

ISBN: 978-979-8510-59-5

KATALOG

JURNAL MAHASISWA PASCASARJANA UNIVERSITAS LAMPUNG

VOLUME 2 NOMOR 1 TAHUN 2022



BUKU 5
FMIPA



PASCASARJANA
UNIVERSITAS LAMPUNG
MEI 2022

TIM PENELAAH

PENANGGUNG JAWAB

Prof. Dr. Ahmad Saudi Samosir, ST., MT

PELAKSANA HARIAN

Dr. Maulana Mukhlis, S.Sos, M.IP

TIM PENELAAH

Prof. Rudy Situmeang, M.Sc

Prof. Drs. Simon Sembiring, Ph. D

Hari Kaskoyo, S.Hut., M.P., Ph.D

Hasan Azhari Nawi, S.Kom

Hernadi Susanto, S.H

Ahyani, S.I.Kom

Haidawati, S.T.P., MSi.

Hardian Sanjaya, S.Pd.

Desain Cover dan Tata Letak

Tim Aura Publishing

ISBN

978-979-8510-59-5

Penerbit

Pascasarjana Universitas Lampung

Alamat Redaksi

PASCASARJANA

UNIVERSITAS LAMPUNG

Jalan Prof. Dr. Soemantri Brojonegoro, No. 1 Gedong Meneng

Bandar Lampung, 35145

Telp (0721) 783682

e-mail: pasca@kpa.unila.ac.id

SAMBUTAN DIREKTUR PASCASARJANA

Assalamu'alaikum Warahmatullahi Wabaraakatu



Segala puji dan syukur kita panjatkan kehadirat Allah SWT, Tuhan Yang Maha Kuasa atas keberhasilan Pascasarjana Universitas Lampung menerbitkan "Katalog Jurnal Mahasiswa Pascasarjana Universitas Lampung Volume 2 Nomor 1 Tahun 2022" ini. Melalui penerbitan katalog ini, diharapkan dapat menjadi informasi dan membuka jalan interaksi yang lebih intens antara Pascasarjana Universitas Lampung dengan stakeholders di luar kampus. Katalog Jurnal Mahasiswa Pascasarjana ini dimaksudkan sebagai upaya penyebarluasan hasil penelitian mahasiswa Magister (S2) sehingga pemanfaatan hasil-hasil penelitian tersebut dapat dioptimalkan dalam meningkatkan kontribusi Universitas Lampung terhadap pembangunan daerah, bangsa, negara, serta bagi kemanusiaan, dan peradaban.

Saat ini, Pascasarjana sedang bertransformasi baik pada aspek kelembagaan, penjaminan mutu maupun aspek tridarma perguruan tinggi sebagai core business utamanya. Pada aspek kelembagaan, Pascasarjana sedang berupaya untuk meningkatkan status menjadi sekolah yang secara teknis berimplikasi terhadap skenario pembukaan program studi baru baik pada jenjang magister maupun jenjang doktor. Pada aspek penjaminan mutu, Pascasarjana sedang mendesain sistem penjaminan mutu internal yang lebih relevan dan aplikatif sehingga target peningkatan jumlah program studi magister dan doktor yang terakreditasi unggul dapat dicapai. Adapun pada aspek tri darma, sistem pembelajaran yang relevan dengan dunia kerja terus dikembangkan termasuk di dalamnya penelitian, pengabdian, dan publikasi ilmiah dosen maupun mahasiswa.

Atas nama pimpinan Pascasarjana Universitas Lampung, saya menyampaikan ucapan terima kasih kepada Tim Penelaah, para mahasiswa Pascasarjana di lingkungan Universitas Lampung, dan seluruh pihak yang telah berkontribusi dan bekerja keras sehingga Katalog Jurnal Mahasiswa Pascasarjana Universitas Lampung Volume 2 Nomor 1 Tahun 2022 ini dapat diterbitkan. Semoga Allah SWT; Tuhan Yang Maha kuasa senantiasa memberikan kemudahan dan petunjuk-Nya untuk kita semua.

Wassalamu'alaikum warahmatullahi wabarakatu

Bandar Lampung, 16 Mei 2022
Direktur.

Prof. Dr. Ahmad Saudi Samosir, ST, MT
NIP. 197104151998031005

DAFTAR ISI

ISOLATION AND IDENTIFICATION OF ENDOPHYTIC FUNGI ASSOCIATED WITH INDONESIAN SESBANIA GRANDIFLORA PLANT

A Nurhidayat, N Noviany, A Setiawan 1

STUDY OF MAKING POLYESTER RESIN MATRIX COMPOSITES USING BASALT SCORIA POWDER FILLERS TO TENSILE STRENGTH AND COMPRESSIVE STRENGTH

David Candra Birawidha, Kusno Isnugroho, Yusup Hendronursito,
Muhammad Amin, Muhammad Al Muttaqi 8

A NEW DIGITAL IMAGE STEGANOGRAPHY BASED ON CENTER EMBEDDED PIXEL POSITIONING

Sofia 20

CONVERSION OF THE SURFACE CHARGE OF NANNOCHLOROPSIS SP. WITH CATIONS AND THE ADSORPTION TEST FOR METHYLENE BLUE AND METHYL ORANGE IN DYES SOLUTION

Desria Monica, Buhani), Mita Rilyanti, Suharso, Nurul Miftahza 36

KARAKTERISTIK STRUKTUR DAN TERMAL KOMPOSIT ASPAL KARBOSIL SILIKA SEKAM PADI

Devi Yulianti, Simon Sembiring, Junaidi 44

PENGARUH TEGANGAN PADA PEMBENTUKAN SERAT NANO SILIKA DENGAN METODE ELECTROSPINNING

Erika Sempana Ginting, Posman Manurung, Yanti Yuliyanti 51

ANALISIS MIKROPