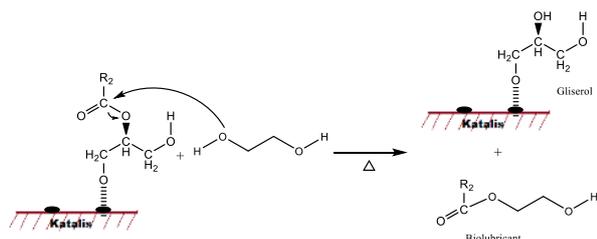
Selain berperan sebagai adsorpsi, zeolit ini berperan sebagai katalis asam lewis dalam sintesis biolubrikan. Dari proses sintesisnya, peran zeolit dalam penelitian ini mengalami 2 tahapan reaksi yakni:

- a. Reaksi Esterifikasi antara minyak goreng bekas dan alcohol dengan katalis Zeolit, menurut reaksi



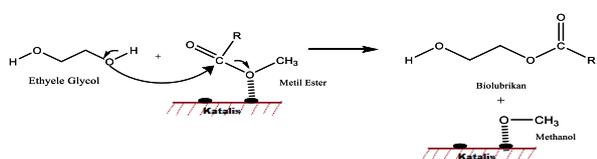
Gambar 3. Rancangan Reaksi Transesterifikasi Trigliserida dan Metanol dengan katalis Zeolit

- b. Reaksi Sintesis Biolubrikan antara reaksi metil ester yang terbentuk dengan etilena glikol dengan katalis Zeolit



Gambar 4. Rancangan Etilena Glikol dengan Metil Ester membentuk Biolubrikan

Sementara monogliserida yang masih tertambat di katalis akan bereaksi dengan kelebihan etilen glikol membentuk biolubrikan juga.



Gambar 5. Rancangan Reaksi sisa Metil Ester di katalis zeolit dengan Etilena Glikol

Hasil rancangan reaksi yang terjadi dibuktikan dengan hasil analisa GC-MS pada produk biolubrikan,

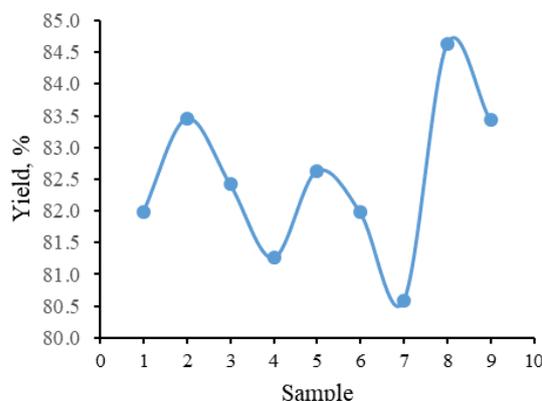
Tabel 2. Prosentase Kadar Senyawa Biolubrikan

Nama Senyawa	%	Indeks Similaritas
9-Octadecenoic acid (Z)-, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	37.76	94
Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	9.19	96
Hexadecanoic acid, ethyl ester (CAS)	1.40	95
Linoleic acid ethyl ester	0.97	91
N,N-Dimethylthiocarbamic acid, 3-phenylbut-2-enyl ester	1.11	87
Oleic acid, 3-hydroxypropyl ester	13.42	89
Palmitinic acid	3.56	93
Linoleic acid	7.91	90
Hexadecanoic acid (CAS)	1.73	94
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)- (CAS)	9.10	95
Oleic acid	3.95	93
2-Monopalmitin	1.91	88

Dari hasil GC-MS, biolubrikan terdiri 63,85% dalam bentuk ester dan 28,15% minyak. Hasil analisa GCMS menunjukkan bahwa masih adanya senyawa asam lemak

yang terkandung dalam biolubrikan. Terjadinya, emulsi pada saat sintesa menunjukkan adanya reaksi saponifikasi Antara asam lemak ini dengan permukaan zeolite yang sedikit basa.

Perolehan yield produk Biolubrikan adalah



Gambar 6. Grafik Yield Produk Biolubrikan

Penurunan% yield terjadi karena terbentuknya emulsi yang meningkatkan viskositas dan menyebabkan terbentuknya gel. Pada awal tahap reaksi sintesis biolubrikan berlangsung, proses pengadukan menyebabkan minyak dan katalis membentuk emulsi. Hal ini diduga, alumina yang berada di permukaan zeolit yang bersifat basa terjadi reaksi saponifikasi dengan minyak. Ini terlihat dari semakin besarnya massa katalis dengan massa minyak yang sama, memberikan emulsi yang terbentuk semakin kental. Akibatnya viskositas meningkat.

Lebih jauh lagi terbentuknya emulsi ini menyebabkan kontak etilen glikol dengan metil ester semakin sulit bertumbukan. Sehingga menyebabkan% yield yang dihasilkan semakin turun [9]. Yield biolubricant tertinggi didapat 83,46%.

**Karakterik Biolubrikan Minyak Goreng**

Tabel 2. Data Hasil Uji Minyak Goreng Bekas dan Produk Biolubrikan dibandingkan Dengan Lubrikan Produk Pertamina

Karakteristik	Metode Uji. ASTM	Minyak Goreng Bekas	Biolubrikan	Enduro 4t SAE 20W-50	Enduro Matic G SAE 20W-40
Density 15°C, kg/l	D-4052	0,9124	0,8994	0,8859	0,8667
Kinematic Viscosity, 40°C	D-7279	68,01	52,90	161,30	106,0
100°C		29,15	13,06	19,15	14,04
Flash Point, °C	D-92	324	278	263	264
Pour Point, °C	D-5950	9	6	-21	-21
Total Base Number, mgKOH/g	D-2896	6,64	6.96	7,46	7,31

Densitas dari biolubrikan yang dihasilkan tidak jauh berbeda dari densitas pelumas komersial. Indeks viskositas biopelumas lebih tinggi dari indeks viskositas pelumas komersial, hal ini menunjukkan bahwa biopelumas yang dihasilkan memiliki karakteristik yang lebih baik, karena semakin tinggi indeks viskositas, maka semakin sedikit perubahan kekentalan pada mesin [1].

Sementara, hasil titik nyala yang diperoleh oleh biolubrikan adalah 278°C, titik nyala minyak goreng bekas adalah 324°C dan pembandingan lubrikan ENDURO adalah 263–264°C. Meski adanya penurunan sifat titik nyala dari minyak goreng, namun belum bisa menyamakan dari lubrikan pembandingan produksi Pertamina. Diduga pembuatan biolubrikan ini telah berhasil dan lebih baik karena telah meningkatkan titik nyala biolubrikan. Titik nyala biolubrikan yang didapatkan jauh lebih tinggi daripada titik nyala pelumas komersial yang titik nyalanya pada kisaran 260 oC dengan viskositas yang hampir sama. Hal ini terjadi karena bahan dasar pembentukan biolubrikan yaitu minyak nabati dengan memiliki titik nyala yang tinggi. Besar kemungkinan dengan titik nyala yang tinggi, biolubrikan yang dihasilkan dapat digunakan pada mesin yang beroperasi pada suhu tinggi.

Disisi lain, perbedaan nilai titik nyala yang mempengaruhi nilai viskositas sample. Menurut Ateeq [10] semakin tinggi nilai viskositasnya, maka semakin tinggi pula titik nyala yang didapat [11]

#### 4. Kesimpulan

Yield *biolubricant* optimal yang diperoleh yaitu sebesar 83,46%. Karakterisasi *biolubricant*: Densitas *biolubricant* sebesar 0,8994 kg/m<sup>3</sup>, viskositas *biolubricant* pada 100°C 13,06 cSt dan viskositas *biolubricant* pada 40°C 52,90 cSt, Titik tuang *biolubricant* sebesar 9°C, Titik nyala *biolubricant* sebesar 278°C, Penggunaan katalis zeolit secara optimal pada reaksi transesterifikasi 5% dan pada sintesis biolubrikan 1% massa reaktan. zeolit yang digunakan dalam penelitian ini berperan sebagai katalis dan adsorber.

#### 5. References

- [1] Sukirno, Kuliah Teknologi Pelumas 3, in, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Jakarta, 2010.
- [2] Nurul Aini, Pembuatan Biopelumas, in, Departemen Teknik Kimia, Universitas Sumatra Utara, Medan, Medan, 2014.
- [3] Fenny Lasma Hilde, Irdoni Irdoni, Edy Saputra, Sintesis Biopelumas Dari Minyak Biji Karet: Pengaruh Rasio Molar antara Etilen Glikol dan Asam Lemak serta Waktu Reaksi Esterifikasi terhadap Yield Biopelumas, *Jurnal Online Mahasiswa Fakultas Teknik*, 4, 1, (2017) 1-5
- [4] Hadrah Hadrah, Monik Kasman, Fitria Mayang Sari, Analisis Minyak Jelantah Sebagai Bahan Bakar

Biodiesel dengan Proses Transesterifikasi, *Jurnal Daur Lingkungan*, 1, 1, (2018) 16-21

- [5] Firman Setiadi, Firmansyah Firmansyah, Reni Ardiyani, Aprilianti Meilinda, Agus Rochmat, Kinetika Reaksi Esterifikasi Gliserol Monooleat (GMO) dengan Katalisator zeolit Alam Bayah Teraktivasi Asam, *Jurnal Integrasi Proses*, 6, 2, (2016) 73-82
- [6] Noferi Yanli, Irdoni Irdoni, Nirwana Nirwana, Sintesis Bio-Pelumas dari Minyak Limbah Ikan Patin pada Pengaruh Rasio Mol dan Waktu Reaksi, *Jurnal Online Mahasiswa Fakultas Teknik*, 3, 1, (2016) 1-6
- [7] S Bilal, I. A Mohammed-Dabo, M Nuhu, S. A Kasim, I. H Almustapha, Y. A Yamusa, Production of biolubricant from *Jatropha curcas* seed oil, *Journal of Chemical Engineering and Materials*, 46, 6, (2013) 72-79 <http://dx.doi.org/10.5897/JCEMS2013.0164>
- [8] Isni Nurani, Dyan Septyaningsih, Ika Sri Hardyanti, Emas Agus Prastyo Wibowo, Analisis Keefektifan zeolit pada Proses Adsorpsi Pemurnian Minyak Jelantah, Seminar Nasional XI "Rekayasa Teknologi Industri dan Informasi 2016", Yogyakarta, (2016).
- [9] Archita Permatasari, Wahyu Mayangsari, Ignatius Gunardi, Pembuatan Biodiesel dari Minyak Nyamplung (*Calophyllum Inophyllum* L) dengan Reaksi Transesterifikasi Menggunakan Katalis K<sub>2</sub>O/H-Za Berbasis zeolit Alam, *Jurnal Teknik Pomits*, 2, 2, (2013) 290-295
- [10] Eman Ali Ateeq, Biodiesel Viscosity and Flash Point Determination, Department of Physics, Faculty of Graduate Studies, An-Najah National University, Nablus, Palestine
- [11] Sunyoto, Karnowo, S. M. Bondan Respati, Teknik Mesin Industri Jilid 1 Untuk SMK, Direktorat Pembinaan Sekolah Menengah Kejuruan, Direktorat Jenderal Manajemen Pendidikan Dasar dan Menengah, Departemen Pendidikan Nasional, Jakarta, 2008.



## Potential Oxidative Treatment Using Pb–PbO<sub>2</sub> Electrode in Electrodecolorizing Batik Wastewater

Didik Setiyo Widodo<sup>a\*</sup>, Rahmat Nuryanto<sup>a</sup>, Abdul Haris<sup>a</sup>, Prihastuti S. L. Dewi<sup>a</sup>, Lutfia Apipah<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

\* Corresponding author: [widodo.ds@live.undip.ac.id](mailto:widodo.ds@live.undip.ac.id)

<https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.118-123>

Article Info	Abstract
<p><i>Article history:</i>            Received: 6 July 2018            Revised: 21 July 2018            Accepted: 22 July 2018            Online: 31 July 2018</p> <p><i>Keywords:</i>            Batik wastewater,            electrodecolorization,            indigozol, PbO<sub>2</sub>,            remazole black B</p>	<p>Electrodecolorization of batik wastewater has been done. Study was performed to remediate aquatic environment containing dyes of batik industry by electrolysis, decreasing COD and some metal ions as well. Research was conducted by electrolyzing sample from Buaran Pekalongan and Semarang using Pb and PbO<sub>2</sub> as electrodes at a constant applied potential. Solution after treating were analysed, zeolite sieving treatment, and final analysis by UV-Vis spectrophotometer for measuring decolorization percentages, atomic absorption spectrophotometer (AAS) for evaluating metal ions of Cu<sup>2+</sup>, total Fe and Na<sup>+</sup>, and COD analysis. Results show that electrolysis of batik wastewater using PbO<sub>2</sub> as anode effectively decolorize and decreasing COD values. Sample containing indigozol and remazol black B (RBB) were decolorized up to 100%. CODs were reduced to 98.6% and 95.4%, respectively. Zeolite treatment enhancing water quality by reducing ion concentration of Cu<sup>2+</sup>, total Fe ions and Na<sup>+</sup>.</p>
<p><i>Kata Kunci:</i>            Limbah cair batik,            elektrodekolorisasi,            indigozol, PbO<sub>2</sub>,            remazol black B</p>	<p><b>Abstrak</b></p> <p>Elektrodekolorisasi limbah cair batik telah dilakukan. Kajian dimaksudkan untuk meremediasi perairan yang tercemar zat warna industri batik, batik dengan cara elektrolisis dan menurunkan nilai COD dan kandungan ion-ion logam. Remediasi dilakukan dengan mengelektrolisis larutan sampel limbah zat warna batik dari Buaran Pekalongan dan Semarang dengan elektroda Pb–PbO<sub>2</sub>. Larutan pascaelektrolisis diberi perlakuan zeolit, disaring dan dianalisis kembali. Analisis keberadaan produk elektrolisis meliputi spektrometri UV-Vis sampel sebelum dan sesudah elektrolisis untuk penentuan persentase dekolorisasi, <i>atomic absorption spectrophotometry</i> (AAS) untuk pengukuran kadar ion-ion logam Cu<sup>2+</sup>, Fe total, dan Na<sup>+</sup> dan analisis COD. Hasil menunjukkan bahwa elektrodekolorisasi limbah zat warna industri batik dengan menggunakan PbO<sub>2</sub> efektif mendekolorisasi dan mengurangi nilai COD limbah. Sampe A (indigozol) dan B (RBB) berhasil didekolorisasi hingga 100%, dengan penurunan COD sebesar 98,6% dan (5,4%. Perlakuan zeolit alam dapat meningkatkan kualitas air dengan pengurangan kandungan ion logam-logam Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> dan Na<sup>+</sup> yang tidak dapat hilang sempurna selama elektrolisis.</p>

## 1. Pendahuluan

Intensifikasi produksi batik nasional belum seutuhnya diiringi upaya pengelolaan buangan limbah cair hingga tuntas. Polutan dari industri batik terus terakumulasi secara cepat di lingkungan perairan dan mempercepat kerusakan lingkungan, mencemari dan membahayakan ekosistem [1]. Limbah cair yang dihasilkan dari industri batik mengandung zat warna. Limbah ini berasal dari proses pewarnaan batik yang langsung dibuang ke perairan. Limbah zat warna dari industri batik yang dibuang ke perairan menghalangi sinar matahari untuk masuk ke dalam perairan sehingga kandungan oksigen di dalam air menurun yang dapat menyebabkan kematian ekosistem perairan. Bahaya ini juga memiliki potensi ancaman bagi manusia yang dapat karena zat warna bersifat iritatif dan dapat memicu kanker jika terakumulasi dalam tubuh [2], sehingga pengolahan limbah menjadi sangat penting untuk dilakukan.

Berbagai upaya yang dapat ditempuh dapat disebutkan, antara lain adalah pendekatan kimiawi. Upaya perlakuan limbah cair proses pewarnaan ini telah di dekati dengan banyak cara, seperti koagulasi, adsorpsi, pengendapan, dan elektrodekolerasi (elektrolisis). Metode koagulasi dan adsorpsi memerlukan waktu lebih lama dan menyisakan zat warna tinggal pada padatan. Metode pengendapan memerlukan penanganan lanjutan lumpur endapan. Metode elektrolisis sangat efisien dan mampu mereduksi cemaran zat warna tanpa menyisakan limbah baru [3]. Salah satu faktor penting keberhasilan proses elektrolisis adalah pemilihan material elektroda. Penggunaan  $PbO_2$  sebagai anoda dapat memaksimalkan proses elektrodekolerasi [4] yang penggunaan sebagai bahan elektroda telah dipatenkan [5]. Dalam penelitian ini pemilihan  $PbO_2$  sebagai material anoda *inert*, semikonduktif, dan stabil [6-8].

$PbO_2$  dapat disintesis atau dapat dipilih dari  $PbO_2$  sisa elektroda aki. Sebagai bagian limbah aki, pemanfaatan bahan ini harus dipikirkan sehingga masalah cemaran limbah padat dapat dikurangi.  $PbO_2$  dapat digunakan sebagai elektroda untuk mengatasi limbah zat warna proses pewarnaan batik [3, 9, 10]. Penggunaan elektroda ini setelah elektrolisis diduga menyisakan cemaran baru berupa ion logam, seperti ion  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Sementara metode elektrolisis menyisakan ion  $Na^+$  sebagai material elektrolit pendukung yang dapat diatasi dengan penyaringan, adsorpsi atau pertukaran ion. Pada penelitian ini dilakukan penyaringan menggunakan zeolit. Penelitian terdahulu menunjukkan bahwa disamping karbon aktif, zeolit dapat menurunkan kandungan ion dalam sampel [11-13]. Hal tersebut sejalan dengan penelitian lain yang menunjukkan zeolit efektif untuk penanganan masalah lingkungan perairan tercemar [14, 15]

## 2. Metode Penelitian

### 2.1 Alat dan Bahan

Bahan  $PbO_2$  sebagai anoda,  $Na_2SO_4$  sebagai elektrolit pendukung dalam proses elektrodekolerasi serta limbah zat warna batik sebagai sampel yang mengandung indigosol (sampel A) dan *remazol black B* (sampel B), dan akuades. Zeolit alam juga digunakan diambil dari Bayat Klaten.

**Alat-alat.** Peralatan yang diperlukan meliputi seperangkat peralatan gelas, kertas saring, multimeter, *stopwatch*, neraca analitik, Adaptor GW Instek GPR-3060D, spektrometer UV-Vis (simadzu), dan *Atomic Absorption Spectrophotometry PE 3110*

### 2.2. Analisis Pendahuluan Sampel.

Analisis awal sampel meliputi pengujian spektrometri UV-Vis, analisis AAS dan pengukuran COD. Analisis menggunakan spektrometri UV-Vis bertujuan untuk membandingkan spektra dan informasi panjang gelombang maksimum sampel sebelum dan sesudah elektrolisis. Analisis AAS ditujukan untuk memperoleh data kandungan logam sebagai cemaran ikutan zat warna.

### 2.3 Elektrolisis pada Variasi Potensial.

Sampel sebanyak 150 mL yang telah ditambah 0,71 g  $Na_2SO_4$  dan dielektrolisis pada berbagai harga potensial, antara 1-15 volt. Arus yang mengalir dicatat tiap periode 10 menit. Elektrolisis juga dilakukan pada larutan blanko, kemudian data yang didapat dibuat kurva hubungan antara arus terhadap potensial.

### 2.4 Elektrodekolerasi sampel dan Perlakuan Lanjutan.

Sebanyak 0,71 g  $Na_2SO_4$  ditambahkan ke dalam 150 mL sampel dan dielektrolisis pada potensial 9 V dengan variasi waktu. Setiap 10 menit, larutan disampling dan absorbansi diukur pada panjang gelombang 682 nm (larutan indigozol) dan 640 nm (larutan *remazol black B*). Proses elektrolisis dihentikan ketika absorbansi sampel mendekati atau sama dengan nol atau bernilai tetap. Tingkat dekolerasi sampel ditentukan dengan persamaan berikut:

$$\text{Persentase Dekolorisasi (\%)} = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

dengan  $A_0$  = absorbansi sampel awal

$A_t$  = absorbansi pada waktu tertentu

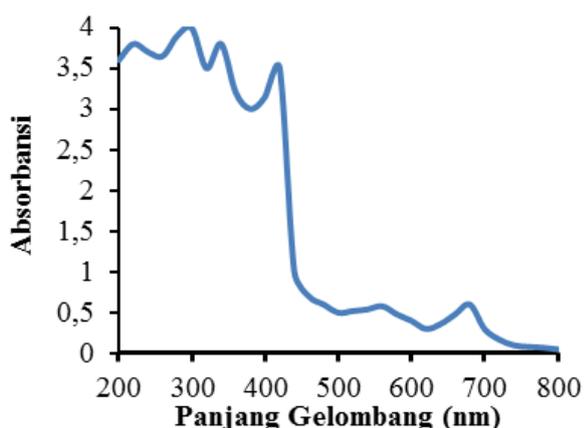
### 2.5 Elektrodekolerasi Sampel dan Perlakuan Lanjutan.

Larutan sampel sebanyak 150 mL ditambah 0,71 g  $Na_2SO_4$  kemudian larutan dielektrolisis pada potensial 9 V selama waktu elektrolisis minimum tiap larutan limbah zat warna. Kandungan ion-ion logam ( $Cu^{2+}$ , Fe total dan  $Na^+$  larutan pascaelektrolisis dianalisis dengan AAS dan pemberian perlakuan pencampuran dan pengadukan 10

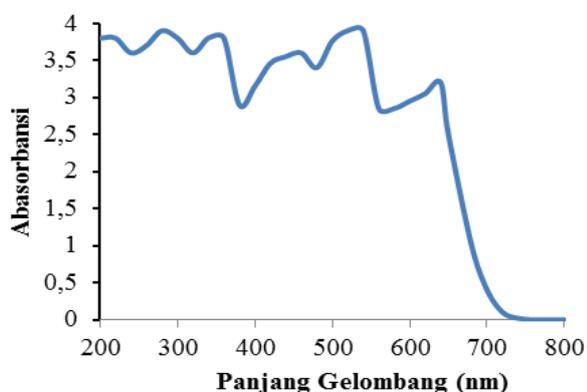
menit dengan 1 g zeolit alam. Setelah pengadukan dilakukan penyaringan dengan kertas saring whatman 42. Pengukuran dengan AAS dilakukan kembali berikut absorbansi larutan dianalisis secara spektrometri UV-Vis, dan COD ditetapkan.

### 3. Hasil dan Diskusi

Kajian remediasi limbah zat warna industri batik dilakukan dengan mengelektrolisis sampel dengan keberadaan elektroda  $PbO_2$  sebagai anoda dan penambahan  $Na_2SO_4$ . Larutan sampel adalah limbah cair batik yang dibuang setelah proses pewarnaan dengan indigosol (sampel A) dan remazol (sampel B). Analisis pendahuluan menunjukkan sampel memiliki puncak panjang gelombang 682 nm menandai gugus kromofor indigozol dalam matriks limbah dan 640 nm untuk remazol black B sebagaimana ditunjukkan pada gambar-gambar 1 dan 2. Harga ini bergeser menuju panjang gelombang lebih besar dibanding panjang gelombang maksimum larutan murni. Pergeseran berhubungan dengan sistem matriks yang berbeda antara larutan zat warna murni dan limbah proses pewarnaan. Pengukuran dekolorisasi secara kuantitatif dilakukan pada panjang gelombang ini.



Gambar 1. Grafik spektra UV-Vis sampel A (indigozol) sebelum elektrolisis

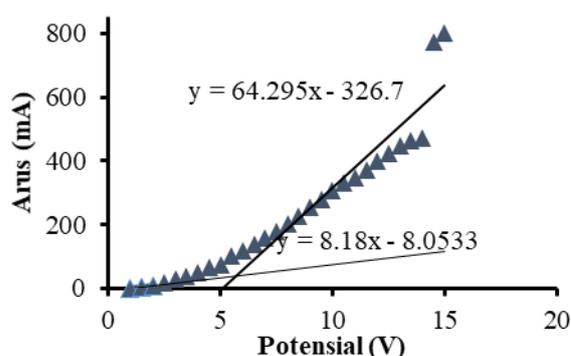


Gambar 2. Deskripsi spektroskopik UV-Vis sampel B sebelum elektrolisis

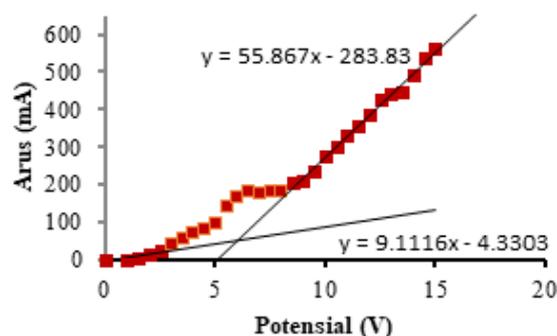
Gambar 1 dan 2 menyajikan kurva yang terlihat adanya puncak serapan pada panjang gelombang sinar

tampak yang merupakan karakteristik gugus kromofor terkonjugasi, yang menunjukkan bahwa limbah berpotensi menyebabkan perairan menjadi berwarna. Pada analisis pascaperlakuan, absorbansi kedua sampel limbah ditentukan kembali untuk melihat level penurunan (degradasi) warna limbah (dekolorisasi).

Eksperimen awal penentuan potensial aplikasi dengan elektrolisis pada variasi potensial disajikan pada gambar 3 berikut.



Gambar 3. Data elektrolisis sampel A (indigozol) pada variasi potensial aplikasi

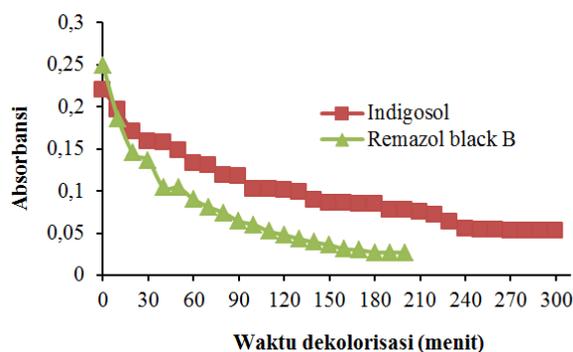


Gambar 4. Data elektrolisis sampel (B) remazol black B pada variasi potensial aplikasi

Perubahan arah grafik (pada titik belok) gambar 3 dan 4 dari daerah landai bawah ke daerah kenaikan lebih vertikal terjadi pada titik yang ditentukan dengan Program Microsoft Excel melalui pembentukan *trendline* linear kedua daerah grafik. Titik tersebut merupakan perpotongan dua garis linear bawah dan atas. Titik belok grafik tersebut menandai potensial minimal untuk proses elektrolisis sistem. Potensial kerja (aplikasi) ditetapkan lebih besar dari titik belok grafik. Pada perhitungan, perpotongan dua garis pada gambar 3 terjadi pada potensial 5,7 V dan 6,0 V pada gambar 4, dengan potensial kerja ditetapkan sebesar 9 V.

Proses dekolorisasi memerlukan waktu tertentu untuk mencapai tingkat remediasi yang baik. Waktu minimal elektrokolorisasi ditentukan dengan mengelektrolisis larutan sampel pada potensial tetap 9 V dan pada waktu tertentu absorbansi larutan indigozol dan remazol black B diukur secara spektrometri UV-Vis.

Absorbansi larutan pada berbagai waktu tampak pada grafik berikut.



**Gambar 5.** Pola dekolorisasi sampel pada berbagai waktu elektrolisis

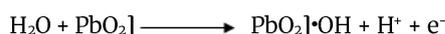
Persentase dekolorosasi larutan sampel limbah zat warna indigosol sebesar 75,9% selama 300 menit sedangkan pada larutan sampel limbah zat warna *remazol black B* sebesar 89,15% selama 200 menit. Data analisis parameter lain sebelum dan sesudah perlakuan disajikan pada tabel berikut. Pada perpanjangan waktu elektrolisis hingga 6,3 jam (sampel A) dan 4 jam (sampel B) persentase dekolorisasi mencapai 100%, dari data absorbansi yang mencapai nol (tak terukur) sebagaimana disajikan pada gambar 6 dan 7.

**Tabel 1** Hasil analisis larutan sampel sebelum dan sesudah elektrolisis

Parameter	Sampel Pekat	
	Sampel A	Sampel B
Warna	Sebelum	Merah muda-kecoklatan
	Sesudah	Tak berwarna
COD (mg/L)	Sebelum	1.213
	Sesudah	16,8 (98,6%)
Waktu Elektrolisis	6,3 jam	4 jam

Tabel 1 menjelaskan bahwa masing-masing larutan sampel menjadi tidak berwarna yang berkaitan dengan penurunan konsentrasi zat warna dalam sampel. Perubahan tersebut berhubungan dengan perlakuan elektrolisis dan penggunaan  $PbO_2$  sebagai anoda. Selama elektrolisis, elektroda memediasi proses oksidasi sampel dan karena terlibat dalam produksi radikal hidroksil akibat pemecahan air di permukaan anoda. Radikal hidroksil bereaksi dengan substrat dan mengoksidasi analit, menghasilkan radikal baru. Reaksi radikal berlangsung berantai dan terus menerus merusak struktur senyawa. Produkperusakan struktur adalah  $H_2O$  dan  $CO_2$  di akhir proses dan senyawa kecil (C pendek) yang transparan pada daerah sinar tampak. Produk destruksi elektrolitik (elektroremediasi limbah) ini telah dianalisis pada penelitian terdahulu [3]. Peran  $PbO_2$

terhadap dekolorisasi dapat dijelaskan melalui skema berikut [16, 17]:



dengan ] = pelambangan permukaan material

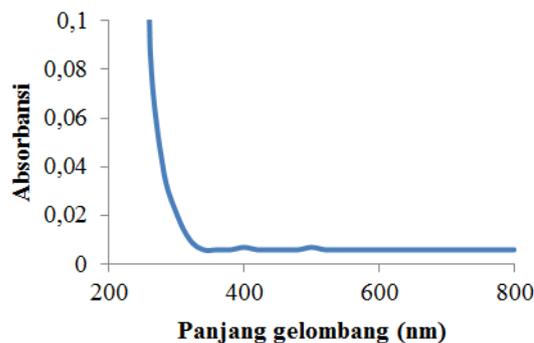
R = substrat analit (zat warna indigosol dan *remazol black B*)

$R \cdot$  = R yang telah diserang  $\cdot OH$  menjadi produk antara mengandung O.

Radikal hidroksil melakukan penyerangan pada substrat zat warna. Hingga akhir, proses ini merupakan reaksi oksidasi. Oksidasi sempurna senyawa organik tersebut berujung pada pembentukan  $CO_2$  dan  $H_2O$ . Produk ini lebih ramah bagi ekosistem perairan maupun daratan. Produk anorganik dapat berupa  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  yang tidak dibicarakan pada kajian ini.

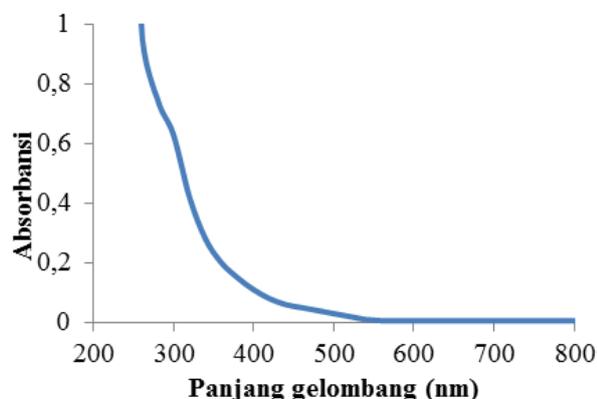
Angka COD yang tinggi pada larutan sampel awal diturunkan secara efektif melalui proses elektrolisis. Nilai COD merupakan ukuran tingkat pencemaran air oleh zat-zat organik yang secara alamiah dapat dioksidasikan melalui proses mikrobiologis, dan mengakibatkan jumlah oksigen terlarut di dalam air menurun. Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup tahun 2010 angka COD maksimal untuk air limbah industri sebesar 150 mg/L. Sampel limbah zat warna indigosol setelah elektrolisis memiliki angka COD sebesar 16,8 mg/L (terjadi penurunan 98,6%) dan pada larutan sampel limbah zat warna *remazol black B* sebesar 52,6 mg/L (penurunan 95,4%). Angka COD larutan zat warna setelah proses elektrolisis telah memenuhi dan di bawah ambang batas COD sesuai aturan yang diterapkan.

Elektrolisis larutan sampel limbah zat warna indigosol berlangsung selama 6,3 jam dan larutan sampel limbah zat warna *remazol black B* selama 4 jam. Waktu elektrolisis ini mampu memaksimalkan proses dekolorisasi larutan sampel limbah zat warna karena terjadi penurunan absorbansi larutan sampel yang dapat dibuktikan dengan analisis larutan hasil elektrolisis dengan spektrometer UV-Vis.

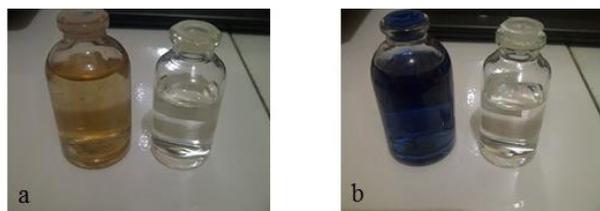


**Gambar 6.** Spektra UV-Vis larutan sampel zat warna indigosol setelah elektrodekolorisasi selama 6,3 jam

Spektra Spektra pada gambar 6 di atas menunjukkan bahwa puncak spektra pada  $\lambda$  682 nm berhubungan dengan gugus kromofor tak ada lagi. Ketiadaan puncak membuktikan bahwa gugus kromofor pada zat warna indigosol telah terdestruksi sehingga larutan hasil elektrolisis menjadi tidak berwarna.



Gambar 7. Spektra UV-Vis larutan sampel zat warna remazol black B setelah elektrodekolorisasi selama 4 jam



Gambar 8. Foto larutan sampel yang mengandung indigozol (a), dan remazol black B (b) sebelum dan sesudah perlakuan elektrodekolorisasi

Gambar 7 mendeskripsikan spektra UV-Vis larutan limbah zat warna remazol black B setelah elektrolisis tidak ada lagi puncak spektra pada panjang gelombang 640 nm. Proses elektrolisis yang berlangsung selama 4 jam terbukti efektif mendegradasi gugus kromofor pada struktur zat warna remazol black B sehingga mengalami penurunan absorbansi, sehingga larutan menjadi tidak berwarna. Perubahan warna ini sebagaimana disajikan pada gambar 8.

Setelah dilakukan elektrodekolorisasi, dilakukan analisis dan penyaringan larutan sampel dengan menggunakan zeolit dengan tujuan untuk mengefektifkan penurunan konsentrasi ion logam dalam larutan sampel setelah elektrolisis. Hal ini dikarenakan zeolit memiliki fungsi menjebak ion-ion logam dalam struktur pori melalui mekanisme pertukaran ion. Struktur zeolit yang berpori dan bersitus aktif adalah alasan penggunaan zeolit media penurun kadar ion logam dalam larutan. Kemampuan melakukan pertukaran kation [18], berkaitan dengan ion-ion pada rongga atau kerangka zeolit yang secara alamiah berguna untuk menjaga kenetralan zeolit. Ion ini dapat dipertukarkan dengan ion dalam larutan. Larutan pascaelektrolisis yang telah diberi perlakuan zeolit dianalisis AAS untuk mengamati tingkat penurunan kandungan ion logam

yang tersisa. Berikut adalah data pengukuran tingkat penurunan ion logam yang ada.

Tabel 2. Hasil pengukuran konsentrasi ion logam dan COD sampel sebelum dan sesudah elektrolisis

Parameter	Sampel awal (mg/L)		Sesudah Elektrolisis (mg/L)		Setelah perlakuan Zeolit	
	Sam pel A	Sam pel B	Sam pel A	Sam pel B	Sam pel A	Sam pel B
Na <sup>+</sup>	270	550	6.330	6.200	930	1.280
Cu <sup>2+</sup>	0,36	0,06	0	0	0	0
Fe total	0,32	0,12	9,7	9,4	6,8	6,8
COD	1.213,4	1.154,5	16,8	52,6		

Tabel 2 memberikan informasi kandungan ion-ion Cu<sup>2+</sup>, Fe total, dan Na<sup>+</sup> sebelum dan setelah elektrolisis dan tingkat penurunan COD. Konsentrasi ion logam yang ada di dalam larutan setelah elektrolisis, diperkirakan berasal dari oksidasi kerangka elektroda PbO<sub>2</sub> berbahan logam tersebut yang teroksidasi pada elektrolisis. Kadar ion Na<sup>+</sup> mengalami peningkatan dimungkinkan berasal dari penambahan elektrolit pendukung yang dimaksudkan untuk mempertahankan daya hantar sampel selama elektrolisis agar dekolourisasi berlangsung cepat. Penurunan kadar ion Na<sup>+</sup> dilakukan adsorpsi menggunakan zeolit. COD sampel pascaeperlakuan telah diturunkan secara efektif hingga di bawah ambang batas yang diijikan, sehingga sampel limbah telah menjadi lebih bersih untuk dibuang.

#### 4. Kesimpulan

Elektroremediasi limbah yang mengandung zat warna batik dengan menggunakan PbO<sub>2</sub> sebagai anoda efektif mendekolorisasi limbah hingga 100% dan mengurangi nilai COD hingga 98,6% (limbah indigozol) dan 95,4% (limbah remazol black B). Perlakuan tambahan zeolit alam membantu menurunkan konsentrasi Na<sup>+</sup> Cu<sup>2+</sup> dan Fe total.

#### 5. Persantunan

Penelitian ini dilaksanakan dengan pembiayaan DIPA Undip tahun 2012 sebagai bagian penelitian Hibah Pembinaan dengan no. kontrak 258.9/UN7.5/PG/2012 tanggal 23 April 2012, dan dilanjutkan dengan Penelitian Pembinaan FSM 2017, untuk itu peneliti mengucapkan terimakasih kepada Pemerintah Republik Indonesia c.q. Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan, Direktorat Pendidikan Tinggi melalui Universitas Diponegoro Semarang.

#### 6. Daftar Pustaka

[1] Margareth Elisa Karina Purba, Analisa Kadar Total Suspended Solid (TSS), Amonia (NH<sub>3</sub>), Sianida (CN<sup>-</sup>), dan Sulfida (S<sub>2</sub><sup>-</sup>) pada Limbah Cair Bapedaldasu,

- Diploma-3 Kimia Analis, Universitas Sumatera Utara, Medan
- [2] C. Chompuchan, T. Satapanajaru, P. Suntornchot, P. Pengthamkeerati, Decolorization of Reactive Black 5 and Reactive Red 198 using nanoscale zerovalent iron, *International Journal of Environmental Science and Engineering*, 2, 3, (2010) 123-127
- [3] Didik Setiyo Widodo, Ismiyanto Ismiyanto, Fithri Noorikhlas, Elektromediasi Perairan Tercemar: 3. Elektrodekolorisasi Larutan Remazol black B dengan Elektroda Timbal Dioksida/Karbon dan Analisis Larutan Sisa Dekolorisasi, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 12, 1, (2009) 6  
<http://dx.doi.org/10.14710/jksa.12.1.1-6>
- [4] Jiangtao Kong, Shaoyuan Shi, Lingcai Kong, Xiuping Zhu, Jinren Ni, Preparation and characterization of PbO<sub>2</sub> electrodes doped with different rare earth oxides, *Electrochimica Acta*, 53, 4, (2007) 2048-2054  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.003>
- [5] M. Ueda, A. Watanabe, T. Kameyama, Y. Matsumoto, M. Sekimoto, T. Shimamune, Performance characteristics of a new type of lead dioxide-coated titanium anode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 9, (1995) 817-822  
<http://dx.doi.org/10.1007/bf00233899>
- [6] I. Sirés, C. T. J. Low, C. Ponce-de-León, F. C. Walsh, The characterisation of PbO<sub>2</sub>-coated electrodes prepared from aqueous methanesulfonic acid under controlled deposition conditions, *Electrochimica Acta*, 55, 6, (2010) 2163-2172  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.051>
- [7] H. Y. Peng, H. Y. Chen, W. S. Li, S. J. Hu, H. Li, J. M. Nan, Z. H. Xu, A study on the reversibility of Pb(II)/PbO<sub>2</sub> conversion for the application of flow liquid battery, *Journal of Power Sources*, 168, 1, (2007) 105-109  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.016>
- [8] Weiqing Han, Yong Chen, Lianjun Wang, Xiuyun Sun, Jiansheng Li, Mechanism and kinetics of electrochemical degradation of isothiazolin-ones using Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> anode, *Desalination*, 276, 1, (2011) 82-88  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.027>
- [9] Ilyas Bachtiar, Didik Setiyo Widodo, Elektrodekolorisasi Limbah Cair Pabrik Tekstil di Wilayah Semarang dengan Elektroda PbO<sub>2</sub>/Pb, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 18, 3, (2015) 85-90  
<http://dx.doi.org/10.14710/jksa.18.3.85-90>
- [10] Ina Triavia, Didik Setiyo Widodo, Abdul Haris, Elektrodekolorisasi Limbah Cair Zat Warna Batik di Kota Solo dengan Elektroda PbO<sub>2</sub>/Cu, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 19, 1, (2016) 4  
<http://dx.doi.org/10.14710/jksa.19.1.11-14>
- [11] Kelly B. Payne, Tarek M. Abdel-Fattah, Adsorption of divalent lead ions by zeolites and activated carbon: effects of pH, temperature, and ionic strength, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39, 9, (2004) 2275-2291  
<https://doi.org/10.1081/ESE-200026265>
- [12] Abdur Rahman, Budi Hartono, Penyaringan Air Tanah dengan Zeolit Alami untuk Menurunkan Kadar Besi dan Mangan, *Makara Kesehatan*, 8, 1, (2004) 1-6
- [13] Didik Setiyo Widodo, Eko Sugiharto, Endang Tri Wahyuni, Pengambilan Ion Logam Mn<sup>2+</sup> dan Ni<sup>2+</sup> Menggunakan Na-Zeolit: Suatu Usaha Pengkajian Pemanfaatan Sumber Daya Alam Indonesia, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 7, 2, (2004) 4  
<http://dx.doi.org/10.14710/jksa.7.2.35-38>
- [14] Aušra Mažeikiene, Marina Valentukevičienė, Juozas Jankauskas, Laboratory study of ammonium ion removal by using zeolite (clinoptilolite) to treat drinking water, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 18, 1, (2010) 54-61  
<https://doi.org/10.3846/jeelm.2010.07>
- [15] Edison Muzenda, John Kabuba, Freeman Ntuli, Mansoor Mollagee, Antoine F Mulaba-Bafubiandi, Cu (II) removal from synthetic waste water by ion exchange process, the World Congress on Engineering and Computer Science, San Francisco, USA, (2011).
- [16] Herlan Martono, Aisyah Aisyah, Studi Pengolahan Limbah Organik Secara Elektrokimia, in, Pusat Pengembangan Pengelolaan Limbah Radioaktif - BATAN, Jakarta, 2000.
- [17] Li Jiaqing, Zheng Lei, Li Luoping, Shi Guoyue, Xian Yuezhong, Jin Litong, Photoelectro-Synergistic Catalysis at Ti/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> Electrode and Its Application on Determination of Chemical Oxygen Demand, *Electroanalysis*, 18, 22, (2006) 2251-2256  
<https://doi.org/10.1002/elan.200603644>
- [18] Claudia Belviso, Francesco Cavalcante, Saverio Fiore, Synthesis of zeolite from Italian coal fly ash: Differences in crystallization temperature using seawater instead of distilled water, *Waste Management*, 30, 5, (2010) 839-847  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.11.015>



## Synthesis of ZnO/NiO Thin Film on Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) by Two Step Electrodeposition as Photoanode of a Solar Cell

Ines Ayu Handayani<sup>a\*</sup>, Abdul Haris<sup>a</sup>, Didik Setiyo Widodo<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

\* Corresponding author: [inesayuhandayanis@gmail.com](mailto:inesayuhandayanis@gmail.com)

<https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.124-130>

Article Info	Abstract
<p><i>Article history:</i>            Received: 9 July 2018            Revised: 22 July 2018            Accepted: 22 July 2018            Online: 31 July 2018</p> <p><i>Keywords:</i>            two step            electrodeposition;            solar cells; nickel            oxide; zinc oxide</p>	<p>Synthesis of ZnO/NiO Thin Film on Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) by Two Step Electrodeposition has been conducted. The film was used as a photoanode of a solar cell. Synthesis was performed by two step electrodeposition with FTO as anode and carbon rod as cathode. NiO was firstly electrodeposited at 2.4 V from 0.2 M of NiCl<sub>2</sub> solution at pH 11, 70°C, under stirring of 250 rpm after air bubbling. Second step, ZnO was electrodeposited at 2.6 V from precursor Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.2 M, pH 12, 70°C with air bubbling and stirring of 250 rpm. Product was then calcined at 450°C for 2 hours followed with XRD characterization. A solar cell was constructed by utilizing the ZnO/NiO film as photoanode related to aluminium plat as cathode. Data resulted showed that the efficiency in NiO deposition was 39.4% with mass of 8 mg and 16 µm in thin film size. Efficiency in ZnO deposition was 12.7% with mass of 14.7 mg and 11 µm in thin film size. XRD data informed that NiO and ZnO were thin filmed to FTO substrate with powder size of 30.31 nm and ZnO of 21.07 nm. Photovoltaic activity test with illuminating UV light 15 W onto the film resulted in that the average voltages of 240.93 mV and current density of 7.34 mA/cm<sup>2</sup>. Under tungsten light of 15 W illumination the system produced average voltages of 166.20 mV and current density of 5.48 mA/cm<sup>2</sup>. Finally, the solar cell was tested under 7 W-LED illumination that was calibrated to silicon solar cell equal to sun light of 1.5 AM (100 mW/cm<sup>2</sup>) resulted in efficiency of 0.027%.</p>
<p><i>Kata Kunci:</i>            elektrodeposisi dua            langkah; sel surya;            nikel oksida; zink            oksida</p>	<p><i>Abstrak</i></p> <p>Telah dilakukan penelitian mengenai sintesis lapis tipis ZnO/NiO pada FTO dengan metode elektrodeposisi dua langkah untuk fotoanoda pada sel surya. Metode yang digunakan adalah elektrodeposisi dua langkah pada potensial konstan dengan FTO berperan sebagai katoda dan batang karbon sebagai anoda. Tahap pertama elektrodeposisi NiO pada potensial 2,4 Volt dari prekursor NiCl<sub>2</sub> 0,2 M pada kondisi pH 11, suhu 70°C dengan <i>bubbling</i> udara dan pengadukan 250 rpm. Tahap kedua elektrodeposisi ZnO pada potensial 2,6 Volt dari prekursor Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,2 M pada kondisi pH 12, suhu 70°C dengan <i>bubbling</i> udara dan pengadukan 250 rpm. Selanjutnya endapan dikalsinasi pada suhu 450°C selama 2 jam dan dikarakterisasi menggunakan XRD. Sel surya dibuat dari lapis tipis ZnO/NiO pada FTO sebagai fotoanoda dihubungkan dengan lempeng aluminium sebagai katoda dan selanjutnya diuji sebagai sel surya. Hasil elektrodeposisi diperoleh efisiensi pengendapan NiO sebesar 39,4%, massa endapan 8 mg dan ketebalan 16 µm, sedangkan efisiensi pengendapan ZnO sebesar 12,70%, massa</p>

endapan 14,7 mg dan ketebalan 11  $\mu\text{m}$ . Data difraksi sinar-X menunjukkan bahwa sampel mengandung NiO dan ZnO. Ukuran bulir rata-rata kristal NiO sebesar 30,31 nm sedangkan ZnO sebesar 21,07 nm. Hasil uji aktivitas fotovoltaiik pada iluminasi sinar UV 15 W menghasilkan voltase rata-rata 240,93 mV dengan densitas arus rata-rata 7,34 mA/cm<sup>2</sup> dan pada iluminasi sinar tungsten 15 W menghasilkan voltase rata-rata 166,20 mV dengan densitas arus rata-rata sebesar 5,48 mA/cm<sup>2</sup>. Efisiensi sel surya dilakukan pada iluminasi lampu LED 7 W yang intensitasnya dikalibrasi dengan *silicon solar sel* setara dengan cahaya matahari 1,5 AM (100 mW/cm<sup>2</sup>) dihasilkan 0,027%.

## 1. Pendahuluan

Persediaan sumber energi yang berasal dari bahan bakar fosil semakin menipis sehingga mendorong peneliti untuk mengembangkan sumber energi alternatif. Sel Surya silicon kristalin merupakan salah satu solusi yang dikembangkan untuk mendapatkan sumber energi yang dapat diperbarui, namun mempunyai kekurangan diantaranya bahan yang mahal, dan menghasilkan bahan toksik yang berbahaya bagi lingkungan. Berkembangnya teknologi sel surya tidak terlepas dari kemajuan teknologi semikonduktor, dan telah banyak material semikonduktor yang sudah dibuat dan telah diaplikasikan sebagai sel surya [1, 2]. Pada penelitian sebelumnya beberapa metode telah dilakukan untuk membuat semikonduktor lapis tipis *pn junction*, diantaranya sintesis hidrotermal, deposisi lapisan atom, *spray pirolisis*, *Chemical Bath Deposition*. Pada penelitian ini digunakan metode elektrodeposisi karena mempunyai kelebihan yang memungkinkan untuk mengatur ketebalan lapisan dengan mudah, aplikasi yang sederhana serta membutuhkan biaya operasi yang relatif lebih murah untuk mendeposisi ZnO/NiO pada FTO [3, 4]. Pemilihan material ZnO semikonduktor tipe n memiliki *bandgap* 3,4 eV, yang memberikan peluang ZnO untuk diaplikasikan sebagai solar cell. Nikel oksida merupakan semikonduktor tipe p dengan *bandgap* 3,5–3,7 eV. Apabila kedua material tersebut digabungkan menjadi lapisan *pn-junction* berpotensi untuk diaplikasikan sebagai panel surya dan fotokatalis [5–7]. Efisiensi arus pengendapan pada proses elektrodeposisi merupakan perbandingan antara jumlah materi yang terendapkan secara aktual dengan jumlah materi yang didapatkan melalui perhitungan teoritik [8, 9]. Efisiensi arus dihitung dengan persamaan:

$$\eta = \frac{W_a}{W_b} \times 100\% \quad (1)$$

dengan: efisiensi arus ( $\eta$ ), berat endapan hasil penimbangan (gram) ( $W_a$ ) dan berat endapan teoritis (gram) ( $W_b$ ). Karakteristik lapis tipis yang telah disintesis menggunakan difraksi sinar X serta aplikasi sel surya dengan karakteristik arus-tegangan atau (*I-V*). Besarnya efisiensi sel surya dihitung dengan persamaan:

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{Cahaya}} \times 100\% \quad (2)$$

dengan daya sel surya ( $P_{MAX}$ ) dan daya cahaya matahari ( $P_{cahaya}$ ). Nilai efisiensi ini yang menjadi ukuran global dalam menentukan kualitas performansi suatu sel surya [10–12]. Dalam penelitian ini dilakukan proses sintesis ZnO/NiO pada FTO sebagai katoda dan batang karbon sebagai anoda dengan metode elektrodeposisi dua langkah pada potensial aplikasi konstan dan selanjutnya lapis tipis ZnO/NiO pada FTO yang dihasilkan digunakan sebagai fotoanoda dan dihubungkan dengan katoda lempeng aluminium sebagai katoda dijadikan sebagai sel surya. Dalam penelitian ini juga akan diukur efisiensi pengendapan NiO dan ZnO dan ketahanan sel surya serta efisiensi sel surya.

## 2. Metode Penelitian

### Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 98% p.a (Merck), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O 98,5% p.a (Merck), Kaca FTO (Sigma Aldrich, surface resistivity  $\sim 7\Omega/sa$ ), Elektroda batang karbon, NaOH 99% p.a (Merck), Akuades, Aseton, kertas pH universal (Merck)

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *Electroanalyzer* (GW Instek GOR-30600), Instrumen difraksi sinar X (Shimadzu 7000), Furnace (Naberthem), *Hot plate* dan *stirrer* (IKA C-MAG HS 7), Neraca analitik (Ohaus), Termometer, Alat gelas standar penelitian (Herma, Pyrex), Multimeter (Krisbow, KW0600267), Lampu 15Watt (Philips), Lampu UV 15Watt (Philips), lampu LED 7 Watt (Philips)

### Penentuan potensial aplikasi.

Melakukan elektrodeposisi dengan katoda FTO, dan anoda karbon untuk mengukur potensial aplikasi pembentukan ZnO dan NiO dengan memvariasi potensial sehingga diperoleh grafik *V vs I* untuk potensial aplikasi yaitu potensial dengan lonjakan arus yang tajam pertama kali.

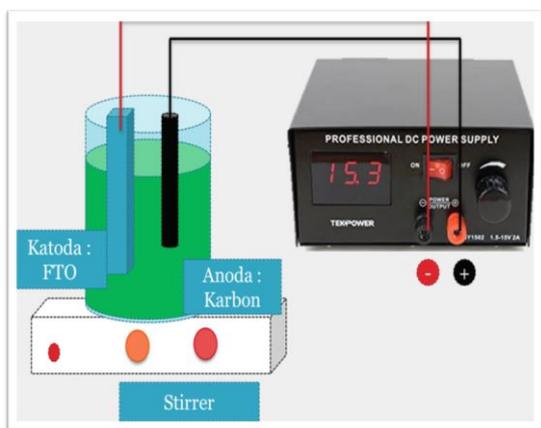
### Preparasi larutan dan elektroda.

Larutan 0,2 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dibuat dengan menimbang Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O sebanyak 5,307 gram dan larutan 0,2 M NiCl<sub>2</sub> dibuat dengan menimbang 4,851 gram NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Masing-masing bahan dilarutkan dengan sedikit aquades secara terpisah. Setelah itu, larutan NiCl<sub>2</sub> dan Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> masing-masing diencerkan dengan akuades pada labu ukur 100 mL. Larutan NiCl<sub>2</sub> ditambahkan larutan NaOH 1 M 50 mL hingga pH 11 kemudian

dipanaskan dengan suhu 70°C dan *bubbling* udara selama 30 menit dan dilakukan elektrodeposisi tahap pertama sedangkan Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dilakukan penambahan NaOH 1 M hingga pH 12 pada gelas beker 150 mL, larutan dipanaskan dengan suhu 70°C setelah itu dilakukan *bubbling* udara selama 30 menit kemudian langsung dilakukan elektrodeposisi tahap kedua. Elektroda kaca FTO dipotong 7x2 cm. FTO dicuci dengan aquades, lalu aseton selama 10 menit dan aquades kembali selanjutnya ditimbang dan batang karbon digunakan sbagai anoda.

**Elektrodeposisi dua langkah.**

Proses elektrodeposisi dilakukan secara bertahap pertama elektrodeposisi NiO dilakukan dengan anoda karbon dan katoda FTO dengan memberikan potensial aplikasi 2,4 V selama 3 jam disertai pengadukan 250 rpm larutan NiCl<sub>2</sub> untuk menjaga larutan tetap homogen selama proses elektrodeposisi. Selanjutnya, kaca FTO yang telah terdeposisi NiO dilakukan kalsinasi dengan suhu 450 °C selama 1 jam dan dilakukan penimbangan. Tahap kedua elektrodeposisi ZnO, kaca FTO berfungsi sebagai katoda dan karbon berfungsi sebagai anoda dilakukan elektrodeposisi larutan Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dengan memberikan potensial aplikasi 2,6 V dielektrolisis selama 3 jam dan pengadukan 250 rpm tertera pada gambar 1 berikut:



Gambar 1. Gambar Elektrodeposisi NiO pada FTO.

Selanjutnya, FTO yang terdeposisi NiO-ZnO dilakukan kalsinasi 450°C selama 2 jam, setelah itu dilakukan penimbangan.

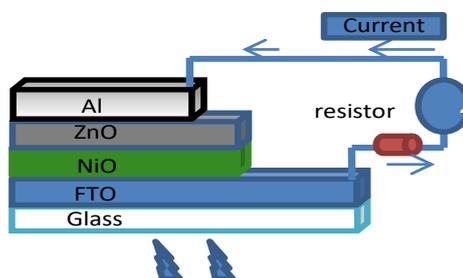
**Karakterisasi dengan XRD.**

Karakterisasi dengan difraksi sinar X dilakukan untuk mengetahui secara kualitatif dan ukuran bulir kristal senyawa NiO-ZnO yang telah disintesis. Karakterisasi dengan difraksi sinar X dilakukan sampel elektroda lapis tipis yang telah disintesis dengan metode elektrodeposisi.

**Aplikasi sel surya**

Setelah dilakukan sintesis lapisan semikonduktor ZnO-NiO/FTO, dilakukan uji untuk mengetahui tegangan dan arus yang dihasilkan dengan merangkaikan lapisan

semikonduktor pada kaca FTO sebagai anoda dan lempeng aluminium sebagai katoda. Lalu, rangkaian sel surya diiluminasi dengan sinar UV dan sinar tungsten masing masing 15 W dan dilakukan pengamatan arus serta tegangan yang dihasilkan tertera pada gambar 2:



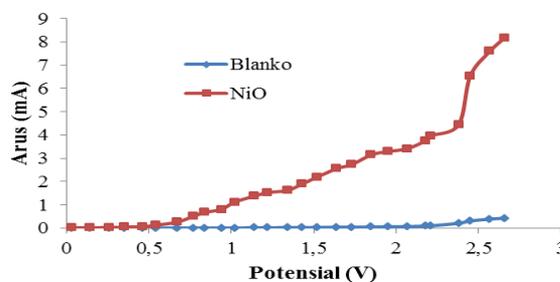
Gambar 2. Gambar sel surya ZnO/NiO pada FTO saat diiluminasi.

Uji efisiensi sel surya dilakukan pada iluminasi lampu LED 7 W yang intensitasnya dikalibrasi dengan *silicon solar sel* setara dengan cahaya matahari 1,5 AM (100 mW/cm<sup>2</sup>).

**3. Hasil dan Diskusi**

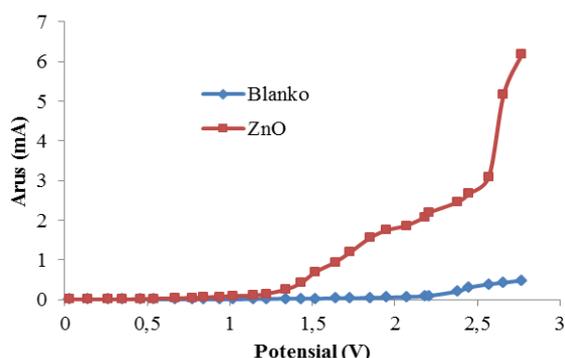
**Penentuan potensial aplikasi**

Potensial aplikasi pembentukan NiO ini ditentukan dengan cara memplotkan arus yang dihasilkan dari proses elektrolisis karbon sebagai anoda, FTO sebagai katoda dalam larutan NiCl<sub>2</sub> 0,2 M dengan variasi potensial tertera pada gambar 3 berikut:



Gambar 3. Grafik V vs I penentuan potensial aplikasi NiO

Berdasarkan gambar 3 dapat diamati terjadi lonjakan arus tertinggi pertama pada potensial +2,4 volt antara blanko dan analit sehingga dapat digunakan sebagai potensial aplikasi elektrodeposisi NiO. Untuk pembentukan ZnO dari prekursor Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dengan variasi potensial tertera pada gambar 4 berikut.

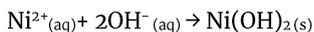
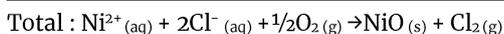
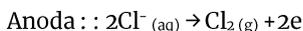
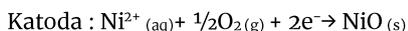


Gambar 4. Grafik V vs I penentuan potensial aplikasi ZnO

Berdasarkan gambar 4 dapat diketahui titik lonjakan arus tertinggi pertama yaitu pada +2,6 volt sehingga dapat digunakan sebagai potensial aplikasi elektrodeposisi ZnO.

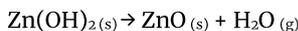
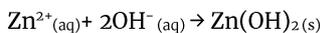
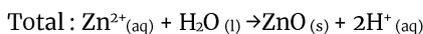
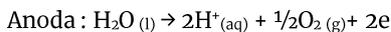
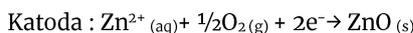
**Elektrodeposisi**

Proses elektrodeposisi dilakukan secara bertahap, pertama dilakukan elektrodeposisi NiO terlebih dahulu, kemudian pada kaca FTO yang sama ZnO dideposisikan setelah proses elektrodeposisi NiO selesai. Pada prekursor NiCl<sub>2</sub> dilakukan penambahan NaOH 1 M hingga mencapai pH 11 sesuai dengan diagram *pourbaix* Ni agar pembentukan NiO lebih sempurna pada saat elektrodeposisi. Reaksi yang terjadi saat proses elektrodeposisi NiO adalah sebagai berikut



Pada saat elektrodeposisi terjadi reaksi reduksi oksigen dan nikel secara bersamaan ketika diberikan potensial aplikasi sebesar 2,4 volt. Pembentukan lapisan NiO pada kaca FTO secara elektrodeposisi ini diperkuat dengan memberikan perlakuan *bubbling* udara ke dalam larutan NiCl<sub>2</sub> dan pemanasan. Proses *bubbling* udara ini bertujuan agar meningkatkan konsentrasi oksigen terlarut dalam sampel sehingga akan memperbesar peluang pembentukan ion-ion hidroksida dari reaksi reduksi oksigen pada lapisan kaca FTO dan pemanasan dilakukan agar Ni(OH)<sub>2</sub> yang telah terbentuk dari reaksi ion Ni<sup>2+</sup> dengan ion OH<sup>-</sup> segera terdehidratasi dan membentuk lapisan NiO. Kaca FTO yang telah terdeposisi NiO dilakukan kalsinasi dengan suhu 450°C selama 1 jam untuk membentuk oksida dengan mengubah Ni(OH)<sub>2</sub> dan kemungkinan Ni menjadi NiO. Proses elektrodeposisi sintesis NiO menghasilkan endapan sebesar 8 mg, dengan persamaan (1) diperoleh efisiensi sebesar 39,4%. Efisiensi yang relatif kecil ini menunjukkan bahwa arus digunakan untuk reaksi yang lain seperti, larutan yang tidak homogen, dan elektrolisis air merupakan beberapa penyebab rendahnya efisiensi pengendapan.

Pada elektrodeposisi ZnO, digunakan nilai potensial aplikasi 2,6 Volt dan reaksi yang terjadi pada saat elektrodeposisi ZnO adalah sebagai berikut :

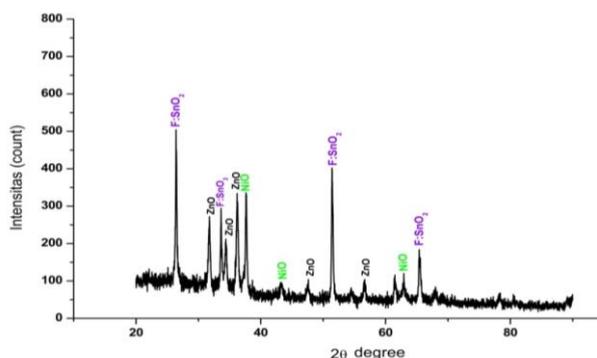


Potensial aplikasi yang diberikan adalah sebesar 2,6 V karena apabila potensial aplikasi yang diberikan terlalu besar akan memperbesar peluang terbentuknya logam Zn pada kaca FTO, sedangkan lapisan yang diharapkan terbentuk pada kaca FTO adalah lapisan ZnO. Pada prekursor Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dilakukan penambahan NaOH 1 M hingga mencapai pH 12 sesuai dengan diagram *pourbaix* Zn agar pembentukan ZnO lebih sempurna pada saat elektrodeposisi.

Perlakuan *bubbling* udara dan pemanasan sebelum elektrodeposisi ZnO bertujuan meningkatkan konsentrasi oksigen terlarut dalam larutan sehingga kemungkinan terbentuknya ion-ion hidroksida pada kaca FTO dapat lebih besar. Pemanasan 70°C yang dilakukan juga bertujuan untuk mendehidratasi Zn(OH)<sub>2</sub> yang telah terbentuk setelah ion-ion Zn<sup>2+</sup> dan ion-ion OH<sup>-</sup> bereaksi sehingga terbentuk ZnO pada kaca FTO. Setelah dilakukan elektrodeposisi selama 180 menit dengan pencatatan arus perlima menit dilakukan kalsinasi dengan suhu 450°C selama 2 jam sehingga didapatkan endapan berwarna abu-abu yang menandakan terbentuknya ZnO pada FTO/NiO. Setelah dilakukan kalsinasi dilakukan penimbangan dan dihasilkan lapisan ZnO sebesar 14,7 mg dengan persamaan (1) diperoleh efisiensi 12,70%. Efisiensi tersebut menunjukkan bahwa arus yang digunakan untuk proses deposisi ZnO sebesar 12,70%. Efisiensi arus sering dipakai sebagai pedoman menilai apakah semua arus yang masuk digunakan untuk mengendapkan ion logam pada katoda, larutan yang tidak homogen, dan elektrolisis air merupakan beberapa penyebab rendahnya efisiensi pengendapan

**Karakterisasi dengan XRD**

Proses analisis dengan instrumen difraksi sinar X (Shimadzu 7000) terhadap sampel tersebut dilakukan pada rentang sudut difraksi (2θ) 10,00°– 90,00° dengan radiasi CuKα1 (λ=1,54060 Å), tegangan 30 kV dan arus 30mA. Hasil difraksi sinar-X pada sampel diberikan pada gambar 3.3 dibandingkan dengan nilai *d spacing* dari puncak-puncak kristalin yang muncul dalam spektra dengan puncak-puncak standar dari NiO dan ZnO berdasarkan *The Joint Committee on Powder Diffraction Standart* (JCPDS).

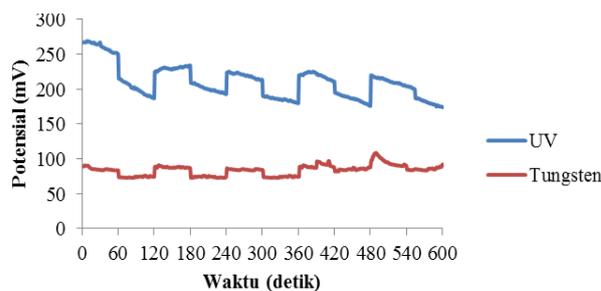


Gambar 5. Difraktogram ZnO-NiO/FTO

Data hasil analisis difraksi sinar X dilakukan perbandingan dengan data JCPDS yaitu JCPDS no. 89-1397 untuk standar ZnO dan JCPDS no. 89-8851 untuk standar NiO. Pada difraktogram sampel hasil elektrodeposisi dua langkah pada  $2\theta$  sebesar  $31,76^\circ$ ;  $34,34^\circ$  dan  $36,2^\circ$  memiliki nilai intensitas yang cukup tinggi meskipun lebih rendah dibanding intensitas difraktogram standar, *peak* ini hampir berimpit dengan standar ZnO pada  $2\theta$   $31,737^\circ$ ;  $34,379^\circ$  dan  $36,215^\circ$  dengan selisih berturut-turut 0,023 ; 0,039; 0,015. Pada nilai  $2\theta$   $47,62^\circ$  dan  $56,58^\circ$  intensitas yang cukup kecil hampir berimpit dengan *peak* standar ZnO pada  $2\theta$  yang hampir sama dengan selisih 0,136; 0,044 dan 0,143 menunjukkan bahwa ZnO terdapat pada elektroda lapis tipis hasil sintesis namun dalam kuantitas rendah. Puncak pada  $2\theta$  sebesar  $37,44^\circ$  dengan intensitas tinggi hampir berimpit dengan *peak* standar NiO dengan selisih 0,181, pada  $2\theta$  sebesar  $43,32^\circ$  intensitas lebih kecil dibanding intensitas pada difraktogram standar namun  $2\theta$  ini hampir berimpit dengan standar NiO dengan selisih 0,029 kemudian pada  $2\theta$  sebesar  $62,92^\circ$  memiliki intensitas yang lebih tinggi dibanding intensitas pada difraktogram standar NiO dengan selisih  $2\theta$  dengan standar sebesar 0,033. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat keberadaan NiO dalam elektroda lapis tipis ZnO-NiO/FTO dengan kuantitas cukup tinggi. Keberadaan senyawa SnO<sub>2</sub>:F yang sangat tinggi intensitasnya kemungkinan dikarenakan lapisan SnO<sub>2</sub>:F lebih tebal dan merata dibandingkan lapisan hasil sintesis yang kurang terlapis sempurna. Berdasarkan hasil perhitungan menggunakan rumus Debye-Scherrer, ukuran rata-rata bulir kristal NiO sebesar 30,31 nm sedangkan ZnO sebesar 21,70 nm.

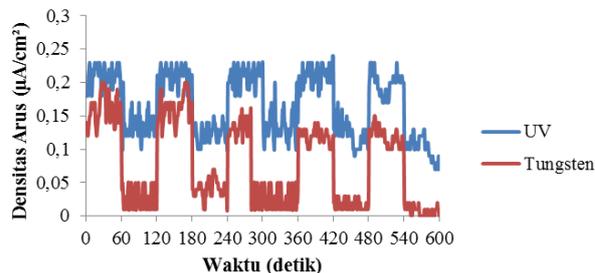
**Aplikasi sel surya**

Setelah dilakukan sintesis lapisan semikonduktor ZnO-NiO/FTO, dilakukan uji aktivitas fotovoltaiik. Tujuan dari pengujian ini adalah untuk membuktikan bahwa elektroda lapis tipis hasil sintesis menghasilkan energi listrik melalui proses deplesi *pn-junction* yang terjadi apabila terdapat sumber cahaya/foton. Grafik potensial vs waktu aktivitas fotovoltaiik sel surya tertera pada gambar 6 berikut:



Gambar 6. Grafik potensial vs waktu aktivitas fotovoltaiik sel surya

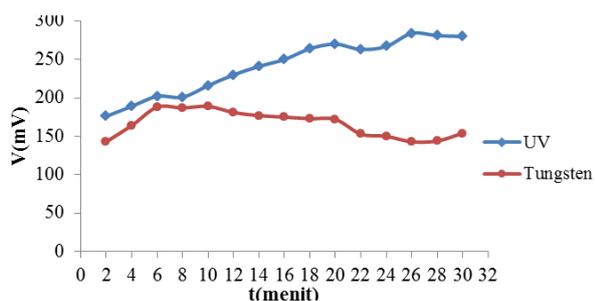
Rangkaian alat sel surya diiluminasi masing-masing oleh lampu UV dan tungsten. Semua rangkaian diukur kuat arus dan tegangan yang dihasilkan setelah diiluminasi dengan pengujian proses fotovoltaiik, yaitu pengukuran arus dan tegangan dengan dan tanpa iluminasi secara periodik selama 600 detik. Pada proses tanpa iluminasi sinar ultraviolet dan tungsten secara periodik mengalami penurunan potensial dan densitas arus saat transisi dari iluminasi sinar tungsten ke tanpa iluminasi sinar tungsten, hal ini membuktikan bahwa elektroda lapis tipis ZnO-NiO/FTO mengalami proses fotovoltaiik hanya pada saat terdapat sumber foton untuk menghasilkan energi listrik. Grafik densitas arus vs waktu aktivitas fotovoltaiik sel surya tertera pada gambar 7 berikut:



Gambar 7. Grafik densitas arus vs waktu aktivitas fotovoltaiik sel surya

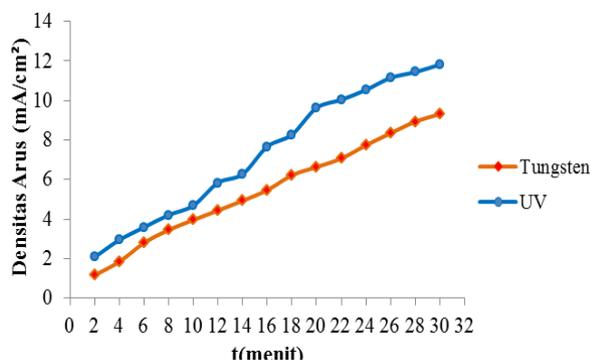
Setelah dilakukan sintesis lapisan semikonduktor ZnO-NiO/FTO, dilakukan uji untuk mengetahui tegangan dan arus yang dihasilkan dengan merangkaikan lapisan semikonduktor pada kaca FTO sebagai anoda dan lempeng aluminium yang telah diampelas sebagai katoda. Lempengan aluminium dapat digunakan sebagai katoda karena logam ini memiliki sifat konduktivitas listrik yang baik sehingga dapat menerima elektron (akseptor elektron) dari FTO yang menghasilkan elektron. Alat multimeter dipasang paralel terhadap resistor untuk mengukur tegangan seperti pada gambar 8, sedangkan pada pengukuran kuat arus, alat multimeter dipasang seri dengan dilalui hambatan seperti pada gambar 9. Rangkaian sel surya diiluminasi dengan sinar ultraviolet langsung pada bagian kaca FTO dan dilakukan pengamatan arus serta tegangan yang dihasilkan pada multimeter. Selanjutnya, bagian kaca FTO juga dilakukan penyinaran dengan lampu tungsten, dilakukan

pengamatan arus serta tegangan yang dihasilkan selama 30 menit.



Gambar 8 Grafik potensial vs waktu aplikasi sel surya

Potensial rata-rata yang dihasilkan dari penyinaran sinar ultraviolet sebesar 240,93 mV, sedangkan potensial yang dihasilkan dari penyinaran sinar tampak sebesar 166,2 mV. Hal ini menunjukkan bahwa elektroda lapis tipis hasil sintesis lebih bekerja maksimum pada rentang gelombang ultraviolet dibanding gelombang sinar tampak.



Gambar 9. Grafik densitas arus vs waktu aplikasi sel surya

Rata-rata arus yang dihasilkan pada iluminasi sinar tungsten selama 30 menit yaitu sebesar 54,8 mA dengan densitas arus rata-rata sebesar 5,48 mA/cm<sup>2</sup> dan pada iluminasi sinar ultraviolet selama 30 menit dihasilkan arus sebesar 73,37 mA dengan densitas arus 7,34 mA/cm<sup>2</sup>.

#### 4. Kesimpulan

Elektroda lapis tipis ZnO-NiO/FTO telah berhasil disintesis melalui elektrodeposisi dua langkah menggunakan potensial aplikasi untuk NiO sebesar 2,4 V pada pH 11 sedangkan ZnO pada potensial aplikasi sebesar 2,6 V dengan pH 12. Efisiensi pengendapan NiO sebesar 39,4%, massa endapan 8 mg dengan ketebalan 16 μm, sedangkan efisiensi pengendapan ZnO sebesar 12,70%, massa endapan 14,7 mg dengan ketebalan 11 μm. Hasil data difraksi sinar-X menunjukkan bahwa sampel mengandung NiO dan ZnO. Ukuran bulir rata-rata kristal NiO sebesar 30,31 nm sedangkan ZnO sebesar 21,07 nm. Sel surya menghasilkan voltase rata-rata 240,93 mV dengan densitas arus rata-rata 7,34 mA/cm<sup>2</sup> pada sinar ultraviolet dan iluminasi sinar tungsten menghasilkan voltase rata-rata 166,20 mV dengan densitas arus rata-rata sebesar 5,48 mA/cm<sup>2</sup>. Efisiensi sel surya dilakukan

pada iluminasi lampu LED 7 W yang intensitasnya dikalibrasi dengan silicon solar sel setara dengan cahaya matahari 1,5 AM (100 mW/cm<sup>2</sup>) dihasilkan 0,027%.

#### 5. Persantunan

Penulis mengucapkan terimakasih atas terselesainya penelitian ini atas support peralatan, bahan dan diskusi pada Laboratorium Kimia Analitik dan Departemen Kimia FSM Universitas Diponegoro.

#### 6. Daftar Pustaka

- [1] Fengshou Tian, Yanli Liu, Synthesis of p-type NiO/n-type ZnO heterostructure and its enhanced photocatalytic activity, *Scripta Materialia*, 69, 5, (2013) 417-419 <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.040>
- [2] R. Karsthof, P. Räcke, H. von Wenckstern, M. Grundmann, Semi-transparent NiO/ZnO UV photovoltaic cells, *physica status solidi (a)*, 213, 1, (2016) 30-37 <http://doi.org/10.1002/pssa.201532625>
- [3] Yanli Liu, Guizhi Li, Riding Mi, Congkun Deng, Pengzhao Gao, An environment-benign method for the synthesis of p-NiO/n-ZnO heterostructure with excellent performance for gas sensing and photocatalysis, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191, (2014) 537-544 <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.068>
- [4] Giovanni Zangari, Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology, *Coatings*, 5, 2, (2015) 195
- [5] S. Thanikaikarasan, T. Mahalingam, Influence of solution pH in electrodeposited iron diselenide thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 511, 1, (2012) 115-122 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.003>
- [6] Yanchao Mao, Yongguang Cheng, Junqiao Wang, Hao Yang, Mingyang Li, Jian Chen, Mingju Chao, Yexiang Tong, Erjun Liang, Amorphous NiO electrocatalyst overcoated ZnO nanorod photoanodes for enhanced photoelectrochemical performance, *New Journal of Chemistry*, 40, 1, (2016) 107-112 [10.1039/C5NJ01815C](https://doi.org/10.1039/C5NJ01815C)
- [7] Miao Wang, Xurui Xiao, Xiaowen Zhou, Xueping Li, Yuan Lin, Investigation of PEO-imidazole ionic liquid oligomer electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 9, (2007) 785-790 <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.01.009>
- [8] Yiyong Wu, Doyon Chang, Dongsoo Kim, Sik-Chol Kwon, Influence of boric acid on the electrodepositing process and structures of Ni-W alloy coating, *Surface and Coatings Technology*, 173, 2, (2003) 259-264 [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00449-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00449-3)
- [9] Mustaqim Mustaqim, Abdul Haris, Gunawan Gunawan, Fabrikasi Dye-Sensitized Solar Cell Menggunakan Fotosensitizer Ekstrak Bunga Rosela (*Hibiscus sabdariffa* L) dan Elektrolit Padat Berbasis PEG (Polyethylene Glycol), *Jurnal Kimia Sains dan*

- Aplikasi*, 20, 2, (2017) 62-67  
<http://dx.doi.org/10.14710/jksa.20.2.62-67>
- [10] Joko Suryadi, Gunawan Gunawan, Abdul Haris, Pembuatan dan Penentuan Nilai Efisiensi Sel Surya Berpewarna Tersensitisasi dengan Senyawa Antosianin dari Buah Manggis (*Garcinia mangostana* L.) sebagai Pewarna Pensensitisasi, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 13, 3, (2010) 88-94  
<http://dx.doi.org/10.14710/jksa.13.3.88-94>
- [11] Sri Handayani, Gunawan Gunawan, Abdul Haris, Pengaruh Pasta ZnO dengan Penambahan Dish Detergent dan PVA pada Kaca Konduktif terhadap Efisiensi Dye Sensitized Solar Cell dari Ekstrak Bunga Rosela (*Hibiscus sabdariffa* L.), *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 16, 3, (2013) 90-96  
<http://dx.doi.org/10.14710/jksa.16.3.90-96>
- [12] Devi Maryani, Gunawan Gunawan, Khabibi Khabibi, Penentuan Efisiensi DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell) yang Dibuat dari Semikonduktor ZnO yang diemban Fe<sup>3+</sup> Melalui Metode Presipitasi, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 15, 1, (2012) 29-35  
<https://doi.org/10.14710/jksa.15.1.29-35>



## Assessing the Composition of 19<sup>th</sup> Century Lime Mortars from a Mission Chapel in the Former Hacienda de San Isidro de Mariquina Philippines

Jan-Michael C. Cayme<sup>a\*</sup>, Renz Matthew L. Aurellano<sup>b</sup>, Carmen Luisa P. Cabral<sup>b</sup>, Gellyn Ann R. Alonzo<sup>c</sup>, Aniano N. Asor, Jr.<sup>a</sup>

a Chemistry Department, College of Science, De La Salle University, 2401 Taft Avenue, Manila, 1004, Philippines.

b Philippine Science High School, Main Campus, Agham Road, Diliman, Quezon City, 1101, Philippines.

c Philippine Science High School, Ilocos Region Campus, Poblacion East, San Ildefonso, Ilocos Sur, 2728, Philippines.

\* Corresponding author: [jm\\_cayme@yahoo.com](mailto:jm_cayme@yahoo.com)

<https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.131-138>

### Article Info

#### Article history:

Received: 10 June 2018

Revised: 28 July 2018

Accepted: 30 July 2018

Online: 3 August 2018

#### Keywords:

lime mortar; Fourier Transform Infrared Spectroscopy; EDTA titration; Philippines

### Abstract

This paper presents the results of a chemical study on lime mortars manufactured during the Spanish Colonial Period in the Philippines. Lime mortar samples, MRK-01 and MRK-02, were obtained from the facade of a historical mission chapel in Marikina City. The nature of the aggregate and binder components in these mortar samples were determined by performing sieve analysis and classified to be poorly graded with uniform gradation. An aggregate to binder ratio of approximately 1:1 was computed based on the solubility of the individual sieved fractions in hydrochloric acid. The silicate character of the aggregate was confirmed by the absorbance peaks attributed to silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) in the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Natural river sand was used as aggregates in both mortar samples which is apparent from the particle shapes of the sieved fractions. There was also no evidence of sea shells, broken potteries, brick fragments and bulk unburned limestone used as aggregates in any of the mortar samples tested. The binder portion is mainly calcitic or calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) based on the FTIR spectra and was shown to be removed by hydrochloric acid digestion. Titration method using ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) was employed to determine the amount of calcium in the acid soluble fractions. The percentage of calcium for MRK-01 ranges from about 1.0% to 9.5%, while MRK-02 ranges from about 2.3% to 16.8%, respectively. These percentages indicate that MRK-02 was manufactured with more lime binder compared to MRK-01. From this study, a simple method of understanding the composition of old lime mortars in the Philippines was established, which is useful for general heritage conservation work.

### 1. Introduction

The *Hacienda de San Isidro de Mariquina* was acquired by the Jesuits from the Augustinians in 1630. These Catholic religious orders were among the pioneering missionary orders that evangelized the Philippines during the Spanish Colonial Period (1521-1898) [1, 2]. A mission village was originally established within the

boundaries of the *Hacienda*. A chapel made of light materials was built along the bank of a river and the missionaries called it *Jesús de la Peña* [3]. Eventually, the chapel's structure was replaced with stronger materials made of adobe stones.

The present-day structure of the chapel is heavily reconstructed. The chapel's southern wall was

completely demolished to give way for a parish office and priest's quarters, while the western wall was replaced with modern concrete. Based on archival photos and the local parish commemorative marker mounted on the facade, these modifications were made during the reconstruction of 1988. Only the chapel's facade and the northern wall section with its prominent buttresses remain relatively intact. Since historical records on the chapel's construction is inconclusive and non-existent, the relative construction period was based on physical and architectural characteristics. These includes the adobe stone layering techniques, physical characteristics of the construction materials and the architectural design of the structure's intact portion (facade and buttresses). All of these characteristics point to a period within the latter part of the Spanish rule in the Philippines [4, 5].

Lime mortars are responsible for holding the stone or brick materials together in old construction methods. Another application of mortars is its use as a plaster or "palitada" which serves as a thin outer covering over stones or bricks preventing the damaging effects of the surrounding environment [4]. Both mortar applications were investigated in this study. Generally, old lime mortars in the Philippines are made by mixing together sand, lime or "apog" and water. According to historical texts, organic compounds like eggs, sugar (molasses), plant extracts and animal fats were occasionally added to the mortar mixture to improve its binding capabilities [4]. Mortars are physically composed of an aggregate and binder part. The sand is considered as the aggregate and the lime is the binder. Aggregates can also include other solid components added in the mortar like crushed sea shells, broken potteries and brick fragments.

Scientific studies reported in literature for lime mortars in the Philippines are very scarce. Some of these studies are the chemical characterization of mortars from church ruins in Manila and Misamis Oriental [6, 7], determination of albumin additives [8] and X-ray fluorescence (XRF) studies of different Philippine National Cultural Churches [9]. The lack of scientific data has prompted modern day conservators and restorers in the Philippines to resort to incompatible construction materials as a quick remedy for lime mortar repairs. Hence, this practice greatly alters the historical accuracy and significance of heritage buildings [10].

In this study, both physical and chemical techniques for identifying lime mortar composition was presented. The physical methods were necessary to prepare the mortar samples for chemical analysis. The sample mortars were sieved to separate the aggregate and binder fractions. The physical characteristics of these fractions were described and the mixing ratio was determined by acid digestion. The chemical techniques include spectroscopy, specifically Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and titration analysis. FTIR was used to establish the general mineral and chemical composition of the mortar samples [6, 7]. Since calcium

is the major component of binders in lime mortars, knowing its concentration is very important in duplicating the amount of binders in mortars. Titration was employed to determine the amount of calcium using ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as titrant [7, 11]. All this information is important for assessing the compatibility of replacement materials for future conservation work.

## 2. Materials and Methods

### Collection of mortar samples

The mortar samples were acquired in December 2016 at the facade wall of the historical mission chapel of *Jesus de la Peña* in Marikina City, Metro Manila, Philippines (Figure 1). This is one of the most intact portions of the old chapel. Two representative samples were collected from the main entrance door of the old facade (Figure 2). Sample MRK-01 with a total mass of 18.76 g was scraped-off in-between two adobe stones from the right side column of the door arch. Another sample, MRK-02 with a total mass of 10.56 g is a plaster-like mortar material (*palitada*) removed from the lintel located above the door arch. Very minimal sample amounts were removed from the facade to protect the historical value of the structure. To prevent contamination from surrounding materials, the center portion of the mortar samples were used for the analyses described in this paper [6].

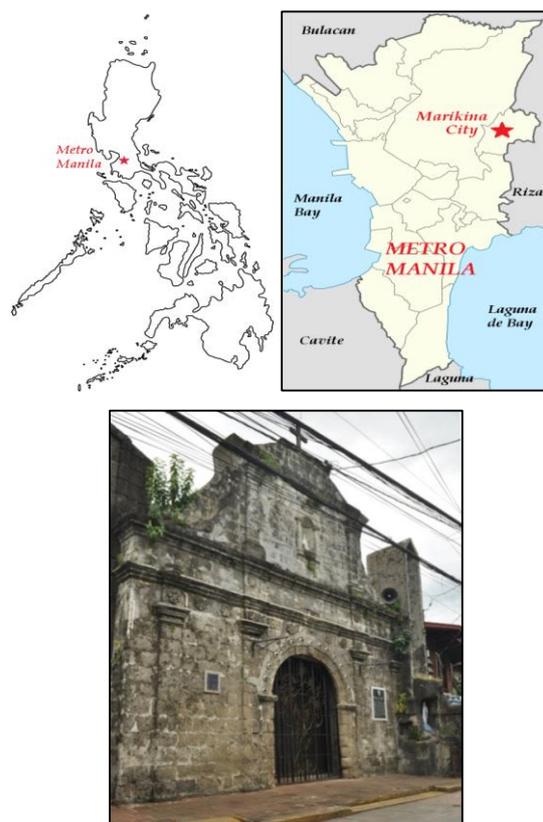


Figure 1. Location of Marikina City in Metro Manila and the facade of the chapel of *Jesus de la Peña* in the former *Hacienda de San Isidro de Mariquina* where the samples were taken

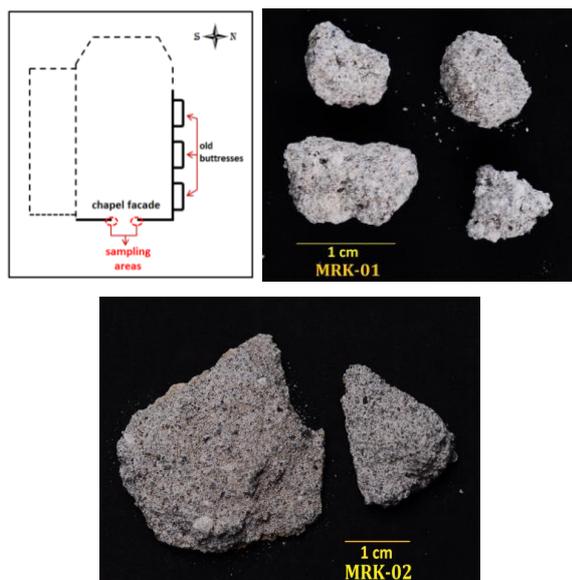


Figure 2. General floor plan of the chapel showing the sampling sites and the intact portion of the structure in solid lines. The lime mortar samples used in this study: MRK-01 and MRK-02.

A portion of the original total mass of samples, 13.17 g for MRK-01 and 6.28 g for MRK-02 were pulverized gently into small pieces using mortar and pestle. The pressure exerted during pulverization was just enough to dislodge the aggregates (sand and stone) with the binder (lime) part. Each sample was subjected individually through sieve analysis by putting the crushed materials on a USA Standard Testing Sieve ASTM E11 Specification with sizes of 4.75, 2.36, 1.18, 0.600, 0.425, 0.250, 0.150 and 0.075 mm, respectively. The whole set-up was shaken using a mechanical shaker (US Tyler brand) for 5 min to ensure good separation within the different fractions. The fraction retained in the “pan”, which has a sieve size smaller than 0.075mm, was also included in the analysis. All the sieved fractions obtained from Samples MRK-01 and MRK-02 were individually weighed and subjected to acid digestion, FTIR analysis and titration with EDTA.

#### Digestion with acid solution

Before digesting the sieved fractions with HCl, it was placed in separate 100 mL Erlenmeyer flasks and heated at 110°C for 24 hours in an oven to drive out the absorbed water moisture. Each fraction was then soaked with 4 mL distilled water and 30 mL 2M analytical grade HCl (Macron) solutions, followed by stirring for 5 minutes in room temperature (30 °C). After this stirring period, the mixtures were heated on a hot plate until boiling. It was filtered using a fluted filter paper to separate the residue (aggregates) and the filtrate (binder and other acid soluble components). The filtrate was transferred into separate 100 mL volumetric flasks and diluted to the mark with distilled water. This will serve as the sample stock solution for the titration with EDTA analysis. The

residue was oven dried (110°C), weighed and analyzed by FTIR [6, 7].

#### Analysis by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR analysis was done for the bulk mortar samples and the residue (aggregate) left after the acid digestion. The spectra were recorded using a Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR Spectrophotometer in the mid-infrared region (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) at 16 scans per spectrum. Each sample were prepared by grounding a small amount of the mortar and residue and pressed into a thin, translucent film using the KBr pellet method. A sample-KBr powder ratio of approximately 1:3 for each sample was observed. The spectrum was reported in absorbance relative to wave number readings and was compared to pure analytical grade  $\text{CaCO}_3$  (Unichem, 98.0 %) and  $\text{SiO}_2$  (Sigma-Aldrich).

#### Titration with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)

The filtrate obtained after digestion was titrated with EDTA to determine the amount of calcium in the acid soluble fractions. EDTA solution (4 L) was prepared by dissolving 4 g EDTA powder (Himedia, 99.5 %), 2 g NaOH (Unichem, 96.0 %) and 0.2 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Qualikems, 99.0 %). Analytical grade chemical reagents were used throughout the preparation.

Standardization of the EDTA solution was determined by dropwise addition to a known standard solution of pure  $\text{CaCO}_3$  until a faint blue color was produced. About 4–5 drops of Eriochrome Black T (Merck) was used as the colored indicator. The  $\text{CaCO}_3$  standard solution was made by dissolving 0.2 g of pure analytical grade  $\text{CaCO}_3$  (Unichem, 98.0 %) in 6 mL of concentrated analytical grade HCl (Macron) and afterwards added with 50 mL distilled water. The mixture was transferred to a 250 mL volumetric flask and diluted to the mark with distilled water. A 10 mL mixture of ammonium buffer was used throughout the titration. Three trials were done. After knowing the exact concentration of EDTA, the acid soluble fractions obtained from the digested sample fractions were titrated using the same procedure described [7].

### 3. Results and Discussion

#### Nature of the aggregate

Examining the mortar samples macroscopically revealed that both contain lime binder and not made of modern concrete. This is due to the powdery texture of the sample observed as opposed to concrete which has a more rigid texture. MRK-02, which is classified as a plaster or “*palitada*”, is hardly detached and less powdery compared to MRK-01. The aggregates for both samples are mainly sand and there is no visible evidence of sea shells or broken bricks mixed with the mortars. MRK-01 is whiter in color than MRK-02, since the latter being a plaster, is more exposed to the atmosphere.

To further examine the nature of the aggregates, a sieve analysis was performed. This will provide information on the distribution of aggregates in the old mortar samples according to particle size [6]. The size of each aggregate, particularly its surface area and texture, has a direct effect on how the lime binder attaches itself on the mortar and influences the compressive strength of the material. Table 1 shows the typical particle shapes obtained from the different sieved fractions of MRK-01 and MRK-02.

Table 1. Representative photo and aggregate descriptions of the different sieved sized fractions

Sieve Size (mm)	MRK-01	Physical description/ particle shape	MRK-02	Physical description/ particle shape
4.160	--	--	--	--
2.360		Rounded to subrounded		Subrounded
1.180		Rounded to subrounded		Subrounded
0.600		Subrounded; subangular to angular		Subrounded; subangular to angular
0.425		Rounded to subrounded; subangular		Rounded to subrounded; subangular
0.250		Rounded to subrounded; subangular		Rounded to subrounded; subangular
0.150		Well rounded to rounded		Well rounded to rounded
0.075		Powdery texture; well-rounded		Powdery texture; well-rounded
<0.075 (pan)		Powdery texture		Powdery texture

Generally, most fractions have predominantly rounded to subrounded particle shapes which are typical for natural river sand that is continually exposed to flowing water. This is possible because the old chapel is

located only a few meters from the Marikina River. Mixtures of a few angular to subangular particle shapes were also observed from the medium to fine sand fractions (0.600 mm to 0.250 mm). The extremely fine fractions (0.150 mm to <0.075 mm) were considered as having a well-rounded shape to a powdery texture [12]. The fraction retained in the pan (<0.075 mm) are mainly attributed to the binder fraction [13]. It was also confirmed that crushed shells or bulk unprocessed limestone are not present in any of the sieved fractions in both samples. Hence, digesting the entire sample with HCl can be safely done and will yield a more accurate binder to aggregate ratio for each mortar sample. No aggregate was retained on the sieve size at 4.160 mm for both samples based on the classification of the American Society for Testing and Materials (ASTM, 1980).

MRK-01 and MRK-02 have aggregates that are composed of medium (0.600 and 0.425 mm) to fine (0.250 mm) sized sand particles as seen in Figure 3. The absence of aggregates for grain sizes in 4.750 mm suggests that the mortar samples are both non-load bearing. This observation is consistent with the sampling locations of the mortars wherein both are not supporting any major wall column. A weight difference of about 50-55% on the coarse sand particles (2.360 mm) was also observed between the mortar samples. Since MRK-02 is a plaster, a thin layer of coarse aggregates has to be used to achieve a smooth consistency as compared to the grain requirements of MRK-01. Even with this difference, the binder which is part of the sieve sizes 0.075 mm and less, have weight distributions that are almost similar in both mortar samples.

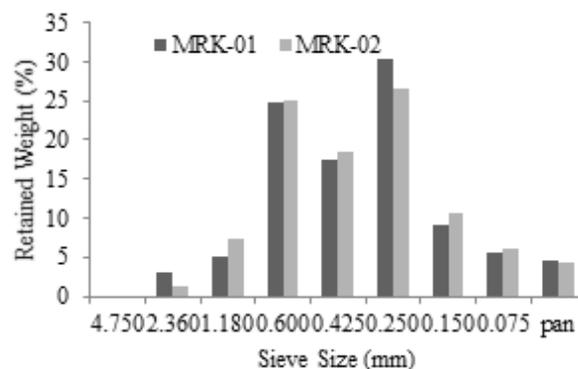


Figure 3. Weight distributions of the mortar samples.

Figure 4 is a gradation curve represented by a logarithmic plot showing the relationship of the equivalent particle size relative to the cumulative percentage of aggregates that passed through a certain mesh size. The curve plots for both mortar samples are distributed similarly which implies that the manufacturing methods, time of manufacture, and raw materials (aggregates and binder) used are almost the same. Moreover, shape parameters identified as coefficient of curvature ( $C_c$ ) and coefficient of uniformity ( $C_u$ ) were computed based on 10% ( $D_{10}$ ), 30% ( $D_{30}$ ) and

60% ( $D_{60}$ ) of the grain diameters ( $D$ ) passing by weight [12]. The value for  $C_c$  and  $C_u$  are 1.313 and 3.467, respectively, for both mortar samples which denote that MRK-01 and MRK-02 are classified as poorly graded with uniform gradation. This means that majority of the particles in the mortar have the same size or lacking in certain sizes. Hence, creating mortars that have large void spaces and decreasing the contact points between particles, making it more permeable [12]. This shows that modern day cement mixture is not a compatible material for restoration work on this chapel since it has very small void spaces and generally not permeable.

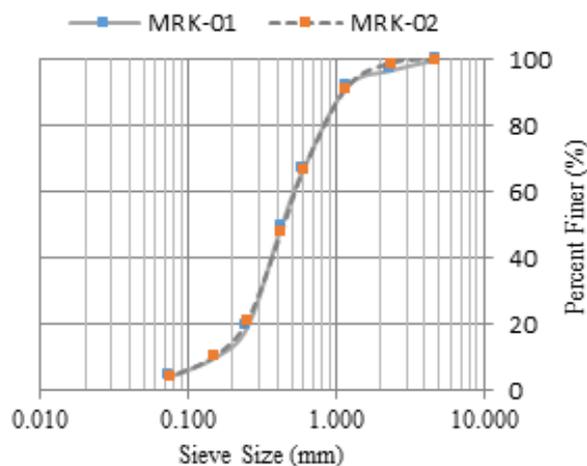


Figure 4. Gradation curve of the mortar samples

**Nature of the binder**

Binders in mortars are mainly composed of lime or calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) which is soluble in strong acids. Based on the physical description of the sieved aggregates in Table 1, sources of  $\text{CaCO}_3$  like sea shells or bulk unprocessed limestone is not present in both mortar samples therefore it was digested directly with HCl. Digesting the sieved fractions individually is a more accurate method compared to digesting the bulk mortar. From this method, the percentage of acid soluble fraction can be traced within the different fractions. Since the bulk mortar was grinded gently, some of the binder components are still attached to the surface of the aggregates. Therefore, variations in the percentage dissolved were observed. Table 2 lists the percentage of binder dissolved in 2M HCl. For MRK-01, 55.73% dissolved in the acid and it can be inferred that 44.27% were the insoluble fraction which forms most of the aggregates. Furthermore, for MRK-02, 57.76% was acid soluble or the binder fraction, while the aggregate fraction is 42.24%. Getting the ratio of these percentages will yield approximately a 1:1 ratio of the aggregate and binder in both mortar samples. It is important to note that not all acid soluble components in mortars are attributed to  $\text{CaCO}_3$ . There are also other chemical elements in the mortar that are soluble like iron and magnesium but are present in small amounts. The sieve fractions retained in the pan (<0.075 mm) which is supposedly composed mainly of  $\text{CaCO}_3$  has only about 15-

22% by mass dissolved in the acid. This can be explained by looking at the type of soil usually found in the Marikina area which is abundant in smectite-type clays having high amounts of silicon and aluminum [14]. Since these clays are powdery and would be retained in the pan, it is possible that clay soil may have been added during the manufacturing of mortar and may have mixed with the lime binder.

Table 2. Percentage of binder dissolved in HCl solution

Sieve Size (mm)	MRK-01			MRK-02		
	Dry mass before digestion (g)	Dry mass after digestion (g)	Percentage dissolved in 2M HCl	Dry mass before digestion (g)	Dry mass after digestion (g)	Percentage dissolved in 2M HCl
4.160	--	--	--	--	--	--
2.360	0.4110	0.2962	72.07%	0.0764	0.0221	28.93%
1.180	0.6633	0.3818	57.56%	0.4626	0.2976	64.33%
0.600	3.2566	1.9537	59.99%	1.5674	1.0299	65.71%
0.425	2.2845	1.1978	52.43%	1.1658	0.7592	65.12%
0.250	4.0018	2.5027	62.54%	1.6710	1.0759	64.39%
0.150	1.2142	0.5589	46.03%	0.6747	0.3282	48.64%
0.075	0.7489	0.3194	42.65%	0.3862	0.0712	18.44%
<0.075	0.5871	0.1272	21.67%	0.2743	0.0422	15.38%
Total	13.1674	7.3377	55.73%	6.2784	3.6263	57.76%

**Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis**

The FTIR spectrum in the mid-IR region (4000 to  $400\text{ cm}^{-1}$ ) of the bulk samples of MRK-01 and MRK-02 were compared to pure  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{SiO}_2$  as shown in Figure 5. This comparison was done because binders are generally lime or  $\text{CaCO}_3$  while  $\text{SiO}_2$  represents the silicates found on aggregates in mortars. All spectra for pure  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{SiO}_2$  were referenced from a previous publication of our group [7]. MRK-01 exhibited a broad peak centered at  $1420\text{ cm}^{-1}$  and two sharp absorption peaks at  $877\text{ cm}^{-1}$  and  $714\text{ cm}^{-1}$ , respectively. These are characteristic peaks of  $\text{CaCO}_3$  and sufficient in identifying the presence of lime in the mortar samples. Specifically, the broad peak at  $1420\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the C-O asymmetric stretching ( $\nu_3$ ) mode in  $\text{CaCO}_3$ , the sharp peaks at  $877\text{ cm}^{-1}$  and  $714\text{ cm}^{-1}$  are the out-of-plane bending ( $\nu_2$ ) and in-plane bending ( $\nu_4$ ) modes of C-O in  $\text{CaCO}_3$ , respectively [6, 7, 15-17]. The same characteristic peaks are also evident on MRK-02, thus confirming the presence of lime or  $\text{CaCO}_3$ .

For the aggregates represented by  $\text{SiO}_2$ , the Si-O-Si bond will absorb infrared radiation forming absorption peaks centered at  $1080\text{ cm}^{-1}$  (asymmetric stretching mode),  $793\text{ cm}^{-1}$  (symmetric stretching mode) and  $464\text{ cm}^{-1}$  (bending vibrations), respectively [6, 7, 15-17]. The same characteristic peaks are seen on MRK-01 and MRK-02. This confirms the silicate nature of the mortar samples.

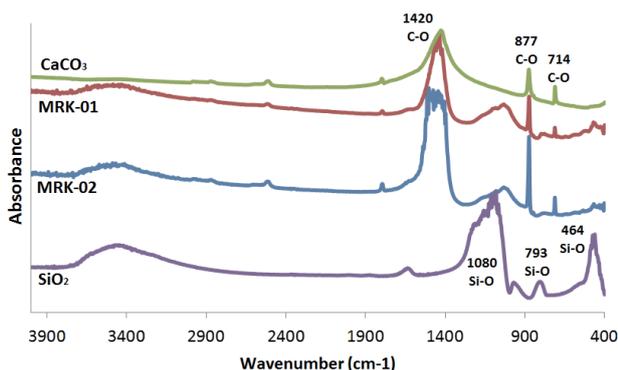


Figure 5. FTIR spectrum of MRK-01 and MRK-02 bulk samples with pure CaCO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>.

After digestion with 12M HCl, the FTIR spectrum of all the aggregates were obtained and again compared to CaCO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. Figure 6 shows that nothing was left of the CaCO<sub>3</sub> (lime) in each sieved fractions, thus implying that the digestion with acid is effective in removing all the binder from the aggregates. Absorption peaks centered at 1080 cm<sup>-1</sup>, 793 cm<sup>-1</sup> and 464 cm<sup>-1</sup> for the SiO<sub>2</sub> were still retained [6, 7, 15–17]. The same observation was seen on MRK-02 in Figure 7. Therefore the binder to aggregate ratio of 1:1 obtained from the acid digestion is accurate.

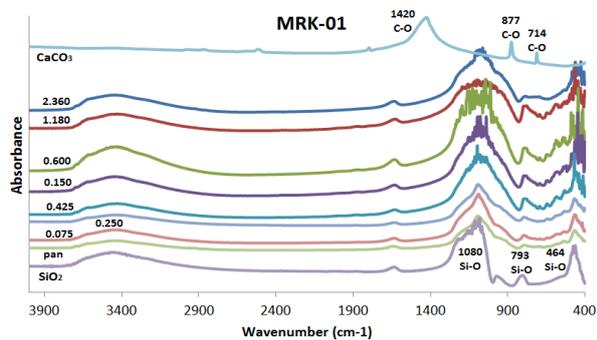


Figure 6. FTIR data of sieve fractions of MRK-01 after digestion with 12M HCl

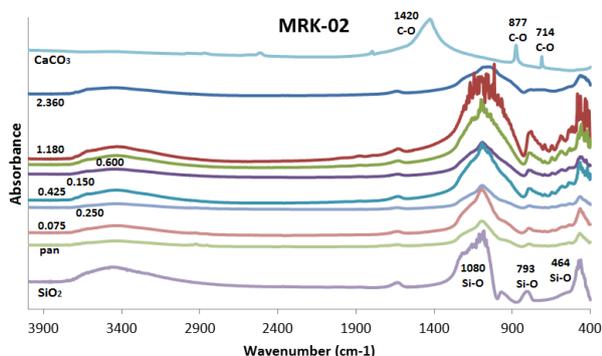


Figure 7. FTIR data of sieved fractions of MRK-02 after digestion with 12M HCl

**Titration with EDTA**

The titrant (EDTA) was standardized first with an analytical grade CaCO<sub>3</sub> and has a mean concentration of

0.004103 ± 0.001322 M. All three trials are within the range of the 95% confidence interval limit. A standard deviation value of 5.322 X 10<sup>-4</sup> indicates that the concentration obtained per trial run is precise. This was followed by titrating the individual sieved fractions of MRK-01 and MRK-02 with the standardized EDTA solution.

Results show that the mean amount of calcium in MRK-01 (Table 3) ranges from about 1.0 to 9.5%, while MRK-02 ranges from about 2.3 to 16.8% (Table 4).

Table 3. Calcium content of MRK-01 sieved fractions using EDTA

Sieve Size (mm)	Mass of Mortar Sample (g)	Trial	Volume of EDTA Consumed (mL)	Mass of Ca (g)	% Ca (w/w) in Standard sample	Mean (w/w) and Standard Deviation
4.160	-	-	-	-	-	-
2.360	0.4110	1	23.30	0.01533	3.729	3.884 ± 0.3982* (0.1603)
		3	25.30	0.01664	4.049	
1.180	0.6633	1	23.20	0.01526	2.301	2.350 ± 0.5162* (0.2078)
		3	26.00	0.01710	2.579	
0.600	3.257	1	52.00	0.03421	1.050	1.103 ± 0.1157* (0.04659)
		3	55.40	0.03644	1.119	
0.425	2.285	1	33.20	0.02184	0.9560	1.035 ± 0.1707* (0.06871)
		3	37.60	0.02473	1.083	
0.250	4.002	1	64.00	0.04210	1.052	1.090 ± 0.08501* (0.03422)
		3	67.00	0.04408	1.101	
0.150	1.214	1	61.10	0.04019	3.310	3.240 ± 0.1899* (0.07643)
		3	60.00	0.03947	3.251	
0.075	0.7489	1	76.10	0.05006	6.685	6.913 ± 0.4914* (0.1978)
		3	80.0	0.05263	7.027	
<	0.075	1	85.00	0.05592	9.524	9.293 ± 0.5348* (0.2153)
		3	81.20	0.05342	9.098	

\* at 95% confidence interval

It can be noted that not all chemical elements dissolved in the acid are calcium containing compounds. The aggregates can also have acid soluble elements like iron and magnesium [6]. MRK-02 in general has a higher percentage of calcium as compare to MRK-01. This implies that more lime material was added to MRK-02 which is reasonable because of its function as a “palitada” or plaster and was usually made with more binder than aggregates. For both samples, the mean amount of calcium is highest in the pan (< 0.075 mm) which is consistent with the reported literature [13]. The presence of the mineral calcite, which is the most stable form of CaCO<sub>3</sub>, is usually greater in lime mortars having

sieve sizes at 0.075 mm and lower (< 0.075 mm) in the ASTM classification. It was also observed that for the coarse and medium grain size ASTM classification, the percentage of calcium ranges only from 1.0% to about 4.0% for both samples. These were attributed to the minute lime particles that were not completely detached from the surface of the aggregates during the grinding and sieving steps. All trials made per sieve fraction were within the 95% confidence interval limit and the standard deviations indicate that the data obtained are precise as shown in Tables 3 and 4.

Table 4. Calcium content of MRK-02 sieved fractions using EDTA

Sieve Size (mm)	Mass of Mortar Sample (g)	Trial	Volume of EDTA Consumed (mL)	Mass of Ca (g)	% Ca (w/w) in sample	Mean (w/w) and Standard Deviation
4.160	-	-	-	-	-	-
		1	3.10	0.002039	2.669	2.497 ±
2.360	0.07640	2	2.70	0.001776	2.325	0.4280* (0.1722)
		3	2.90	0.001908	2.497	
		1	15.30	0.01006	2.176	2.996 ±
1.180	0.4626	2	26.80	0.01763	3.811	2.031* (0.8177)
		3	21.10	0.01388	3.001	
		1	67.00	0.04408	2.812	2.839 ±
0.600	1.5674	2	67.30	0.04427	2.825	0.08900* (0.03570)
		3	68.60	0.04513	2.879	
		1	59.40	0.03908	3.352	3.403 ±
0.425	1.1658	2	59.70	0.03927	3.369	0.1830* (0.07379)
		3	61.80	0.04065	3.487	
		1	71.40	0.04697	2.811	2.762 ±
0.250	1.6710	2	68.30	0.04493	2.689	0.1610* (0.06473)
		3	70.80	0.04657	2.787	
		1	64.90	0.04269	6.328	6.490 ±
0.150	0.6747	2	65.80	0.04329	6.416	0.5220* (0.2101)
		3	69.00	0.04539	6.728	
		1	63.20	0.04158	10.77	10.95 ±
0.075	0.3862	2	65.40	0.04302	11.14	0.4660* (0.1876)
		3	64.20	0.04223	10.94	
		1	68.80	0.04526	16.50	16.79 ±
< 0.075	0.2743	2	70.00	0.04605	16.79	0.7150* (0.2878)
		3	71.20	0.04684	17.08	

\* at 95% confidence interval

#### 4. Conclusion

The methods described in this paper provide a simple means of analyzing the components of historical lime mortar samples and its manufacturing method. The type of aggregates, amount of binder (calcium) and the mixing ratio, are important information for proper heritage conservation work. Employing sieve analysis to understand the behavior of the individual particles in relation to its chemical composition is an effective approach to give a more accurate description of the aggregates and binder fractions. From this analysis, it was proven that the aggregate to binder ratio for both

mortar samples is approximately 1:1 which is an important parameter for proper conservation work. The size distribution of aggregates for both mortar samples were not selected properly due to its poorly graded classification. The amount of binder which is based on the amount of calcium is different for both samples. MRK-02 has a more concentrated calcium binder with fewer aggregates compared to MRK-01. This is due to its intended use on the chapel's structure; MRK-01 is a mortar found in between adobe stones while MRK-02 is a thin "palitada" mortar.

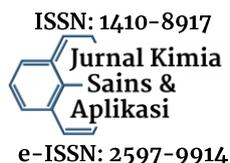
#### 5. Acknowledgements

The authors would like to express their sincere gratitude to Mr. Christopher de Asis, custodian of the Chapel of *Jesus de la Peña* for allowing the authors to collect the mortar samples used for this study. This research was part of the 2017 Science Immersion Program of the De La Salle University, Manila and Philippine Science High School (PSHS) System. The generous support of the Chemistry Department of the De La Salle University, Manila, is highly appreciated. This study will not be possible without the helpful insights and assistance of the following persons: Dr. Glenn Alea, Dr. Jaime Raul Janairo, Mr. Michael Ajero, Mr. Irving Chiong, and Dr. Maria Carmen Tan.

#### 6. References

- [1] J. V. Z. Torres, *Ciudad Murada: A Walk Through Historic Intramuros*, Jointly published by Intramuros Administration and Vibal Publishing House, 2005.
- [2] B. Lalana, P.G. Galende and L. Arboleda, *La Casa de Dios: The Legacy of Filipino-Hispanic Churches in the Philippines*, Ortigas Foundation, 2010.
- [3] Luciano P. R. Santiago, *The Last Hacendera: Doña Teresa de la Paz, 1841-1890*, *Philippine Studies*, 46, 3, (1998) 340-360
- [4] Ateneo Art Gallery, *Zero in: Skin, Surface, Essence*, Ateneo Art Gallery, 2003.
- [5] Pedro G. Galende, *Philippine Church Façades*, San Agustin Museum, 2007.
- [6] Jan-Michael C. Cayme and Aniano N. Jr. Asor, *Characterization of Historica Lime Mortar from the Spanish Colonial Period in the Philippines*, *Conservation Science in Cultural Heritage*, 16, (2017) 33-57 <http://doi.org/10.6092/issn.1973-9494/7164>
- [7] Jan-Michael C. Cayme and Aniano N. Jr. Asor, *Calcium Content of Lime Mortars from 19th Century Church Ruins in The Philippines Using Volumetric Analysis*, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 21, 5, (2017) 1080-1090 <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2105-10>
- [8] M.S. Eusebio, *Did Our Church Builders Use Egg Whites as Mortar Ingredients? The Biomolecular Reason Behind Collecting Mortars from Historical Sites*, (2009).

- [9] L. Z. L. Montilla, Material and Property Characterization of Eight Heritage Churches Declared as National Cultural Treasures, *Journal of Philippine Local History and Heritage*, 1, 2, (2015) 25-29
- [10] National Commission for Culture and the Arts, Balangkas: a resource book on the care of built heritage in the Philippines, National Commission for Culture and the Arts, the Committee on Monuments and Sites, 2007.
- [11] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Donald M. West and Stanley R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 9 ed., Cengage Learning, 2014.
- [12] Robert D. Holtz and William D. Kovacs, An introduction to geotechnical engineering, Prentice-Hall, 1981.
- [13] J. Miranda, A. P. Carvalho and J. Pires, Assessment of The Binder in Historical Mortars by Various Techniques, *Archaeometry*, 54, 2, (2012) 267-277 <http://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2011.00627.x>
- [14] Edna Patricia Mendoza, Sandra Catane, Chelo Pascua and Mark Albert Zarco, Geological and geotechnical characteristics of Metro Manila volcanic soils and their suitability for landfill soil liner, *Geophysical Research Abstracts*, 12, (2010)
- [15] Jan-Michael C. Cayme, Aniano Asor, Jr. N., Maveen Kim Alexis T. Alano and Eric T. Miranda, Chemical Characterization of Historical Brickwork of the Church Convento in Pagsanjan, Laguna, *Kimika*, 27, 1, (2016) 30-41 <https://doi.org/10.26534/kimika.v27i1.29-40>
- [16] Paul A Schroeder, Infrared spectroscopy in clay science, CMS workshop lectures, (2002).
- [17] Michele R. Derrick, Dusan Stulik and James M. Landry, Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Getty Conservation Institute, 2000.



## Synthesis of Zeolite from Bagasse and Rice Husk Ashes as Surfactant Builder on Detergency Process: Variation of NaOH Concentration for Silica Isolation

Arnelli<sup>a\*</sup>, Bara Yuniyanto Fathoni<sup>a</sup>, Teguh Iman P<sup>a</sup>, Ahmad Suseno<sup>a</sup>, Yayuk Astuti<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

\* Corresponding author: [arnelli@live.undip.ac.id](mailto:arnelli@live.undip.ac.id)

<https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.139-143>

### Article Info

#### Article history:

Received: 1 July 2018  
Revised: 25 July 2018  
Accepted: 26 July 2018  
Online: 31 July 2018

#### Keywords:

zeolite; surfactant builder; detergency; rice husk; ash bagasse

### Abstract

Zeolite was successfully synthesised from ash bagasse and from rice husk ash as source of silica and applied to surfactant builder. The removal of silica from bagasse ash and from rice husk ash was influenced by NaOH concentration to obtain sodium silicate. This research aimed to synthesize zeolite, determine the optimum concentration of NaOH to synthetic zeolite, identify the zeolite mineral type, morphology, determine cation exchange rate and detergency by using synthesized zeolite as builder. Synthesis of zeolite was undertaken by sol-gel method followed by hydrothermal process. The stages of this study included the production of bagasse and rice husk ashes, isolation of silicate using a variation of NaOH concentration of 1.67, 3.33, 5.00, 6.67 and 8.30 M in the form of sodium silicate. Synthesis of zeolite was carried out by reacting sodium silicate and sodium aluminate using hydrothermal method. The synthesized zeolites were characterized using XRD and SEM. The results of this research indicated the types of zeolite minerals formed, namely, zeolite A, Na-A, Na-Y and sodalite. The morphology of the synthesized zeolites from both samples was quite homogeneous, NaOH concentration used to produce zeolite from bagasse ash was 1.67 M with value of cation exchange capacity (CEC) and detergency were respectively 121.14 meq/100 gram and 92.09% while synthesis zeolite from rice husk ash was generated using 8.3 M NaOH concentration with value of cation exchange capacity (CEC) and detergency were 65,71 meq / 100 gram and 94,313%, respectively.

### Abstrak

#### Kata Kunci:

zeolit; builder surfaktan; detergens; sekam padi; ampas tebu

Telah dilakukan sintesis zeolit dari abu ampas tebu dan dari abu sekam padi sebagai sumber silika dan diaplikasikan untuk builder surfaktan. Pengambilan silika dari abu ampas tebu dan dari abu sekam padi dipengaruhi oleh konsentrasi NaOH untuk memperoleh natrium silikat. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis zeolit, menentukan konsentrasi optimum NaOH terhadap zeolit sintesis, jenis mineral zeolit, morfologi, menentukan nilai tukar kation dan deterjensi dengan menggunakan zeolit hasil sintesis sebagai *builder*. Sintesis zeolit dilakukan dengan metode sol-gel dilanjutkan proses hidrotermal. Tahapan penelitian ini meliputi pengabuan ampas tebu dan pengabuan sekam padi, pengambilan silikat menggunakan variasi konsentrasi NaOH 1,67; 3,33; 5; 6,67 dan 8,3 M sebagai natrium silikat. Sintesis zeolit dilakukan

dengan mereaksikan natrium silikat dengan natrium aluminat kemudian dilanjutkan proses hidrotermal. Zeolit hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD dan SEM. Hasil penelitian ini menunjukkan Jenis mineral zeolit yang terbentuk antara lain zeolit A, Na-A, Na-Y dan sodalit. Morfologi zeolit hasil sintesis dari kedua sampel cukup homogen, konsentrasi NaOH optimum adalah 1,67 M dengan nilai kapasitas tukar kation (KTK) dan detergensi berturut-turut 121,14 mek/100 gram dan 92,09 % untuk sampel abu ampas tebu sedangkan zeolit sintesis dari abu sekam padi optimum pada konsentrasi NaOH 8,3 M dengan nilai KTK dan detergensi yaitu 65,71 mek/100 gram dan 94,313%.

## 1. Introduction

Abu ampas tebu tersusun dari beberapa jenis partikel dengan komposisi ukuran, morfologi dan kandungan kimia yang berbeda. Partikel-partikel halus sebagian besar berisi silika yang jumlahnya sebesar 49,58% sementara itu abu sekam padi mengandung 91,65%. Silika dapat diisolasi menggunakan metode alkali konvensional sehingga pada pengambilan silika dari abu ampas tebu dan dari abu sekam padi sangat dipengaruhi oleh konsentrasi NaOH yang digunakan, Silika yang diperoleh kemudian dapat digunakan untuk sintesis material berbasis silika seperti zeolit ([1].

Zeolit adalah mineral aluminosilikat terhidrasi dengan struktur tiga-dimensi terbuka sehingga dapat dimanfaatkan sebagai adsorben atau penukar kation. Zeolit dapat disintesis dengan menggunakan metode sol gel yang dilanjutkan proses hidrotermal [2]. Berdasarkan penelitian Hanipa *dkk.* [3] zeolit-A terbentuk pada proses hidrotermal selama 1,2 dan 3 hari. Kemampuan zeolit dalam pertukaran kation dapat dimanfaatkan oleh industri, salah satunya pada industri deterjen sebagai builder [4]. Zat pembangun (*builder*) pada deterjen berfungsi dalam meningkatkan efisiensi pencuci dari surfaktan dengan cara menonaktifkan mineral penyebab kesadahan air (ion  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Mg}^{2+}$ ).

Banyak diantara deterjen yang menggunakan *builder* jenis *sodium tripolyphosphate* (STPP) dan *tetra sodium pyrophosphate* (TSPP), namun *builder* jenis tersebut dapat menyebabkan deposit fosfat dalam air dan berakibat eutrofikasi [5]. Zeolit mampu menggantikan peran fosfat sebagai pembentuk *builder* dalam deterjen, karena zeolit dapat mencegah pembentukan garam-garam anorganik yang kurang larut dalam air [4].

Penelitian ini akan dilakukan sintesis zeolit berbahan dasar abu ampas tebu dan abu sekam padi sebagai sumber Si menggunakan metode sol gel yang dilanjutkan proses hidrotermal, dengan variasi konsentrasi NaOH 1,67; 3,33; 5; 6,67 dan 8,3 M. Zeolit hasil sintesis kemudian diaplikasikan sebagai *builder* dalam proses deterjensi.

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis zeolit, menentukan konsentrasi optimum NaOH terhadap zeolit sintesis, jenis mineral zeolit, morfologi, menentukan nilai tukar kation dan deterjensi dengan menggunakan zeolit hasil sintesis sebagai *builder*.

## 2. Metodologi Penelitian

### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah NaOH, abu ampas tebu, abu sekam padi,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , kain katun, Sodaum Lauryl Sulfat, kotoran standart dan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### Pembuatan Abu Ampas Tebu dan abu sekam padi

Ampas tebu dan sekam padi dicuci, kemudian dikeringkan di bawah sinar matahari hingga kering, kemudian diarangkan. Arang yang diperoleh kemudian difurnace selama 4 jam dengan suhu  $700^\circ\text{C}$  kemudian didinginkan dan dihaluskan.

### Pengambilan Natrium Silikat

Sebanyak 10 gram abu yang diperoleh dilarutkan ke dalam 50 mL NaOH dengan berbagai konsentrasi yaitu 1,67, 3,33, 5, 6,67 dan 8,3 M, distirer selama 2 jam 300 rpm pada suhu  $80^\circ\text{C}$  kemudian disaring dan filtratnya sebagai natrium silikat.

### Pembuatan Natrium Aluminat

Sebanyak 20 g NaOH yang dilarutkan dalam 100 mL akuades dipanaskan dan di tambahkan 8,5 g  $\text{Al}(\text{OH})_3$  disertai pengadukan.

### Sintesis Zeolit

Sebanyak 25 mL natrium Silikat (5 variasi konsentrasi NaOH) dan 25 mL natrium Aluminat dicampurkan kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada 300 rpm **sehingga terbentuk gel**. Selanjutnya dimasukkan ke dalam *autoclave* dan dipanaskan pada suhu  $100^\circ\text{C}$  selama 340 menit dalam keadaan tertutup rapat. Hasil yang terbentuk kemudian di saring dengan kertas saring Whatmann. Padatan yang terbentuk kemudian dicuci dengan Aquades hingga pH filtrat 10-11. Selanjutnya dikeringkan pada suhu  $100^\circ\text{C}$  selama 12 jam [2], dikarakterisasi dan digunakan sebagai buider.

### Proses Deterjensi

Detergensi adalah sifat spesifik dari zat aktif permukaan (Surfaktan) untuk membersihkan suatu permukaan dari kotoran [6]. Proses deterjensi dilakukan dengan cara kain ukuran tertentu dikotori dengan kotoran standar, dikeringkan dan ditimbang dicatat

sebagai berat kain kotor. Kotoran standar terbuat dari campuran kaolin, feriklorida, karbon hitam, bensin mobil dan lemak sapi, masing-masing disuspensikan dalam aseton. Kain kotor kemudian dicuci dengan larutan surfaktan dengan penambahan zeolit hasil sintesis sebagai builder. Kain di bilas, dikeringkan dan ditimbang dan di catat berat bersihnya. Sebagai pembanding digunakan Sodium tripolyphosphate (STPP) sebagai builder. Penentuan persentase deterjensi digunakan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Deterjensi} = \frac{BKL}{BKM} \times 100\%$$

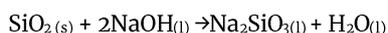
di mana BKL merupakan jumlah kotoran yang lepas dan BKM adalah jumlah kotoran yang menempel.

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### Sintesis Zeolit

Penghilangan kandungan karbon dari ampas tebu dan dari sekam padi dilakukan dengan cara pengabuan arang dengan pemanasan suhu tinggi pada 700°C selama 4 jam. Pengabuan pada suhu 700°C bertujuan untuk mendapatkan Si dalam fasa amorf. Silika dalam kondisi fasa amorf memiliki sifat kelarutan yang khas, di mana silika amorf mempunyai kelarutan yang tinggi pada kondisi alkalis dari pada silika yang berbentuk kristalin contohnya mullite dan kuarsa [2]. Dalam proses pengabuan, hidrokarbon dalam kedua sampel teroksidasi menghasilkan CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O yang menguap sehingga yang tersisa adalah bahan anorganik terutama SiO<sub>2</sub>.

Abu ampas tebu ditambahkan NaOH dengan variasi konsentrasi 1,67; 3,33; 5; 6,67 dan 8,3 M untuk mendapatkan larutan natrium silikat [2]. Reaksinya:



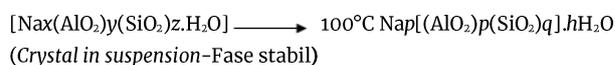
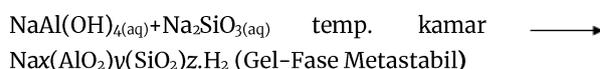
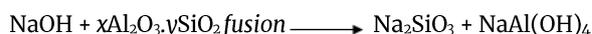
Tujuan variasi NaOH yaitu untuk mengetahui pengaruh konsentrasi NaOH terhadap berat produk zeolit yang terbentuk. Penggunaan konsentrasi NaOH 1,67 M dengan volume NaOH 50 mL mengakibatkan silika yang terdapat dalam abu ampas tebu tidak habis. Silika dalam abu ampas tebu mulai habis pada konsentrasi NaOH 3,33 M karena berdasarkan stoikiometri untuk 10 gram abu ampas tebu dengan kandungan SiO<sub>2</sub> sebesar 34,7806 % (0,0579 mol) dibutuhkan minimal 0,1158 mol NaOH sehingga reaksi tersebut sesuai dengan stoikiometri reaksi perbandingan koefisien dan mol. Sementara itu silika dalam sampel abu sekam padi lebih banyak dari abu ampas tebu maka konsentrasi NaOH 8,3 M. Sumber alumina dalam sintesis zeolit adalah natrium aluminat yang dibuat dari Al(OH)<sub>3</sub> di tambahkan NaOH. Reaksinya:



Pada reaksi antara natrium silikat dengan natrium aluminat terbentuk gel. berwarna putih yang memperlihatkan adanya interaksi antara natriumsilikat dan natrium aluminat. Pada proses tersebut terjadi reaksi kondensasi dan diikuti oleh polimerisasi larutan jenuh membentuk ikatan Si-O-Al. Berdasarkan penelitian

Wang dkk. [2] sintesis zeolit A memberikan hasil yang optimum pada waktu hidrotermal 340 menit, menurut Arnelli dkk. [7] menyatakan bahwa waktu hidrotermal dapat mempengaruhi nilai kapasitas tukar kation maka dalam sintesis zeolit ini digunakan perlakuan waktu hidrotermal selama 340 menit dengan suhu 100°C (Sumber silika dari abu ampas terbu) sedangkan berdasarkan penelitian Arnelli dkk. [8] bila sumber silika dari abu sekam padi waktu hidrotermal optimum pada 420 menit dengan suhu 100°C akan terbentuk zeolit Na-A.

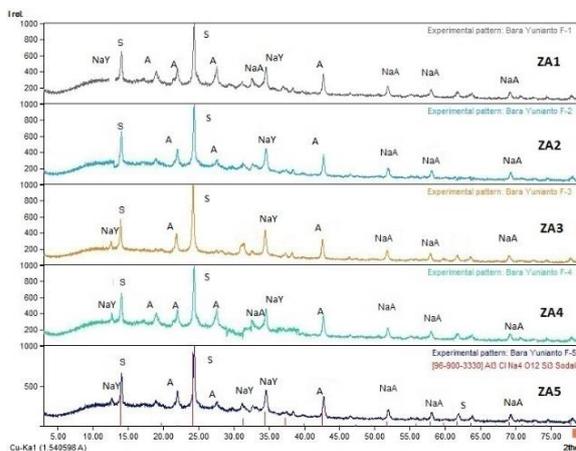
Pada proses hidrotermal, gel amorf akan mengalami penataan ulang pada struktur zeolitnya. Struktur zeolit tersebut akan lebih teratur dan ikatannya lebih kuat sehingga dapat terbentuk embrio inti kristal [9].



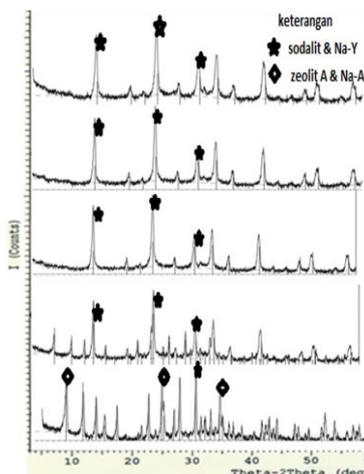
Kristal zeolit hasil proses hidrotermal disaring kemudian dicuci dengan akuabides. Pencucian ini bertujuan untuk menurunkan pH filtrat dari 14 sampai antara 10-11. Padatan yang terbentuk kemudian di panaskan untuk menghilangkan molekul air yang terperangkap secara bebas pada zeolit. Zeolit yang terbentuk berupa padatan putih dan tidak ada perbedaan yang signifikan antara sifat fisik zeolit dengan konsentrasi NaOH. XRD dari kelima variasi NaOH baik untuk abu ampas tebu maupun abu sekam padi berupa mineral yang sama yaitu zeolit Na-Y, zeolit Na-A, zeolit-A dan sodalit.

#### Karakterisasi dengan X-Ray Diffractometer (XRD)

Penentuan jenis mineral menggunakan data JCPDS-ICDD nomor 11-0401 (Sodalit/ Na<sub>4</sub>(Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)OH), nomor 31-1269 (zeolit A/ Na<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>48</sub> · xH<sub>2</sub>O), nomor 43-0168 (zeolit Na-Y/ Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4,5</sub>O<sub>13</sub> · xH<sub>2</sub>O), dan nomor 38-0241 (zeolit Na-A/ Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>1,85</sub>O<sub>7,7</sub> · 5.1 H<sub>2</sub>O).



Gambar 1: Difraktogram Zeolit Hasil Sintesis dari abu ampas tebu

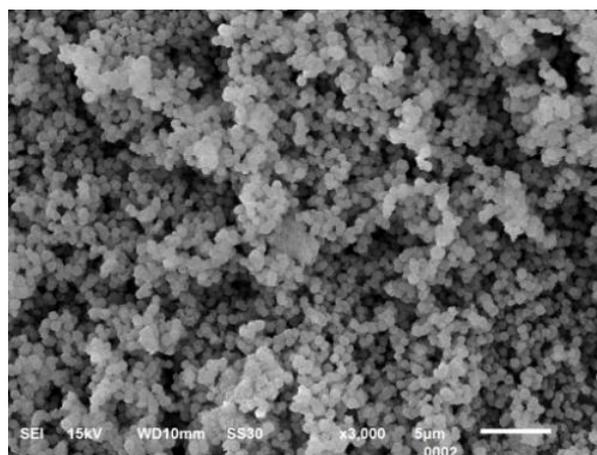


**Gambar 2:** Difraktogram Zeolit Hasil Sintesis dari abu sekam padi

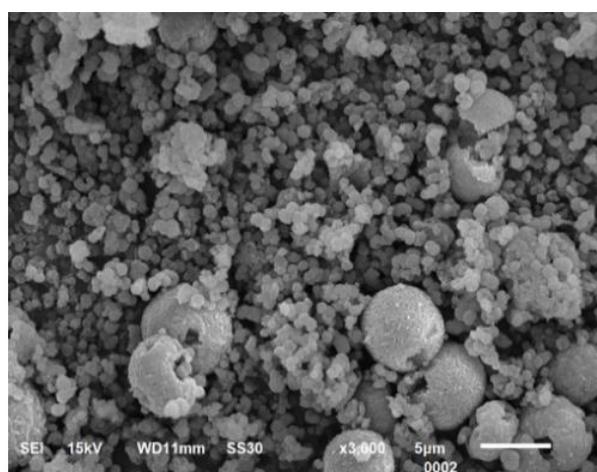
Gambar 1 menunjukkan hasil analisa XRD pada kelima sampel zeolit hasil sintesis dari abu ampas tebu dengan keterangan ZA1, ZA2, ZA3, ZA4, ZA5 berturut turut merupakan zeolit hasil sintesis dengan variasi konsentrasi NaOH sebesar 1,67; 3,33; 5; 6,67 dan 8,3 M. Puncak A, HS, NaA dan NaY pada XRD berturut-turut merupakan jenis mineral zeolit yang terbentuk yaitu zeolit A, sodalit, zeolit Na-A dan zeolit Na-Y. Pada gambar 2 (XRD zeolit sintesis dari abu sekam padi) juga menunjuk adanya mineral zeolit A, sodalit, zeolit Na-A dan zeolit Na-Y. Ketidakmurnian zeolit yang terbentuk atau tidak terbentuknya zeolit dengan satu jenis mineral zeolit tertentu dikarenakan orientasi pembentukan kristal pada mineral zeolit tersebut kurang maksimal. Hal ini disebabkan pembentukan kerangka zeolit berbeda sesuai dengan waktu yang dibutuhkan dan rasio Si/Al.

**Karakterisasi dengan Scanning Electron Microscopy (SEM)**

Analisa sampel menggunakan SEM dilakukan pada sampel zeolit hasil sintesis dengan variasi konsentrasi NaOH 1,67 M dan 8,3 M. Hal tersebut dilakukan karena pada hasil analisa KTK, zeolit hasil sintesis menunjukkan kecenderungan nilai KTK semakin turun berdasarkan kenaikan konsentrasi NaOH. Selain itu, pengambilan sampel dari variasi konsentrasi NaOH terendah (1,67 M) dan tertinggi (8,3 M) diharapkan mampu memberikan gambaran morfologi dan homogenitas dari permukaan zeolit hasil sintesis berdasarkan kenaikan konsentrasi NaOH.



**Gambar 3** Hasil SEM zeolit hasil sintesis dengan konsentrasi NaOH 1,67 M



**Gambar 4** Hasil SEM zeolit hasil sintesis dengan konsentrasi NaOH 8,3 M

Pada Gambar 3 terlihat morfologi pada zeolit pada NaOH 1,67 M halus dengan diameter *grain* lebih kecil dari pada zeolit hasil sintesis dengan konsentrasi NaOH 8,3 M (Gambar 4). Selain itu, pada zeolit ini mempunyai tekstur *grain* yang lebih homogen dibanding dengan zeolit hasil sintesis dengan konsentrasi NaOH 8,3 M.

**Kapasitas Tukar Kation**

Hasil kapasitas tukar kation pada zeolit hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 1. Berdasarkan **tabel 1** nilai KTK yang paling tinggi adalah pada ZA1 sebesar 121,14 mek/100gram untuk zeolit dari ampas tebu sedangkan 90 mek/100g untuk zeolit dari abu sekam padi. Semakin besar konsentrasi NaOH nilai KTK dari zeolit hasil sintesis cenderung turun, hal ini menunjukkan semakin berkurang muatan negatif pada Al dan semakin berkurang juga kation Na<sup>+</sup> yang dapat dipertukarkan atau jumlah Si semakin meningkat dibandingkan Al di dalam zeolit sintesis.

**Tabel 1:** Hasil Kapasitas Tukar Kation (KTK) Zeolit hasil sintesis.

Zeolit	KTK1 mek/100 g	KTK2 mek/100g
ZA1	121,14	90,00
ZA2	90,91	55,56
ZA3	118,92	66,67
ZA4	100,00	78,72
ZA5	96,86	65,71

**Kemampuan Detergensi**

**Tabel 2** detergensi surfaktan sodium lauryl sulphat (SLS) dengan Builder zeolit sintesis

Sampel*	Rata-rata % Deterjensi Abu ampas tebu	Rata-rata % Deterjensi Abu sekam padi
S1	93,57	85.60
S2	89,42	87.14
S3	92,34	92.33
S4	89,88	93.39
S5	85,97	94.31
STPP	73,61	70.47
Tanpa builder	48,70	85.60

\*S1 – S5 yaitu surfaktan dengan penambahan zeolit sintesis dengan variasi konsentrasi NaOH 1,67; 3,33; 5; 6,67 dan 8,3 M

Tabel 2 menunjukkan bahwa zeolit hasil sintesis dari abu ampas tebu memiliki kemampuan sebagai builder surfaktan lebih baik dibandingkan dengan STPP (Sodium Tripoli phosphat). Hasil detergensi optimal diperoleh pada sampel S1 dengan konsentrasi NaOH sebesar 1,67 M dan detergensi 93,57%. Sedangkan untuk zelit sintasis dari abu sekam padi, detergensi optimum pada sampel S5 yaitu konsentrasi NaOH 8,3 M dengan detergensi sebesar 94,31%. Fungsi builder pada detergensi antara lain adalah mengikat kation Ca dan Mg pada airsadah dan mempertahankan pH. Mengikat kation Ca dan Mg pada airsadah berkaitan dengan KTK zeolit, semakin tinggi KTK makin banyak kation Ca dan Mg yang dapat diikat oleh builder sehingga kation-kation tersebut tidak mengganggu proses dertegensi dan detergensi dapat meningkat. Hal ini sesuai untuk zeolit sintesis dari abu ampas tebu, tetapi pada zeolit sintesis dari abu sekam padi tidak demikian. Abu sekam padi mengandung silika yang sangat tinggi sehingga untuk mengambil silika dibutuhkan konsentrasi NaOH yang lebih tinggi. Detergensi juga dipengaruhi pH, pH optimum berkisar 10-11,5 atau pH basa karena ada pengaruh muatan negatif (OH<sup>-</sup>) yang terdistribusi pada kain dan kotoran sehingga kotoran mudah terlepas. Larutan surfaktan dengan penambahan zeolit sintesis dari abu sekam padi mencapai pH optimum pada konsentrasi NaOH 8,3 M.

**4. Kesimpulan**

Jenis mineral zeolit yang terbentuk dari bahan dasar abu ampas tebu dan abu sekam padi antara lain zeolit A, Na-A, Na-Y dan sodalit. Morfologi zeolit hasil sintesis dengan konsentrasi NaOH 1,67 M cukup homogen dengan ukuran grain kristal rata-rata kecil, sedangkan konsentrasi NaOH 8,33 M kurang homogen dengan grain kristal rata-rata besar. Nilai KTK dan Uji deterjensi menunjukkan hasil optimal pada konsentrasi NaOH 1,67 M masing-masing yaitu 121,14 mek/100 gram dan 92,09 % untuk zeolit sintesis dari abu ampas tebu dan pada konsentrasi NaOH 8,3 M yaitu 65,71 mek/100 gram dan 94.31 % untuk zeolit sintesis dari abu sekam padi.

**5. Daftar Pustaka**

[1] Chandra Wahyu Purnomo, Chris Salim, Hirofumi Hinode, Synthesis of pure Na-X and Na-A zeolite from bagasse fly ash, *Microporous and Mesoporous Materials*, 162, (2012) 6-13 <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.007>

[2] Chun-Feng Wang, Jian-Sheng Li, Lian-Jun Wang, Xiu-Yun Sun, Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 1, (2008) 58-64 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.028>

[3] Pungki Hanipa, Pardoyo Pardoyo, Taslimah Taslimah, Arnelli Arnelli, Yayuk Astuti, Pengaruh Variasi Waktu Hidrotermal terhadap Sintesis dan Karakterisasi Nanokristal Zeolit A dari Abu Sekam Padi, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 20, 2, (2017) 79-83 <https://doi.org/10.14710/jksa.20.2.79-83>

[4] K. S. Hui, C. Y. H. Chao, Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1, (2006) 401-409 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.014>

[5] J. S. Udhoji, Amit Kumar Bansiwali, S. U. Meshram, S. S. Rayalu, Improvement in optical brightness of fly ash based zeolite-A for use as detergent builder, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 64, (2005) 367-371

[6] Milton J Rosen, Joy T Kunjappu, Surfactants and interfacial phenomena, John Wiley & Sons, 2012.

[7] Arnelli Arnelli, Noor Afifah, Narita Rizki, Tri Windarti, Yayuk Astuti, Synthesis of Zeolite from Sugar Cane as Detergent Builder: Variation of Si/Al Ratio and Hydrothermal Time, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 21, 1, (2018) 24-28 <https://doi.org/10.14710/jksa.21.1.24-28>

[8] Arnelli Arnelli, Fitriani Solichah, Alfiansyah Alfiansyah, Ahmad Suseno, Yayuk Astuti, Sintesis Zeolit dari Abu Sekam Padi menggunakan Metode Hidrotermal: Variasi Waktu dan Temperatur, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 20, 2, (2017) 58-61 <https://doi.org/10.14710/jksa.20.2.58-61>

[9] Jean-Francois Le Page, Applied heterogeneous catalysis: design, manufacture, use of solid catalysts, Technip, 1987.



## Effect of Lactose Concentration as *Lactobacillus bulgaricus* Substrate on Potential Cells Produced in Microbial Fuel Cell Systems

Riska Anggri Kusuma<sup>a</sup>, W. H. Rahmanto<sup>a</sup>, Linda Suyati<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

\* Corresponding author: [linda\\_suyati@live.undip.ac.id](mailto:linda_suyati@live.undip.ac.id)

<https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.144-148>

### Article Info

#### Article history:

Received: 1 July 2018  
 Revised: 25 July 2018  
 Accepted: 26 July 2018  
 Online: 31 July 2018

#### Keywords:

Cell Potential,  
*Lactobacillus bulgaricus*,  
 Lactose, MFC

### Abstract

The effect of laxose concentration as *Lactobacillus bulgaricus* bacterial substrate on the cell potential produced in Microbial Fuel Cell System has been done. This study aims to determine the effect of lactose concentration as bacterial substrate, to generate electricity, maximum electric potential and determine the potential value of standard lactose ( $E^{\circ}_{\text{Lactose}}$ ) Based on Nernst equation. The MFC system of two compartments and bridges of salt as a linkage is used in this study. Anode contains lactose with variation of concentration 3 – 7% and bacteria. The cathode contains a 1M  $\text{KMO}_4$ . The electrodes used are graphite. MFC operational time is 14 days. The results showed that the lactose concentration had an effect on the cell potential produced in the MFC system. Maximum cell potential yielded at 4% lactose concentration, that is 710 mV then based on Nerst equation theory obtained  $E^{\circ}_{\text{Lactose}}$  value in MFC system of + 0,236 V.

### Abstrak

#### Kata Kunci:

*Lactobacillus bulgaricus*,  
 Laktosa, MFC,  
 Potensial sel

Pengaruh konsentrasi laktosa sebagai substrat bakteri *Lactobacillus bulgaricus* terhadap potensial sel yang dihasilkan pada Sistem *Microbial Fuel Cell* telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan menentukan pengaruh konsentrasi laktosa sebagai substrat bakteri, untuk menghasilkan listrik, potensial listrik maksimum dan menentukan nilai potensial standar laktosa ( $E^{\circ}_{\text{Laktosa}}$ ) berdasarkan persamaan Nernst. System MFC dua kompartemen dan jembatan garam sebagai penghubungnya. digunakan dalam penelitian ini. Anoda berisi laktosa dengan variasi konsentrasi 3 – 7% dan bakteri. Katoda berisi  $\text{KMO}_4$  1M. Elektroda yang dipakai adalah grafit. Waktu operasional MFC adalah 14 hari. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi laktosa berpengaruh terhadap potensial sel yang dihasilkan pada sistem MFC. Potensial sel maksimum yang dihasilkan pada konsentrasi laktosa 4%, yaitu sebesar 710 mV kemudian berdasarkan teori persamaan Nerst diperoleh nilai  $E^{\circ}_{\text{Laktosa}}$  pada sistem MFC sebesar + 0,236 V.

## 1. Introduction

Pada era teknologi yang serba canggih seperti saat ini, listrik sudah menjadi kebutuhan bagi manusia. Banyak perangkat elektronik yang diciptakan semuanya membutuhkan energi listrik. Sumber energi listrik yang digunakan untuk perangkat-perangkat elektronik

tersebut, ada yang berbahan bakar berasal dari alam seperti minyak bumi, air, panas bumi dan ada juga sumber energi listrik yang berasal dari senyawa kimia, seperti baterai. Namun semua bahan bakar listrik tersebut disamping menguntungkan bagi manusia, juga dapat merugikan, sebagai contoh berdampak pada polusi,

dan keterbatasan bahan bakar itu sendiri. Maka dari itu, banyak peneliti melakukan penelitian untuk mencari solusi dalam menciptakan sumber energi listrik yang ramah lingkungan seperti biogas dan *fuel cell*. *Fuel cell* merupakan baterai berbahan bakar hidrogen yang mengkonversi energi kimia menjadi energi listrik. Salah satu jenis *fuel cell* yang sedang dikembangkan saat ini adalah *Microbial Fuel Cell*.

*Microbial Fuel Cell* (MFC) merupakan suatu sistem yang mengubah energi kimia dalam bentuk campuran organik menjadi energi listrik, dengan bantuan mikroba. Mikroba tersebut dapat mendegradasi medium organik sehingga menghasilkan elektron dan proton dari proses reaksi reduksi dan oksidasi. Elektron inilah yang dapat menghasilkan energi listrik [1]. Energi listrik yang dihasilkan dari sistem *Microbial Fuel Cell* (MFC) sangat dipengaruhi oleh banyak faktor seperti agitasi, rangkaian pada sistem MFC, konsentrasi substrat dan lain-lain.

Inayati dkk. [2] menyatakan bahwa agitasi pada kompartemen anoda dalam sistem MFC dengan menggunakan substrat laktosa dan bakteri *Lactobacillus bulgaricus*, hasilnya dapat meningkatkan potensial sel. Hayati dkk. [3] telah meneliti pengaruh rangkaian seri sistem MFC menggunakan bakteri *Lactobacillus bulgaricus* dengan substrat laktosa. Hasil yang diperoleh dengan adanya rangkaian seri dapat meningkatkan potensial sel. Selain itu, Rohan dkk. [4] melakukan penelitian tentang variasi konsentrasi glukosa 4-6% dengan bakteri *Escherichia coli*. Hasil yang diperoleh adalah potensial sel maksimal dihasilkan pada konsentrasi glukosa 5%.

Berdasarkan uraian tersebut di atas, maka pada penelitian ini akan mengkaji lebih dalam dari sisi konsentrasi substrat laktosa 3-7% dengan bakteri *Lactobacillus bulgaricus*. Selain itu pada teori persamaan Nernst menjelaskan bahwa potensial sel dipengaruhi oleh konsentrasi, oleh karena itu untuk menentukan nilai  $E^{\circ}_{\text{Laktosa}}$  digunakan teori persamaan Nerst.

## 2. Metode Penelitian

### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bakteri *Lactobacillus bulgaricus*, laktosa,  $\text{KMnO}_4$ , MRS (*Media deMan Rogosa and Sharpe*) broth, Media NA, agar-agar, alkohol, HCl, KCl, buffer fosfat pH = 7, NaOH, dan reagen Benedict.

### Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi autoklaf, anoda dan katoda karbon, erlenmeyer, gelas beker, gelas ukur, *hotplate* dan *stirrer*, inkubator, labu ukur, lampu LED, multimeter SANWA CD800a, mikro pipet, neraca analitik KERN ALS 220-4N, pipa U, reaktor MFC, resistor 1,1  $\Omega$ , spektrofotometer UV-Vis PG Instruments Limited Model T60U, termometer, tabung reaksi, kabel dan jarum ose.

### Preparasi bakteri *Lactobacillus bulgaricus*

Bibit bakteri *Lactobacillus bulgaricus* murni dimasukkan ke dalam medium MRS broth dalam kondisi steril dan diinkubasi selama 48 jam pada suhu 37 °C. Selanjutnya bakteri ini sebagai starter untuk dimasukkan dalam laktosa dengan konsentrasi konsentrasi 3, 4, 5, 6 dan 7% dan diinkubasi pula selama 48 jam pada suhu 37 °C.

### Konstruksi MFC

Rangkaian MFC terdiri dari dua kompartemen (anoda dan katoda) yang mempunyai volume 100mL. Kedua kompartemen dihubungkan jembatan garam yang terbuat dari 5 gram agar-agar dan larutan KCl 1M. Pada kompartemen anoda diisi bakteri yang telah dibiakkan sebanyak 20 mL, ditambahkan laktosa sebanyak 60 mL dan larutan buffer fosfat 20 mL

### Pengukuran potensial sel dan arus

Pengukuran potensial sel dan arus dilakukan menggunakan alat ukur yang disebut multimeter. Untuk mengetahui arus listrik pada MFC, maka pada salah satu kutub dipasang hambatan (resistor), sedangkan untuk mengetahui potensial sel, cukup dengan mengukur kutub anoda dan katoda pada MFC tanpa menggunakan hambatan. Pengukuran potensial dan arus dilakukan pada semua konsentrasi laktosa sampai mengalami penurunan.

### Uji Karbohidrat Laktosa

Laktosa konsentrasi 3-7% dilakukan dengan uji benedict. Lima tabung pereaksi yang berisi 5 mL laktosa konsentrasi 3, 4, 5, 6 dan 7%, dan ditambahkan larutan benedict sebanyak 5 mL kemudian dipanaskan selama 5 menit. Pengujian larutan hasil uji benedict dilakukan pengukuran absorbansi dengan spektrofotometer uv-vis.

### Penentuan $E^{\circ}_{\text{Laktosa}}$

Pada teori persamaan Nernst menjelaskan bahwa potensial listrik dipengaruhi oleh konsentrasi. Dari persamaan Nernst tersebut dapat digunakan untuk menentukan nilai  $E^{\circ}_{\text{Laktosa}}$ .

## 3. Hasil dan Pembahasan

### Desain Alat Microbial Fuel Cell (MFC)

Alat MFC pada penelitian ini menggunakan sebuah kotak (inkubator) dengan panjang 60 cm, lebar 25 cm dan tinggi 25 cm. Bagian dalam inkubator terdapat 5 pasang kompartemen anoda dan katoda dengan volume masing-masing kompartemen 100 mL. Inkubator didesain anaerob agar tidak ada oksigen yang masuk. Dalam inkubator tersebut dipasang sebuah kipas, lampu 5 watt dan termometer. Hal ini bertujuan untuk mengatur suhu optimal pertumbuhan bakteri *Lactobacillus bulgaricus* pada suhu 37°C [5].

Masing-masing kompartemen dipasang resistor terkecil yang ada dipasaran dengan hambatan sebesar 1,1

$\Omega$  yang dihubungkan ke anoda dengan harapan bisa menghasilkan pembacaan potensial dan arus yang sebesar besarnya. Bagian bawah penutup inkubator dipasang kabel sepanjang 20 cm yang akan disambungkan ke elektroda pada masing-masing kompartemen. Berikut merupakan alat MFC yang digunakan dalam penelitian (Gambar.1).



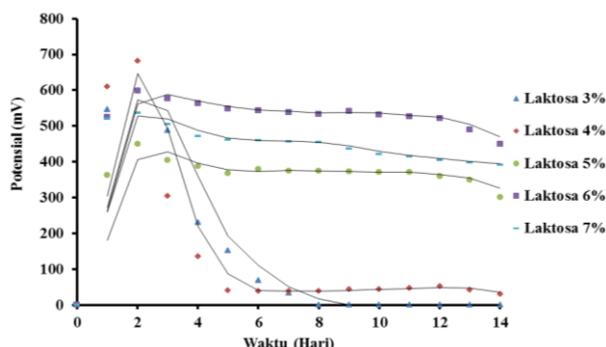
Gambar 1. Alat MFC

Elektroda yang digunakan pada setiap kompartemen adalah jenis elektroda grafit. Luas permukaan elektroda ini sebesar 14,6 cm<sup>2</sup> dengan diameter 0,8 cm dan panjang 5,7 cm. Elektroda direndam terlebih dahulu dalam HCl 1 M dan NaOH 1 M sebelum digunakan dalam sistem MFC, dengan tujuan untuk menghilangkan pengotor. Untuk menghubungkan anoda dan katoda dipasang jembatan garam yang berisi larutan KCl 1 M dan agar-agar. Jembatan garam berfungsi sebagai tempat proton berdifusi dari anoda ke katoda.

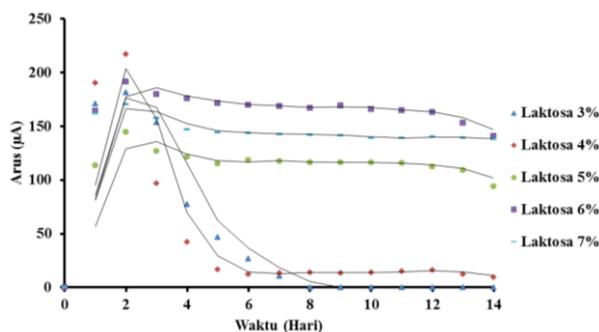
**Potensial dan Arus pada Sistem MFC**

Untuk mengetahui potensial dan arus yang dihasilkan pada sistem MFC, maka dilakukan pengukuran potensial sel dan arus listrik pada masing-masing konsentrasi laktosa. Pengukuran potensial sel dan arus listrik dilakukan selama 14 hari pada sistem MFC, hasil yang diperoleh pada konsentrasi laktosa 3-7% seperti pada Gambar 2 dan Gambar 3.

Berdasarkan grafik pada Gambar 2, hasil potensial tertinggi pada konsentrasi laktosa 3-7% berturut-turut adalah 652 mV, 710 mV, 453 mV, 599 mV dan 558 mV. Grafik pada Gambar IV.3 menunjukkan hasil arus tertinggi pada konsentrasi laktosa 3-7% berturut-turut adalah 203,8  $\mu$ A, 221,9  $\mu$ A, 144,6  $\mu$ A, 191,5  $\mu$ A dan 174,4  $\mu$ A.



Gambar 2. Grafik pengukuran potensial sel selama 14 hari

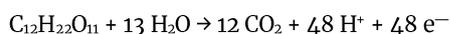


Gambar 3. Grafik pengukuran arus selama 14 hari

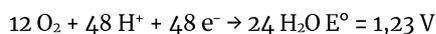
Pengukuran potensial dan arus dilakukan secara kontinyu selama 14 hari. Pada hari ke-2 potensial dan arus menunjukkan adanya kenaikan yang cukup signifikan. Artinya pada hari kedua bakteri sudah dapat beradaptasi dan mengalami pertumbuhan yang maksimum.

Sesuai dengan persamaan hukum ohm :  $V = I.R$ , dimana V (potensial) yang berbanding lurus dengan I (arus) dan berbanding terbalik dengan R (tegangan), maka pada grafik 2 dan 3 bisa dijelaskan bahwa pada hari ke-3 sampai hari ke-14, potensial dan arus yang dihasilkan dari konsentrasi 3-4% mengalami penurunan secara drastis. Hal ini dikarenakan jumlah laktosa pada konsentrasi 3-4% tersisa 0,01 dan 0,02% sehingga makanan bakteri sedikit, arus dan potensial yang dihasilkan juga lebih sedikit. Jumlah laktosa pada konsentrasi 5-7% masih tersedia sampai hari ke-14 yaitu 0,37; 0,62 dan 1,66%, sehingga jumlah makanan bakteri cukup untuk degradasi sampai pada hari ke- 14 dan potensial serta arus yang dihasilkan juga akan bertahan lebih lama . Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut.

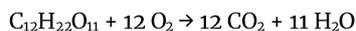
Anoda:



Katoda:



Reaksi secara keseluruhan



Dari reaksi tersebut dapat ditinjau hubungan konsentrasi dengan potensial sel yang dihasilkan pada sistem MFC dengan menggunakan persamaan Nernst sebagai berikut:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_p}{a_r}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[f_{CO_2}]^{12} \times [a_{H_2O}]^{11}}{[a_{C_{12}H_{22}O_{11}}]^1 \times [f_{O_2}]^{12}}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[1]^{12} \times [1]^{11}}{(\gamma_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot C_{C_{12}H_{22}O_{11}}) \times [1]^{12}}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\gamma_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot [C_{12}H_{22}O_{11}]}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{48 F} \ln \frac{1}{\gamma_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot [C_{12}H_{22}O_{11}]}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{48 F} \ln \frac{1}{[C_{12}H_{22}O_{11}]}$$

Di mana: f = fugasitas, a = aktifitas,  $\gamma$  = koefisien aktifitas

Dari persamaan Nernst tersebut menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi maka akan semakin tinggi potensial sel yang akan dihasilkan. Akan tetapi potensial sel tertinggi dihasilkan pada konsentrasi laktosa 4%. Hal ini dikarenakan potensial sel yang dihasilkan dari sistem MFC juga dipengaruhi oleh jumlah dan metabolisme bakteri [6]. Jumlah dan metabolisme bakteri mempengaruhi nilai dari  $a_{C_{12}H_{22}O_{11}}$  (aktifitas laktosa). Aktifitas laktosa sebanding dengan aktifitas bakteri yang ada pada sistem MFC. Aktifitas bakteri pada konsentrasi laktosa 4% dalam keadaan maksimal sehingga potensial maksimum dihasilkan pada konsentrasi laktosa 4%.

Selain itu, dalam volume reaktor yang sama, semakin banyak jumlah bakteri dapat menyebabkan kerapatan bakteri meningkat [7]. Kerapatan yang tinggi akan mengakibatkan elektron hasil metabolisme bakteri semakin sulit untuk mendekati elektroda, sehingga potensial sel yang dihasilkan juga akan lebih kecil. Hubungan antara jumlah bakteri, konsentrasi laktosa dan potensial sel ditampilkan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Hubungan jumlah bakteri, konsentrasi laktosa dan potensial sel setelah 14 hari

Konsentrasi Laktosa sebelum proses MFC%	Jumlah Bakteri (Koloni/mL)	Konsentrasi setelah proses MFC Laktosa (%)	Potensial sel (mV)
3	100 x 10 <sup>15</sup>	0.01	652
4	102 x 10 <sup>15</sup>	0.02	710
5	124 x 10 <sup>15</sup>	0.37	453
6	128 x 10 <sup>15</sup>	0.62	499
7	154 x 10 <sup>15</sup>	1.66	558

Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa potensial sel maksimum dihasilkan pada konsentrasi laktosa 4%, hal ini dimungkinkan jumlah bakteri dalam keadaan optimal, sehingga elektron yang dihasilkan akan lebih mudah melakukan kontak dengan elektroda. Pada konsentrasi 5, 6 dan 7%, jumlah bakteri yang ada lebih banyak dibandingkan dengan jumlah bakteri pada konsentrasi laktosa 4% (Tabel 1), sehingga kerapatan bakteri pada konsentrasi laktosa 5, 6 dan 7% lebih tinggi dibandingkan dengan pada konsentrasi 4% dan potensial yang dihasilkan lebih kecil. Jumlah bakteri yang ada pada konsentrasi laktosa 3% lebih sedikit dibandingkan dengan konsentrasi laktosa 4%, sehingga elektron hasil

metabolisme bakteri juga lebih sedikit yang melakukan kontak dengan elektroda. Semakin sedikit jumlah elektron yang melakukan kontak dengan elektroda maka akan semakin kecil potensial yang dihasilkan.

**Penentuan E<sup>o</sup><sub>Laktosa</sub> pada sistem MFC**

Secara teoritis, nilai potensial sel dari sistem MFC dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan Nernst. Nilai potensial sel tersebut bergantung pada nilai E<sup>o</sup><sub>katoda</sub> dan E<sup>o</sup><sub>anoda</sub>, di mana E<sup>o</sup><sub>katoda</sub> merupakan nilai dari potensial sel standar pada reaksi pada reaksi katoda dan E<sup>o</sup><sub>anoda</sub> merupakan nilai dari potensial sel standar laktosa (E<sup>o</sup><sub>Laktosa</sub>). Oleh karena nilai E<sup>o</sup><sub>Laktosa</sub> belum diketahui, sehingga perlu ditentukan nilai E<sup>o</sup><sub>Laktosa</sub> menggunakan persamaan Nerst, dengan cara mengukur potensial sel MFC yang dihasilkan sebagai E<sub>sel</sub> dan mengukur konsentrasi laktosa untuk menentukan nilai Q.

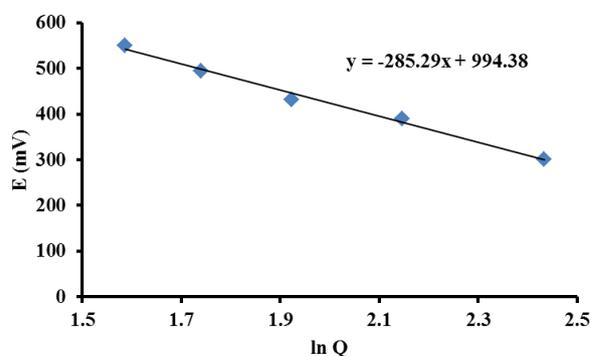
$$Q = \frac{1}{[C_{12}H_{22}O_{11}]}$$

Dari nilai Q tersebut dapat ditentukan nilai potensial sel laktosa dengan menggunakan persamaan Nernst sebagai berikut:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[C_{12}H_{22}O_{11}]}$$

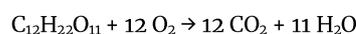
Hubungan nilai potensial sel (hasil pengukuran) dengan konsentrasi laktosa dapat menghasilkan persamaan garis, sehingga dapat ditentukan nilai potensial sel standar laktosa.



**Gambar 5.** Grafik hubungan potensial (E) dan ln Q

Dari grafik tersebut, persamaan garis yang diperoleh diubah ke dalam persamaan Nerst sehingga dapat diprediksikan nilai dari E<sup>o</sup><sub>Laktosa</sub>. Nilai E<sup>o</sup><sub>Laktosa</sub> dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

Reaksi pada MFC:



$$E^o = E^o_{O_2/H_2O} - E^o_{C_{12}H_{22}O_{11}/CO_2}$$

Dari persamaan tersebut diperoleh nilai E<sup>o</sup><sub>Laktosa</sub> sebesar + 0,236 V.

#### 4. Kesimpulan

Konsentrasi laktosa sebagai substrat *Lactobacillus bulgaricus* pada sistem MFC dapat berpengaruh pada potensial sel yang dihasilkan. Potensial sel maksimum yang dihasilkan dari sistem MFC adalah pada konsentrasi laktosa 4% sebesar 710 mV. Nilai  $E^{\circ}_{\text{Laktosa}}$  yang diperoleh pada sistem MFC sebesar + 0,236 V.

#### 5. Daftar Pustaka

- [1] Enas Taha Sayed, Takuya Tsujiguchi, Nobuyoshi Nakagawa, Catalytic activity of baker's yeast in a mediatorless microbial fuel cell, *Bioelectrochemistry*, 86, (2012) 97-101  
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2012.02.001>
- [2] Nor Sri Inayati, Agustina L. N. Aminin, Linda Suyati, The Bioelectricity of Tofu Whey in Microbial Fuel Cell System with *Lactobacillus bulgaricus*, *Jurnal Sains dan Matematika*, 23, 1, (2015) 32-38
- [3] Dini Noor Hayati, Rahmad Nuryanto, Linda Suyati, Effect of Series Circuit on the Lactose Bioelectricity of a Microbial Fuel Cell System using *Lactobacillus bulgaricus*, *Jurnal Sains dan Matematika*, 23, 3, (2015) 84-89
- [4] D'souza Rohan, Verma Deepa, Gavankar Rohan, Bhalerao Satish, Bioelectricity Production from Microbial Fuel using Escherichia Coli (Glucose and Brewery Waste), *International Research Journal of Biological Sciences*, 2, 7, (2013) 50-54
- [5] P. Teixeira, H. Castro, C. Mohácsi-Farkas, R. Kirby, Identification of sites of injury in *Lactobacillus bulgaricus* during heat stress, *Journal of Applied Microbiology*, 83, 2, (1997) 219-226  
<http://dx.doi.org/doi:10.1046/j.1365-2672.1997.00221.x>
- [6] C. Siu, M. Chiao, A Microfabricated PDMS Microbial Fuel Cell, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 17, 6, (2008) 1329-1341  
10.1109/JMEMS.2008.2006816
- [7] Seung Won Lee, Bo Young Jeon, Doo Hyun Park, Effect of bacterial cell size on electricity generation in a single-compartmented microbial fuel cell, *Biotechnology Letters*, 32, 4, (2010) 483-487  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10529-009-0184-1>



## Silica Magnetite Adsorbent: Effect of Drying Temperature of Silica Sol Gel on Magnetite Core Structure

Endang Sawitri<sup>a</sup>, Choiril Azmiyawati<sup>a\*</sup>, Parsaoran Siahaan<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

\* Corresponding author: [choiril.azmiyawati@live.undip.ac.id](mailto:choiril.azmiyawati@live.undip.ac.id)

<https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.149-154>

### Article Info

#### Article history:

Received: 9 July 2018  
 Revised: 25 July 2018  
 Accepted: 30 July 2018  
 Online: 31 July 2018

#### Keywords:

magnetite; coating silica; sol gel; magnetic extraction; drying effect

### Abstract

Recently, magnetite was investigated as water purification adsorbent because it's unique magnetic properties that improved the adsorption efficiency through desorption process. But magnetite oxidized into maghemite/hematite with the increase of temperature. This transformation should be avoided to maintain the magnetic properties of magnetite. In this research magnetite separated from iron sand by magnetic extraction then coated with silica via sol gel method. The effect of drying temperature in sol gel had change the magnetite core structure into maghemite and found no formation of hematite at 350°C. Silica coating proved had protected magnetite from transformation into hematite due to drying temperature until 350°C.

### Abstrak

Kata Kunci:  
 magnetit; pelapisan silika; sol gel; ekstraksi magnetik; pengaruh pengeringan

Saat ini magnetit merupakan material yang banyak diteliti sebagai adsorben pemurnian air karena material ini memiliki sifat unik berupa sifat magnetis yang dapat meningkatkan efisiensi adsorpsi melalui proses desorpsi. Magnetit teroksidasi menjadi meghemit/hematit seiring peningkatan suhu. Transformasi ini harus dihindari untuk menjaga sifat magnetis magnetit. Dalam penelitian ini magnetis dipisahkan dari pasir besi dengan ekstraksi magnetis kemudian dilapisi dengan silika melalui metode sol gel. Pengaruh suhu temperatur dalam sol gel merubah struktur core magnetit menjadi maghemit dan tidak ditemukan terbentuknya hematit sampai suhu 350°C. Pelapisan silika terbukti mampu melindungi magnetit dari transformasi menjadi hematit selama pengeringan sampai suhu 350°C

### 1. Introduction

Magnetit dikenal sebagai oksida besi hitam atau ferit oksida yang memiliki sifat magnetisme paling kuat [1]. Magnetit sebagai material magnetis memiliki kemampuan regenerasi/desorpsi yang baik dimana hanya dibutuhkan bantuan medan magnet eksternal sehingga proses regenerasi menjadi mudah karena tanpa pemanasan, penyaringan maupun sentrifugasi. Maka

material ini banyak dipelajari dalam pengembangan adsorben pada pemurnian air karena meningkatkan efisiensi pemisahan limbah organik, ion anorganik anionik, sampai penghilangan bakteri [2, 3].

Indonesia kaya akan magnetit alam mengingat tersedianya yang melimpah dari pasir pantai [4]. Pasir besi pantai biasanya mengandung Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit besi magnesium kromium oksida  $(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$  [5], titanomagnetit

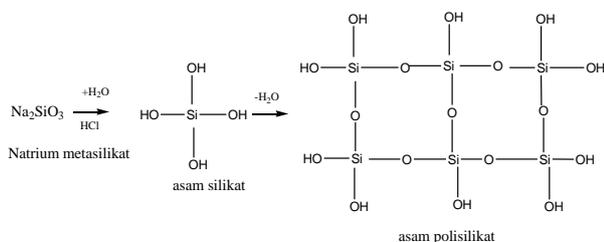
[ $x\text{Fe}_2\text{TiO}_4(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4$ ] dan titaohematit [ $x\text{FeTiO}_3(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] [4] serta mineral seperti  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan lain sebagainya [6]. Pemisahan secara magnetik dipilih untuk mendapatkan magnetit berkualitas dari pasir besi tersebut. Ekstraksi magnetis dapat memisahkan besi dari bijih dengan efisiensi hampir 100% (tergantung pada ukuran partikel, medan magnet dan kecepatan alir bahan) [7]. Teknik pemisahan magnetik menawarkan perspektif baru yang mempersiapkan magnetit yang lebih efisien dan hemat biaya dibandingkan dengan teknologi konvensional [7].

Magnetit memiliki sifat mudah teroksidasi oleh udara menjadi maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dan mencapai jumlah maksimum bila temperatur dinaikkan hingga  $220^\circ\text{C}$ . Transformasi ini berlanjut sehingga dihasilkan hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) yang mencapai maksimum pada suhu  $320^\circ\text{C}$  [8, 9]. Transformasi ini tentu akan merubah sifat fisik magnetit sebagai adsorben, oleh karena itu konversi ini menjadi pertimbangan penting dalam aplikasi magnetit sebagai adsorben. Dalam transformasi ini magnetit mengalami reaksi oksidasi sesuai dengan reaksi berikut:



Perubahan sifat magnetit ini tentu menjadi kelemahan magnetit sebagai adsorben mengingat sifat magnetisme magnetit yang sangat menguntungkan dalam proses desorpsi/regenerasi. Untuk mengatasi kelemahan ini magnetit harus dilindungi agar tidak mudah teroksidasi. Pelapisan dilakukan agar material ini menjadi lebih stabil, menghambat korosi, dan inert. Berbagai bahan pelapis magnetit telah banyak diaplikasikan tetapi material yang menjanjikan bagi perkembangan magnetit dan aplikasinya adalah silika [10] dan sol gel merupakan metode yang banyak dilakukan [11].

Prinsip dasar dari proses pelapisan silika dengan sol gel adalah transformasi gugus  $\text{Si-O-H}$  menjadi siloksan ( $\text{Si-O-Si}$ ) melalui reaksi kondensasi [11]. Natrium silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) terhidrolisis menjadi asam silikat yang kemudian terkondensasi menjadi asam silikat dan lebih lanjut mengalami polikondensasi menjadi hidrogel seperti terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1 Hidrolisis dan polikondensasi natrium metasilikat

Parameter yang berpengaruh terhadap proses sol gel adalah prekursor, pH, katalis, temperatur pengeringan [12]. Pengeringan dilakukan untuk menambah kekerasan

silika tetapi peningkatan suhu pada proses ini dapat mengoksidasi magnetit. Maka perlu dilakukan penelitian terhadap pengaruh suhu pengeringan terhadap perubahan struktur core magnetit.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis magnetit silika dengan sumber magnetit alam dan perkursor natrium silika dengan menggunakan pada dua variasi suhu pengeringan yaitu tanpa kalsinasi ( $80^\circ\text{C}$ ) dan dengan kalsinasi ( $350^\circ\text{C}$ ). Magnetit alam hasil sintesis diuji dengan XRD dan dibandingkan dengan magnetit standar ( $M_{\text{std}}$ ). Keberhasilan pelapisan silika diuji dengan FTIR dan perubahan struktur magnetit sebelum dan sesudah pengeringan akan diuji dengan XRD.

## 2. Metode Penelitian

### Alat dan bahan

Sebagai sumber magnetit digunakan pasir besi yang diambil dari pantai Klayar Pacitan. Pelapisan silika reagen proanalisis menggunakan natrium silikat, natrium hidroksida, asam klorida dari Merck Damstat Jerman dan pelarutan dilakukan dengan aquades. Peralatan yang digunakan antara lain magnet permanen, oven Memmert, ayakan mesh, ball mill Retsch PM400, neraca analitik merk Ohaus, magnetic stirrer merk Thermoline, furnace tipe FHX-25, FTIR 8201PC Shimadzu, dan XRD Shimadzu tipe 7000.

### Sintesis magnetit dengan Ekstraksi Magnetis

Ekstraksi magnetis merujuk pada metode yang digunakan oleh [13] dengan melakukan ekstraksi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dari pasir besi. Pasir besi diekstrak dengan magnet permanen untuk mendapatkan bahan yang tertarik oleh magnet yang paling kuat dengan pengulangan sebanyak 7 kali kemudian digerus dengan ball mill pada kecepatan 400 rpm selama 4 jam. Setelah proses milling, serbuk  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dikeringkan menggunakan oven dengan temperatur  $80^\circ\text{C}$  selama 4 jam kemudian diayak dengan ayakan mesh.

### Pelapisan Magnetit dengan Silika

Pelapisan magnetit dengan silika mengikuti metode dengan sedikit modifikasi seperti dilakukan oleh Zhao, 2008 dengan sedikit perubahan sebagai berikut: Larutan natrium silikat 10% ditambahkan ke dalam serbuk  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan pH larutan diturunkan sampai 7 dengan penambahan HCl 3 M selama 2 jam. Campuran diaduk selama 3 jam setelah penambahan. Rasio massa  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan  $\text{SiO}_2$  adalah 1:20. Setelah terbentuk gel, campuran dioven pada suhu  $80^\circ\text{C}$  selama 2 jam kemudian diaging selama 24 jam kemudian dicuci dengan aquadest sampai bersih dari ion klorida [14]. Endapan dibagi 2 untuk dikalsinasi pada suhu  $350^\circ\text{C}$  dalam furnace selama 3 jam dan dipanaskan pada oven suhu  $80^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Keberhasilan pelapisan magnetit dengan silika dilakukan dengan uji ketahanannya terhadap asam dengan merendam 200 mg adsorben dengan HCl 2 N diaduk dengan magnetik stirrer dan diambil 0,5 ml, ditambah

dengan 1,10 fenantrolin, hidroksilamin hidroklorida, dan natrium asetat masing -masing 1ml lalu diencerkan hingga 10 ml dan diuji dengan spektrometer UV Vis pada panjang gelombang 504 nm. Uji dilakukan pada 1,2,3,4,5,6 dan 24 jam.

**Karakterisasi**

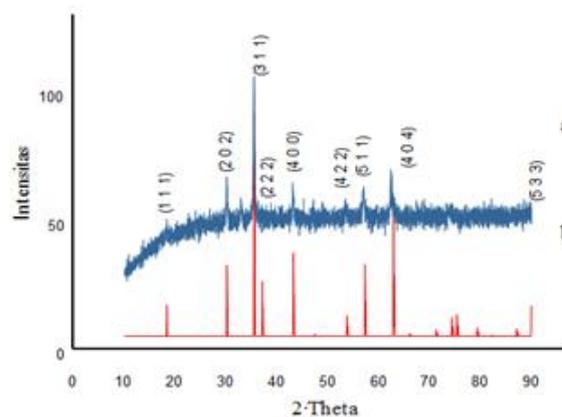
Keberhasilan ekstraksi magnetit dan perubahan struktur core magnetit dikarakterisasi dengan X-ray Diffractometer (XRD) menggunakan radiasi Cu K $\alpha$ . Jarak antar kisi d dihitung dengan hukum Bragg dan data difraktogram dibandingkan dengan magnetit standar (M<sub>std</sub>) menggunakan data dari web *rruff.info* nomor RRUFFID=R061111. Pelapisan silika diuji dengan FTIR pada panjang gelombang 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Perubahan core magnetit diamati dengan membandingkan hasil difraktogram dan spektra FTIR sebelum dan sesudah pelapisan pada kedua variasi suhu yang digunakan.

**3. Hasil dan Pembahasan**

**Karakter Magnetit Hasil Ekstraksi Magnetis Pasir Pantai Klayar**

Hasil indentifikasi menggunakan difraksi sinar X diperoleh 3 buah puncak dominan yaitu pada sudut 2 $\theta$  yaitu 30,0526°, 35,3954° dan 62,4231°. Puncak-puncak yang dominan tersebut dilakukan *search math* pada *www.webmineral.com*, diperoleh jenis senyawa yang terkandung adalah Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Data difraktogram juga mendukung bahwa magnetit hasil pemisahan (M<sub>0</sub>) terbukti memiliki posisi dan intensitas relatif puncak difraksi yang sesuai dengan magnetit standar (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (RRUFFID=R061111) seperti terlihat pada Gambar 2. Puncak karakteristik magnetit hasil ekstraksi identik dengan magnetit standar dengan nilai Indeks Miller (311), (440), (220), (400), dan (422) dengan jarak kisi atom (a) = 0,84053. Difraktogram juga menunjukkan garis difraksi tajam yang menunjukkan magnetit dari pasir pantai Klayar ini memiliki tingkat kristalinitas yang tinggi. Perbandingan nilai d yang diperoleh untuk sampel juga bersesuaian dengan data difraksi magnetit standar pada Tabel 1.

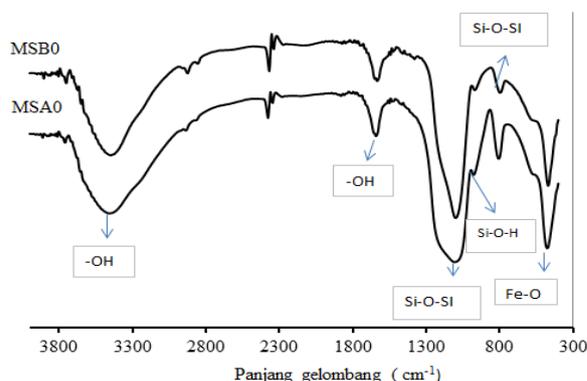
Dilihat dari hasil difraktogram di atas ekstraksi magnetis terbukti mampu memisahkan magnetit dari komponen pasir pantai yang lain dengan sangat baik dan ekonomis karena tanpa membutuhkan bahan kimia maupun pemanasan.



Gambar 2 Pola difraksi magnetit (a) hasil ekstraksi pasir pantai Klayar (M<sub>0</sub>) dan (b) magnetit standar (M<sub>std</sub>) (Rruff ID=R061111)

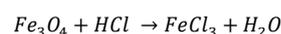
**Pelapisan Core Magnetit dengan Silika**

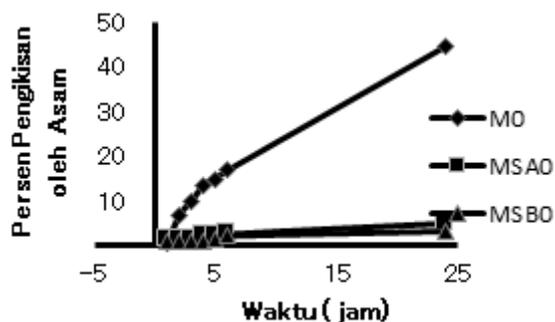
Keberhasilan pelapisan silika terhadap core magnetit (M<sub>0</sub>), dilakukan dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) pada dua suhu pengeringan yaitu pada 80 °C (MSA<sub>0</sub>) dan 350 °C (MSB<sub>0</sub>) menghasilkan spektra seperti terlihat pada Gambar 3. Kehadiran silika pada magnetit ditunjukkan oleh munculnya spektra kuat SiO<sub>2</sub>, meliputi tekuk simetris Si-O-Si pada 786 cm<sup>-1</sup> dan Si-O-H pada 956 cm<sup>-1</sup>. Diamati pula vibrasi tekuk dan regangan asimetris Si-O-Si pada panjang gelombang 1095 cm<sup>-1</sup> dan 1211 cm<sup>-1</sup> dan tambahan ada puncak lebar pada bilangan gelombang 3750-3200 dan 1627 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan hadirnya gugus -OH pada silanol dan molekul air teradsorpsi [15]. Hadirnya magnetit ditandai dengan munculnya puncak Fe-O pada panjang gelombang 471 cm<sup>-1</sup> [16]



Gambar 3 Spektra FTIR yang mempresentasikan hasil pelapisan silika pada magnetit

Pengujian terhadap keberhasilan pelapisan silika di atas magnetit juga dilakukan dengan menguji ketahanan magnetit silika dalam larutan asam. Telah diketahui bahwa magnetit larut dalam kondisi asam, sedangkan silika amorf hampir tidak dapat larut. Ketahanan magnetit terhadap asam dapat dilihat dari banyaknya ion besi yang dapat dilarutkan oleh asam. Reaksi pengikisan magnetit dengan asam adalah sebagai berikut:

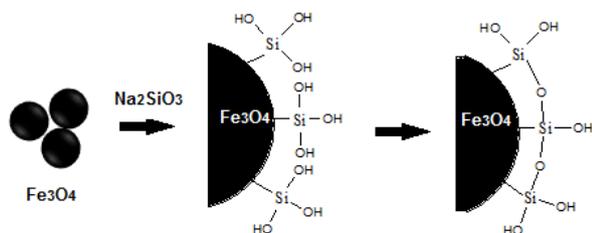




Gambar 4 Grafik Pengikisan Asam menggunakan HCl 2N pada  $M_0$ ,  $MSA_0$ ,  $MSB_0$

Hasil uji menunjukkan bahwa magnetit tanpa pelapisan larut dalam asam. Terlihat pada Gambar 4 magnetit tanpa pelapisan terkikis 45% sedangkan magnetit-silika dapat mempertahankan diri dari pengikisan. Adanya pengikisan (3 dan 5 persen) tampaknya berasal dari sebagian magnetit yang tidak terlapis sempurna terlihat dari prosentase pengikisan yang tidak bertambah secara signifikan pada 6 jam pertama.

Setelah proses leaching dengan asam selama 24 jam Magnetit terbukti dilindungi oleh pelapisan silika di permukaan yang memperlambat laju disolusi. Pengamatan ini menegaskan bahwa silika membentuk lapisan yang menutup permukaan partikel magnetit dengan membentuk gugus silanol dan siloksan seperti dikonfirmasi oleh data FTIR. Ilustrasi pelapisan ada pada Gambar 5.



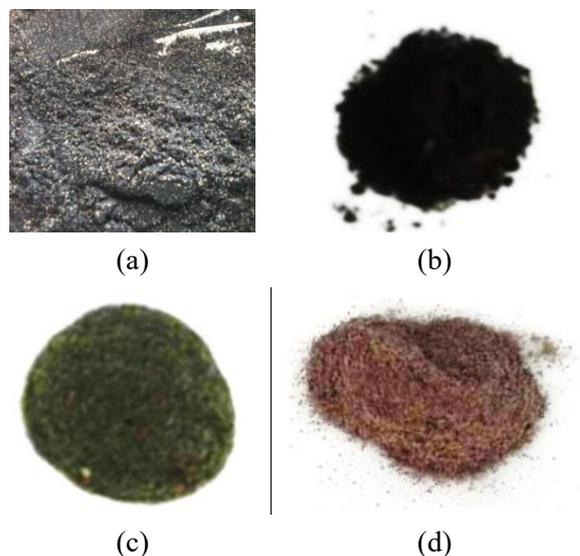
Gambar 5 Ilustrasi mekanisme pelapisan silika di atas magnetit

### Ketahanan Magnetit Terhadap Suhu Kalsinasi Silika

Pengamatan secara visual terhadap oksida besi dapat secara signifikan digunakan sebagai bantuan dalam identifikasi. Hal ini juga bisa digunakan sebagai panduan praktis untuk uji kemurnian dalam beberapa kasus. Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) berwarna hitam, maghemite ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) berwarna coklat kemerahan, sedangkan hematit ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) berwarna merah [9].

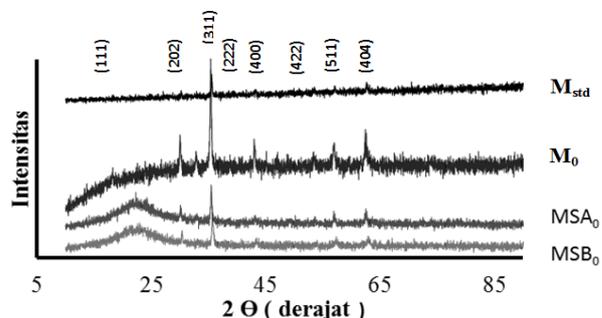
Magnetit yang dihasilkan dari ekstraksi magnetik adalah besi jet hitam ( $M_0$ ) sesuai dengan karakterisasi menggunakan XRD berupa magnetit. Tapi setelah setelah dilapisi silika dan dikalsinasi pada suhu  $350^\circ C$  selama 3 jam di udara, bubuk magnetit hitam itu berubah menjadi

bubuk coklat merah tua ( $MSB_0$ ). Itu tidak terjadi pada  $MSA_0$  yang merupakan magnetit silika yang tanpa kalsinasi (suhu pengeringan  $80^\circ C$ ) yang dapat mempertahankan warna hitam setelah pelapisan silika, seperti yang terlihat pada Gambar 6.



Gambar 6 (a) pasir pantai, (b)  $M_0$  (magnetit hasil ekstraksi magnetis sebelum pelapisan silika), (c)  $MSA_0$  (magnetit setelah pelapisan silika tanpa kalsinasi ( $80^\circ C$ )), and (d)  $MSB_0$  magnetit setelah pelapisan silika dengan kalsinasi ( $350^\circ C$ )

Pengaruh suhu pengeringan terhadap karakter magnetit setelah dilapisi silika dikonfirmasi dengan membandingkan difaktogram magnetit tanpa silika ( $M_0$ ) dan magnetit terlapis silika pada dua variasi suhu yang digunakan ( $MSA_0$  dan  $MSB_0$ ) dengan pola difaktogram magnetit standar ([www.webmaterial.com](http://www.webmaterial.com)). Diperoleh grafik puncak difaktogram  $M_0$ ,  $MSA_0$  dan  $MSB_0$  seperti terlihat pada Gambar 7. Dari puncak difaktogram terlihat bahwa magnetit tidak berubah kristalinitasnya setelah dilapisi silika pada suhu  $80^\circ C$  dan sedikit bergeser pada suhu  $350^\circ C$ . Selain itu juga ditemukan puncak amorf pada sudut  $2\theta$  pada  $20-25^\circ$  sebagai akibat penambahan struktur silika di atas magnetit [17].



Gambar 7 Difaktogram Magnetit standar  $M_0$ ,  $MSA_0$ ,  $MSB_0$

Telaah terhadap pola difaktogram  $MSA_0$  ditemukan karakteristik puncak di  $30,1^\circ$  (220);  $35,5^\circ$  (311);  $37,1^\circ$  (222);  $43,1^\circ$  (400);  $53,5^\circ$  (422);  $57,0^\circ$  (511) dan  $62,6^\circ$  (440), yang sesuai dengan pola  $Fe_3O_4$  (Ruff ID=R061111). Sedangkan  $MSB_0$  memiliki karakteristik puncak pada

30,3° (220); 35,7° (311); 43,3° (400); 53,8° (422); 57,4° (511) and 63° (440) yang sesuai dengan pola maghemit. Fase magnetit dan maghemit memiliki pola XRD yang mirip dengan struktur kubik terlihat di data difaktogram pada Gambar 7, kecuali panjang sel satuannya (a). Hasil perhitungan d dan a dari berbagai sampel dan magnetit standar disajikan di tabel 1.

Tabel 1 Data XRD Magnetit Silika

Partikel	Data Kisi Sel				Fasa yang terwakili
	hkl	2θ	d(nm)	a(Å)	
M std	3 1 1	35,473	2,53	8,396	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> magnetit
	4 4 0	62,611	1,48	8,396	
	2 2 0	30,117	2,97	8,396	
M <sub>0</sub>	3 1 1	35,3954	2,53	8,404	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> magnetit
	4 4 0	62,4231	1,48	8,409	
	2 2 0	30,0526	2,97	8,404	
MSA <sub>0</sub>	3 1 1	35,4843	2,53	8,384	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> magnetit
	4 4 0	62,4733	1,48	8,403	
	2 2 0	30,1688	2,96	8,372	
MSB <sub>0</sub>	3 1 1	35,7142	2,51	8,331	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> maghemit
	2 2 0	30,3779	2,94	8,316	
	4 4 0	62,9321	1,47	8,348	

Paparan di atas membuktikan bahwa suhu pengeringan suhu 80°C tidak merubah struktur core magnetit, sedangkan pada suhu pengeringan 350°C terjadi perubahan struktur magnetit menjadi maghemit dan tidak ditemukan transformasi menjadi hematit. Pembentukan gugus silanol dan siloksan di atas magnetit yang terbentuk memberikan lapisan inert yang mencegah oksidasi. Pelapisan silika suhu 80° terbukti dapat mencegah oksidasi magnetit menjadi hematit walau tidak dapat menghindari terbentuknya maghemit γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sampai suhu kalsinasi 350°C. Hasil ini mendukung hasil penelitian yang dilakukan Fajaroh, 2013 yang menyatakan bahwa partikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yang dilapisi silika teroksidasi menjadi γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada suhu maksimal 250-270 oC dan selanjutnya dapat berubah menjadi α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada suhu maksimal 300-320 oC [8].

#### 4. Kesimpulan

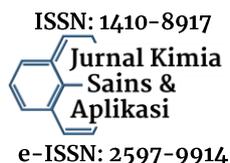
Sifat magnetis sangat menguntungkan dalam proses desorpsi dengan memanfaatkan daya tarik partikel terhadap magnet permanen. Perubahan magnetit menjadi maghemit/hematit perlu dicegah agar tidak mempengaruhi sifat magnetis magnetit yang sangat menguntungkan dalam aplikasinya sebagai adsorben pemurnian air. Pengaruh suhu pengeringan tanpa kalsinasi terbukti dapat mempertahankan struktur magnetit sementara pada suhu pengeringan sampai 350°C terjadi perubahan struktur magnetit menjadi maghemit. Pelapisan magnetit dengan silika memberikan lapisan inert yang mampu mencegah oksidasi magnetit menjadi hematit walau tidak dapat

menghindari terbentuknya maghemit γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sampai suhu kalsinasi 350°C.

#### 5. Daftar Pustaka

- [1] Amyn S. Teja, Pei-Yoong Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55, 1, (2009) 22-45 <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003>
- [2] Ritu D. Ambashta, Mika Sillanpää, Water purification using magnetic assistance: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 180, 1, (2010) 38-49 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.105>
- [3] D. Harikishore Kumar Reddy, Yeoung-Sang Yun, Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?, *Coordination Chemistry Reviews*, 315, (2016) 90-111 <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>
- [4] Agus Yulianto, Satria Bijaksana, Waloejo Loeksmanto, Comparative Study on Magnetic Characterization of Iron Sand from Several Locations in Central Java, *Indonesian Journal of Physics*, 14, 2, (2003) 63-66
- [5] Bilalodin, Sunardi, Muhtar Effendy, Analisis Kandungan Senyawa Kimia dan Uji Sifat Magnetik Pasir Besi Pantai Ambal, *Jurnal Fisika Indonesia*, 17, 50, (2013) 29-31
- [6] Dedi Sufiandi, Konsentrasi Pasir Besi Titan Dari Pengotornya Dengan Cara Magnetik, *Metalurgi Majalah Ilmu dan Teknologi*, 26, 1, (2015) 15-20 <http://dx.doi.org/10.14203/metalurgi.v26i1.4>
- [7] Cafer T. Yavuz, Arjun Prakash, J. T. Mayo, Vicki L. Colvin, Magnetic separations: From steel plants to biotechnology, *Chemical Engineering Science*, 64, 10, (2009) 2510-2521 <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.11.018>
- [8] Fauziatul Fajaroh, Heru Setyawan, Adrian Nur, I. Wuled Lenggoro, Thermal stability of silica-coated magnetite nanoparticles prepared by an electrochemical method, *Advanced Powder Technology*, 24, 2, (2013) 507-511 <https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.09.008>
- [9] Rochelle M. Cornell, Udo Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley, 2006.
- [10] Aránzazu del Campo, Tapas Sen, Jean-Paul Lellouche, Ian J. Bruce, Multifunctional magnetite and silica-magnetite nanoparticles: Synthesis, surface activation and applications in life sciences, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293, 1, (2005) 33-40 <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.01.040>
- [11] Enobong R. Essien, Oluyemi A. Olaniyi, Luqman A. Adams, Rafiu O. Shaibu, Sol-Gel-Derived Porous Silica: Economic Synthesis and Characterization, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 11, 10, (2012) 976-981 <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2012.1110098>

- [12] C. A. Milea, C. Bogatu, A. DuțĂ, The Influence of Parameters in Silica Sol–Gel Process, *Bulletin of the Transilvania University of Brasov, Series I: Engineering Sciences*, 4, 1, (2011) 59–66
- [13] Henny Dwi Bhakti, Mashuri, Pengaruh Ukuran Partikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Dari Pasir Besi Sebagai Bahan Penyerap Radar Pada Frekuensi X-Band dan Ku-Band, in, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, 2014.
- [14] Xiaoli Zhao, Yali Shi, Thanh Wang, Yaqi Cai, Guibin Jiang, Preparation of silica–magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples, *Journal of Chromatography A*, 1188, 2, (2008) 140–147  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.069>
- [15] Samira Hozhabr Araghi, Mohammad H. Entezari, Mahmoud Chamsaz, Modification of mesoporous silica magnetite nanoparticles by 3-aminopropyltriethoxysilane for the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, (2015) 101–111  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.008>
- [16] Damien Faivre, *Iron Oxides: From Nature to Applications*, Wiley, 2016.
- [17] N. Mahmed, O. Heczko, A. Lancok, S. P. Hannula, The magnetic and oxidation behavior of bare and silica-coated iron oxide nanoparticles synthesized by reverse co-precipitation of ferrous ion (Fe<sup>2+</sup>) in ambient atmosphere, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 353, (2014) 15–22  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.10.012>



## Fragrance Formation in the of Cocoa Roasted Process (*Theobroma cacao*) with Roaster Temperature Variation using a Vacuum Drying Oven

Monang Sihombing<sup>a\*</sup>, Dhanang Puspita<sup>a,b</sup>, Mayer Tinting Sirenden<sup>a</sup>

a Program Studi Teknologi Pangan, Fakultas Kedokteran dan Ilmu Kesehatan, Universitas Kristen Satya Wacana, Salatiga, Indonesia

b Carotenoid and Antioxidant Research Centre, Universitas Kristen Satya Wacana, Salatiga, Indonesia

\* Corresponding author: [monang.sihombing@staff.uksw.edu](mailto:monang.sihombing@staff.uksw.edu)

<https://doi.org/10.14710/jksa.21.3.155-160>

### Article Info

#### Article history:

Received: 9 July 2018

Revised: 25 July 2018

Accepted: 30 July 2018

Online: 31 July 2018

#### Keywords:

Cacao, Roasting, Aroma, Vacuum Drying Oven, GC-MS

### Abstract

Chocolate is cacao nib processed product which is favorite commodity in the world, nevertheless, many of consumer have not known about the process. Notable stage in cacao processing is roaster process. Cacao roasting process currently uses conventional methods, which have weaknesses like energy wastage and bioactive compounds damage. Vacuum drying oven is new roasting method which uses low pressure and temperature. Through this research, the difference of aroma development between roasting process on conventional and vacuum drying oven method was investigated. Roasted cacao was extracted by water distillation, then distillate was separated by diethyl ether partition. The extract was characterized with GC-MS. The Characterization result shown that temperature 70°C contained 11 volatile compounds and temperature 80°C, 90°C and 140°C contained 7 volatile compounds. The higher roasting temperature, the more diverse of volatile compound. The best result in cacao roasting was on vacuum drying oven at 90°C, which has similar aroma with 140°C as control sample.

### Abstrak

#### Kata Kunci:

Kakao, Sangrai, Aroma, Vacuum Drying Oven, GC-MS

Coklat merupakan produk olahan biji kakao yang diminati seluruh dunia, namun sebagian besar konsumen tidak mengetahui proses pengolahannya. Tahapan penting pengolahan coklat yaitu proses sangrai kakao. Proses sangrai kakao saat ini menggunakan metode konvensional yang memiliki kelemahan yaitu pemborosan energi dan merusak komponen senyawa bioaktif. Metode sangrai *vacuum drying oven* merupakan metode sangrai baru yang menggunakan suhu dan tekanan yang rendah. Melalui penelitian ini, akan diketahui perbedaan pembentukan aroma kakao antara proses sangrai yang menggunakan metode *vacuum drying oven* dan konvensional. Sampel kakao yang telah disangrai, diekstraksi menggunakan metode destilasi air, selanjutnya destilat dipartisi dengan pelarut dietileter. Sampel hasil ekstraksi selanjutnya dikarakterisasi menggunakan GC-MS. Hasil karakterisasi menunjukkan pada suhu 70°C mengandung 11 komponen volatil dan pada suhu 80°C, 90°C dan 140°C mengandung 7 komponen volatil. Semakin tinggi suhu maka golongan senyawa volatil semakin beragam. Hasil sangrai kakao terbaik diperoleh dengan menggunakan metode *vacuum drying oven* yaitu, pada suhu 90°C yang memiliki karakteristik aroma mirip dengan sampel kontrol suhu 140°C.

## 1. Introduction

Coklat merupakan komoditas yang diminati seluruh dunia termasuk Indonesia, selain rasa yang nikmat, manfaat kesehatan coklat juga sangat baik bagi tubuh. Coklat menghasilkan rasa dan aroma yang baik melalui proses fermentasi dan sangrai kakao [1]. Selama proses sangrai, komponen pembentuk rasa dan aroma akan muncul akibat proses reaksi maillard [2]. Reaksi maillard yang terjadi selama proses sangrai melibatkan gula pereduksi dan asam amino bebas ataupun peptida rantai pendek. Produk reaksi maillard selama sangrai meliputi golongan senyawa alkohol, asam organik, ester, fenol, dan karbonil [3].

Metode sangrai biji kakao pada umumnya menggunakan oven konvensional [2] dan *rotary drum roaster* [1]. Metode konvensional memiliki kelemahan yaitu penggunaan suhu yang tinggi sehingga menurunkan kandungan senyawa bioaktif dalam kakao akibat denaturasi pada suhu tinggi, serta penggunaan energi yang besar untuk mencapai dan mempertahankan suhu target [1, 4]. Suhu sangrai kakao menggunakan metode konvensional pada umumnya 120°C - 160°C [1, 2, 5]. Penggunaan suhu tinggi pada metode konvensional akan mempercepat reaksi maillard [6]. Semakin cepat reaksi maillard, maka produk akhir reaksi maillard, yaitu senyawa melanoidin semakin cepat terbentuk [6, 7]. Melanoidin merupakan komponen berwarna coklat yang menandakan reaksi maillard telah selesai [7, 8]. Reaksi maillard tidak hanya terjadi pada suhu tinggi tetapi dapat terjadi pada suhu rendah [9]. Reaksi maillard mulai terjadi pada suhu 68°C dengan indikator pembentukan senyawa melanoidin [9]. Oleh karena itu, proses sangrai dapat dilakukan pada suhu yang lebih rendah dari pada 100°C.

*Vacuum drying Oven* merupakan alat yang menggabungkan metode pemanasan dengan tekanan pada proses. Prinsip kerja *vacuum drying oven* yaitu menurunkan tekanan udara sehingga titik didih air menurun [10]. Penggunaan tekanan yang rendah atau vakum memungkinkan untuk melakukan proses sangrai pada suhu rendah. Oleh karena itu, metode ini tidak hanya dapat digunakan sebagai pengering, namun juga sebagai alat sangrai. Metode sangrai ini memungkinkan untuk menghasilkan aroma yang baik pada kakao tanpa merusak senyawa bioaktif dalam jumlah besar [4]. Tujuan penelitian ini adalah memperoleh informasi terkait perbedaan pembentukan aroma terhadap hasil sangrai menggunakan metode konvensional dan metode *vacuum drying oven* dengan variasi suhu.

## 2. Metode Penelitian

### Material

Buah kakao diperoleh dari petani kakao di Desa Nglanggeran, Kabupaten Gunung Kidul, Yogyakarta. Buah kakao yang diperoleh kemudian difermentasi dan

dikeringkan menggunakan sinar matahari. Bahan kimia yang digunakan dalam proses isolasi dan karakterisasi yaitu, *ultrapure water* (*Thermo Fisher Scientific*), dietileter (*Merck*), gas nitrogen dan gas helium (*Samator*).

### Instrumentasi

Instrument yang digunakan yaitu, peralatan gelas laboratorium, *Vacuum drying oven*, Oven Listrik (*Memmert UN55*) *rotary evaporator* (*Stuart RE300*), Timbangan Analitik (*Sartorius BSA 224S CW*), GC-MS (*Shimadzu QP2010*).

### Fermentasi dan Pengeringan

Buah kakao matang sempurna dipecahkan dan dikumpulkan dalam keranjang bambu anyaman yang telah dilapisi daun pisang. Biji kakao difermentasi selama 5 hari, dengan pembalikan setiap 48 jam. Biji kakao dijemur dengan sinar matahari langsung hingga memiliki kadar air 7-8% [1]. Biji kakao kering disimpan dalam plastik tertutup.

### Sangrai Kakao

Proses sangrai kakao terdiri sangrai konvensional menggunakan oven listrik pada suhu 140°C selama 35 menit [2, 5] sebagai kontrol. Sementara itu, biji kakao yang disangrai menggunakan metode *vacuum drying oven* dilakukan pada suhu dan waktu yang berbeda. Suhu 70°C selama 90 menit, suhu 80°C selama 75 menit, dan suhu 90°C selama 55 menit. Penentuan waktu sangrai ditentukan melalui pengujian kadar air yang disesuaikan dengan kadar air sampel kontrol.

### Preparasi Sampel dan Analisis GC-MS

Sampel kakao sebanyak 100 gram dihaluskan dan ditambahkan *ultrapure water* sebanyak 200 mL. Destilasi campuran sampel dan *ultrapure water* selama 60 menit [2, 11], komponen volatil yang terlarut dalam uap air kemudian akan terkondensasi dalam labu penampung. Destilat ditambahkan dietileter 150 mL dan dikocok kuat selama 10 menit hingga komponen volatil terlarut dalam dietileter. Partisi dietileter diambil dan diuapkan dengan gas nitrogen hingga 3mL. Sampel dipindahkan ke dalam vial dan ditutup secara rapat [12].

GC-MS diatur dengan menggunakan kolom *Phenomenex ZB-5* (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm). kondisi GC-MS diatur menggunakan sistem injektor split dengan suhu injektor 280°C dan waktu pengambilan sampel 1 menit. Suhu kolom diatur pada suhu 35 - 280°C dengan suhu awal 35°C ditahan selama 3 menit, kemudian suhu dinaikkan 10°C/menit dari 35°C ke 180°C, suhu kemudian dinaikkan kembali 30°C/menit dari 180°C ke 250°C. Setelah mencapai suhu 250°C, temperatur oven ditahan selama 1 menit. Suhu oven kembali dinaikkan 30°C/menit dari 250°C ke 280°C, kemudian pada suhu 280°C ditahan selama 7 menit. Total waktu program 29 menit. Suhu detektor 280°C dengan suhu interval 250°C. Gas pembawa Helium dengan laju alir konstan 2 mL/menit. *Electron*

impact ionization diatur pada 70 eV [13]. Sampel disuntikkan sebanyak 1 µL ke dalam injektor kemudian dilakukan analisis GC-MS. Hasil kromatogram dan analisis komponen dari MS kemudian dianalisis melalui studi pustaka.

### 3. Hasil dan Pembahasan

Berdasarkan pada hasil ekstraksi dan karakterisasi komponen aroma pada coklat, ditemukan 17 senyawa komponen yang tersebar pada semua suhu, dengan lima jenis penggolongan senyawa sebagai berikut,

- ✓ Alkohol: 2-pentanol; isopentanol; 2-methyl-1-butanol; 2-furanmethanol; 2-(4-hydroxy-butyl)-cyclohexanol; phenethyl alcohol
- ✓ Asam karboksilat: asam isobutirat; asam isovalerat; asam valerat; asam 2-methyl-2-propenoat
- ✓ Phenol: Eugenol; Methyl Eugenol; 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol
- ✓ Karbonil: 1,1-Diethoxyethane; Phenylacetaldehyde
- ✓ Ester: 2-heptyl asetat; 2-phenylethylacetate

Temperatur sangrai pada suhu 70°C terdapat 11 komponen senyawa volatil yang terdeteksi, terdiri dari empat golongan senyawa yang didominasi oleh golongan senyawa alkohol. Golongan senyawa ini muncul akibat metabolit pada proses fermentasi [14]. Selain itu, senyawa alkohol yang beragam pada suhu 70°C diakibatkan sisa alkohol pada biji kakao pascasangrai. Semakin tinggi suhu sangrai semakin banyak senyawa alkohol yang akan menguap [2], sehingga dapat dipastikan bahwa pada suhu 70°C lebih banyak mengandung senyawa alkohol.

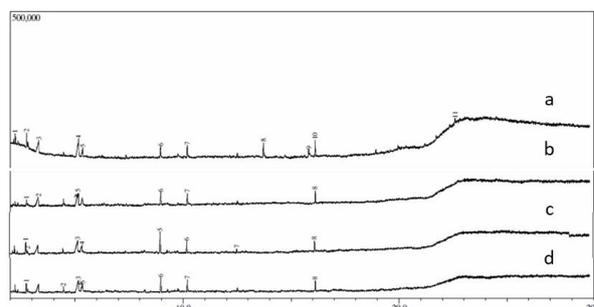
Temperatur sangrai pada suhu 80°C dan 90°C terdapat masing-masing delapan komponen senyawa volatil yang dikelompokkan dalam lima golongan senyawa. Pada suhu 140°C sebagai sampel kontrol terdiri dari delapan komponen senyawa yang dikelompokkan dalam empat golongan senyawa. Pada suhu 80°C, didominasi oleh golongan senyawa asam karboksilat. Golongan senyawa ini juga merupakan hasil proses fermentasi, bila dipanaskan memiliki sifat volatil. Selain itu, asam karboksilat berperan dalam memberikan karakteristik *off-odor* seperti *rancid*, *hammy* dan *butter* [14].

Sedangkan pada perlakuan sangrai suhu 90°C dan 140°C didominasi oleh golongan senyawa alkohol dengan karakteristik yang berbeda. Dengan demikian, perlakuan penambahan temperatur sangrai menghasilkan komponen senyawa volatil yang terdeteksi menjadi semakin beragam.

Setiap komponen senyawa yang terdeteksi memiliki karakter aroma sendiri, bila bergabung menciptakan aroma yang khas. Karakter aroma setiap komponen senyawa volatil dapat dilihat pada **Tabel 1**. Kromatogram hasil GC-MS dapat dilihat pada **Gambar 1**.

**Tabel 1.** Karakteristik komponen aroma pada kakao

No	Waktu Retensi	Komponen Volatil	Karakteristik Aroma	Ref.
1	2,222	2-Pentanol	Green, mild green	[15]
2	2,751	3-methyl-1-butanol	Cocoa, Malty	[15]
3	2,831	2-phenylethylacetate / phenetyl acetate	Honey, Floral	[16]
4	3,319	2-methylpropanoic acid	Floral	[17]
5	4,451	1,1-Diethoxyethane (diethyl acetal)	Green, woody pleasant odor, nutty	[18]
6	5,075	Sec-Butyl Methacrylate	-	-
7	5,095	Heptyl acetate	Floral, Fresh	[18]
8	5,158	3-metylbutanoic acid	Sweaty, Cheese	[17]
9	5,270	2-furanmethanol (Furfuryl alcohol)	Caramel, Faint Burning	[18]
10	5,351	2-methylbutanoic acid	Sweaty	[17]
11	8,952	Phenylacetaldehyde	Sweet, Honey-like	[3] [19]
12	10,193	2-phenylethanol	Honey, Floral	[16]
13	12,515	2-methyl-1-butanol	Fruity, Grape	[20]
14	13,716	Eugenol	Smoky	[3]
15	15,811	Methyl eugenol	Smoky	[3]
16	16,111	4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol	Toasted Cereal	[3]
17	22,591	2-(4-hydroxy-butyl)-cyclohexanol	-	-



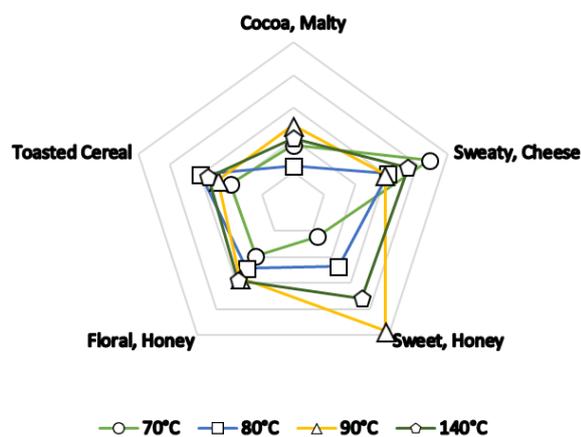
**Gambar 1.** Hasil Karakterisasi GC-MS Kakao Berbagai Suhu (a) 70° (b) 80° (c) 90° (d) 140°C

Berdasarkan pada karakteristik aroma komponen volatil kakao, terdapat lima komponen senyawa utama yang selalu muncul pada setiap perlakuan temperatur yaitu, 3-metil-1-butanol dengan karakteristik aroma *cocoa, malt*; asam 3-metilbutanoat dengan karakteristik aroma *sweaty-cheese*; phenylacetaldehyde dengan karakteristik aroma *sweet, honey-like*; phenetyl alcohol dengan karakteristik aroma *honey, floral* dan 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol dengan karakteristik aroma *toasted cereal*. Perbandingan jumlah konsentrasi senyawa volatil utama untuk masing – masing perlakuan suhu sangrai dapat dilihat pada **Tabel 2**.

**Tabel 2** Konsentrasi komponen senyawa volatil utama

Senyawa Volatil	Konsentrasi (%)			
	70°C	80°C	90°C	140°C
3-methyl-1-butanol	9,14	5,89	12,24	10,26
3-methylbutanoic acid	21,98	15,33	14,84	18,55
Phenylacetadehyde	6,18	11,82	24,17	17,87
Phenetyl alcohol	9,82	12,22	13,99	14,44
4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol	10,19	14,97	12,15	13,80

Berdasarkan pada Tabel 2, semua komponen senyawa volatil utama mengalami fluktuasi pada setiap perubahan temperatur sangrai. Pada senyawa volatil *phenylacetaldehyde* mengalami kenaikan konsentrasi setiap perubahan suhu dalam metode sangrai *vacuum drying oven*. Pada suhu sangrai 140°C sebagai kontrol mengalami penurunan konsentrasi *phenylacetaldehyde* yang signifikan, terlihat dari penurunan persentase 6,3%. Senyawa volatil *3-methyl-1-butanol* dan *4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol* mengalami fluktuasi yang tidak merata pada setiap suhu. Sebagai perbandingan dengan suhu 140°C, senyawa *3-methyl-1-butanol* memiliki puncak pada suhu 90°C dan senyawa *4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol* memiliki puncak pada suhu 80°C. Senyawa volatil *Phenetyl alcohol* memiliki peningkatan konsentrasi yang linear seiring dengan perubahan temperatur sangrai. Senyawa volatil *3-methylbutanoic acid*, memiliki tren penurunan konsentrasi setiap peningkatan temperatur sangrai. Pada suhu 90°C memiliki senyawa volatil *3-methylbutanoic acid* yang lebih rendah dibandingkan pada suhu 140°C. Kandungan asam karboksilat yang bervariasi sangat dimungkinkan akibat adanya intervensi tekanan udara vakum dan suhu yang rendah pada saat sangrai [2, 4]. Perbedaan konsentrasi masing-masing senyawa pada setiap suhu sangrai akan membentuk profil aroma yang berbeda-beda dan dapat dilihat pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Grafik pemetaan karakteristik aroma kakao

Berdasarkan pada pemetaan karakteristik aroma kakao, sangrai pada suhu 70°C memiliki karakter aroma yang lebih mengarah kepada *sweaty, cheese*. Temperatur sangrai pada suhu 80°C menghasilkan karakter aroma

yang lebih mengarah kepada *toasted cereal*. Temperatur sangrai pada suhu 90°C menghasilkan karakter aroma *cocoa-malty* dan *sweet-honey*. Temperatur sangrai pada suhu 140°C sebagai sampel kontrol memiliki karakter aroma *floral-honey*.

Suhu sangrai 90°C memiliki karakter aroma coklat yang lebih baik ketimbang kakao yang disangrai pada suhu 140°C. Pada suhu 70°C memiliki karakteristik aroma yang kurang kuat dan masih didominasi oleh komponen senyawa yang tergolong sebagai *off-odor*. Setiap perubahan temperatur sangrai akan berdampak pada perubahan pemetaan aroma kakao. Semakin tinggi suhu sangrai maka akan berdampak pada perubahan komponen aroma serta ditandai dengan pembentukan komponen senyawa volatil *off-odor*.

Setiap perlakuan temperatur sangrai pada kakao memiliki komponen senyawa tersendiri yang muncul. Pada suhu 70°C, senyawa alkohol merupakan senyawa yang mendominasi, walau demikian, senyawa seperti karbonil, asam karboksilat dan fenol juga muncul. Keseluruhan senyawa alkohol, karbonil, asam karboksilat, dan fenol dapat mendominasi karena suhu sangrai yang rendah (< 100°C) [2], sehingga komponen senyawa yang tidak memerlukan suhu tinggi akan muncul. Senyawa aldehyd dan fenol yang muncul pada suhu 70°C merupakan bukti bahwa reaksi maillard tetap berlangsung walaupun menggunakan suhu rendah. Senyawa aldehyd merupakan hasil degradasi *strecker* asam amino selama proses sangrai konvensional [14]. Senyawa fenol dapat terbentuk tidak hanya melalui proses sangrai tetapi juga melalui proses pengeringan alami biji kakao [2].

Temperatur sangrai pada suhu 80°C, senyawa yang mendominasi adalah senyawa asam karboksilat tetapi terdapat senyawa lain seperti, alkohol, aldehyd, fenol, dan ester. Pada suhu 80°C memiliki karakteristik senyawa yang hampir sama dengan suhu sangrai pada 70°C, terdapat reaksi maillard terutama pada pembentukan aldehyd, fenol dan juga senyawa ester. Golongan senyawa ester dapat terbentuk akibat proses fermentasi [5], namun juga dapat terjadi pada proses sangrai dengan suhu yang tinggi dalam jangka waktu yang singkat [2]. Ester tidak hanya terbentuk pada suhu yang tinggi saja, namun dapat terjadi pada suhu rendah walaupun memerlukan waktu yang cukup panjang [2].

Temperatur sangrai pada suhu 90°C dan 140°C, senyawa yang mendominasi adalah senyawa golongan alkohol. Pada suhu 90°C terdapat senyawa lain seperti asam karboksilat, fenol, ester, dan karbonil. Pada suhu 90°C, reaksi maillard menunjukkan hasil yang optimum, terlihat pada pembentukan komponen senyawa aroma utama sekaligus prekursor yaitu, karbonil. Senyawa karbonil merujuk kepada senyawa aldehyd yang merupakan kunci pengembangan aroma [14]. Senyawa *phenylacetaldehyde* yang merupakan jenis aldehyd memiliki kuantitas yang tinggi dibanding sangrai pada

suhu lain. Sangrai *vacuum* memiliki intensitas aroma yang lebih rendah ketimbang sangrai menggunakan sangrai konvensional [4]. Penurunan intensitas aroma disebabkan selain karena waktu sangrai yang lama akibat perbedaan efek termal [4], dan juga disebabkan karena tekanan sangrai yang rendah berakibat pada meningkatnya kecepatan penguapan air sehingga berdampak pada penguapan senyawa volatil. Kendati demikian, komponen senyawa volatil justru tidak hanya terbentuk sewaktu sangrai tetapi komponen senyawa volatil final terbentuk pada proses penghalusan (*conching*) [5].

Temperatur sangrai pada suhu 140°C terdapat golongan senyawa asam karboksilat, fenol, karbonil dan golongan alkohol sebagai golongan senyawa yang mendominasi. Karakteristik senyawa pada suhu 140°C yang hampir sama dengan sangrai pada suhu 90°C, senyawa alkohol yang dihasilkan hampir sama. Pada suhu 140°C terdapat senyawa volatil khas yang dihasilkan pada suhu sangrai yang tinggi, yaitu furfuryl alkohol serta 1,1-dietoksietana yang merupakan senyawa hasil proses penyusunan kembali gula setelah reaksi amadori di reaksi *maillard* [8]. Senyawa furfuryl alkohol serta 1,1-dietoksietana merupakan hasil reaksi *maillard* lanjutan sebelum menjadi pigmen melanoidin. Pada suhu 140°C sudah terdapat senyawa volatil yang merupakan *off-odor*, yaitu furfuryl alkohol dan 1,1-dietoksietana [14].

#### 4. Kesimpulan

Pembentukan aroma kakao selama proses sangrai vakum dan konvensional memiliki karakteristik dan kecenderungan aroma masing-masing. Proses sangrai menggunakan *vacuum drying oven* menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu yang digunakan, semakin beragam senyawa yang terbentuk. Terdapat penurunan kuantitas beberapa komponen senyawa aroma yang tergolong ke dalam *off-odor* setiap kenaikan suhunya. Penurunan tekanan udara (vakum) pada proses sangrai juga berpengaruh terhadap pembentukan aroma, yang terlihat pada perbandingan pembentukan aroma antara suhu 90°C (*vacuum drying oven*) dan 140°C (oven konvensional) yang memiliki karakteristik hampir sama, walaupun waktu yang diperlukan untuk mencapai derajat sangrai yang sama dengan konvensional lebih lama. Penggunaan *vacuum drying oven* memiliki kelebihan, yaitu penggunaan temperatur sangrai yang lebih rendah dengan tekanan rendah. Kekurangan metode *vacuum drying oven*, yaitu waktu proses sangrai yang lebih lama daripada sangrai konvensional akibat penggunaan suhu yang lebih rendah.

#### 5. Daftar Pustaka

- [1] Stephen T. Beckett, *The Science of Chocolate*, RSC Publishing, 2008.
- [2] S. Jinap, W. I. Wan Rosli, A. R. Russly, L. M. Nordin, Effect of roasting time and temperature on volatile component profiles during nib roasting of cocoa beans (*Theobroma cacao*), *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 77, 4, (1999) 441-448 [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199808\)77:4<441::AID-JSFA46>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199808)77:4<441::AID-JSFA46>3.0.CO;2-#)
- [3] Felix Frauendorfer, Peter Schieberle, Changes in Key Aroma Compounds of Criollo Cocoa Beans During Roasting, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 21, (2008) 10244-10251 <http://dx.doi.org/10.1021/jf802098f>
- [4] Monica Anese, Maria Cristina Nicoli, Giancarlo Verardo, Marina Munari, Giorgio Mirolo, Renzo Bortolomeazzi, Effect of vacuum roasting on acrylamide formation and reduction in coffee beans, *Food Chemistry*, 145, (2014) 168-172 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.047>
- [5] Emmanuel Ohene Afoakwa, Alistair Paterson, Mark Fowler, Angela Ryan, Flavor Formation and Character in Cocoa and Chocolate: A Critical Review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48, 9, (2008) 840-857 <http://dx.doi.org/10.1080/10408390701719272>
- [6] Donald S. Mottram, J. Stephen Elmore, Control of the Maillard Reaction during the Cooking of Food, in: *Controlling Maillard Pathways To Generate Flavors*, American Chemical Society, 2010, pp. 143-155.
- [7] Jennifer M. Ames, Applications of the Maillard reaction in the food industry, *Food Chemistry*, 62, 4, (1998) 431-439 [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00078-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00078-8)
- [8] M. A. J. S. van Boekel, Predictive Modeling of Flavor Compound Formation in the Maillard Reaction: A SWOT Analysis, in: *Controlling Maillard Pathways To Generate Flavors*, American Chemical Society, 2010, pp. 1-11.
- [9] Laure M. Benzing-Purdie, John A. Ripmeester, Christopher I. Ratcliffe, Effects of temperature on Maillard reaction products, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33, 1, (1985) 31-33 [10.1021/jf00061a009](https://doi.org/10.1021/jf00061a009)
- [10] Arun S. Mujumdar, *Handbook of Industrial Drying*, Fourth Edition, CRC Press, 2014.
- [11] Yong Chen, Chi-Tang Ho, Flavor Analysis in Food, in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2006.
- [12] S. S. Mahajan, L. Goddik, M. C. Qian, Aroma Compounds in Sweet Whey Powder, *Journal of Dairy Science*, 87, 12, (2004) 4057-4063 [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(04\)73547-X](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(04)73547-X)
- [13] E. Magi, L. Bono, M. Di Carro, Characterization of cocoa liquors by GC-MS and LC-MS/MS: focus on alkylpyrazines and flavanols, *Journal of Mass Spectrometry*, 47, 9, (2012) 1191-1197 <http://dx.doi.org/10.1002/jms.3034>
- [14] Ana Clara Aprotosoai, Simon Vlad Luca, Anca Miron, Flavor Chemistry of Cocoa and Cocoa Products—An Overview, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15, 1, (2016) 73-91 <http://dx.doi.org/10.1111/1541-4337.12180>
- [15] J. Rodriguez-Campos, H. B. Escalona-Buendía, I. Orozco-Avila, E. Lugo-Cervantes, M. E. Jaramillo-

- Flores, Dynamics of volatile and non-volatile compounds in cocoa (*Theobroma cacao* L.) during fermentation and drying processes using principal components analysis, *Food Research International*, 44, 1, (2011) 250-258  
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.028>
- [16] J. Rodriguez-Campos, H. B. Escalona-Buendía, S. M. Contreras-Ramos, I. Orozco-Avila, E. Jaramillo-Flores, E. Lugo-Cervantes, Effect of fermentation time and drying temperature on volatile compounds in cocoa, *Food Chemistry*, 132, 1, (2012) 277-288  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.078>
- [17] Ulrich Krings, Kateryna Zelena, Shimin Wu, Ralf G. Berger, Thin-layer high-vacuum distillation to isolate volatile flavour compounds of cocoa powder, *European Food Research and Technology*, 223, 5, (2006) 675  
[10.1007/s00217-006-0252-x](https://doi.org/10.1007/s00217-006-0252-x)
- [18] George A. Burdock, Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, Sixth Edition, CRC Press, 2016.
- [19] Petra Schnermann, Peter Schieberle, Evaluation of Key Odorants in Milk Chocolate and Cocoa Mass by Aroma Extract Dilution Analyses, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3, (1997) 867-872  
<http://dx.doi.org/10.1021/jf960670h>
- [20] Cíntia Lacerda Ramos, Disney Ribeiro Dias, Maria Gabriela da Cruz Pedrozo Miguel, Rosane Freitas Schwan, Impact of different cocoa hybrids (*Theobroma cacao* L.) and *S. cerevisiae* UFLA CA11 inoculation on microbial communities and volatile compounds of cocoa fermentation, *Food Research International*, 64, (2014) 908-918  
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.08.033>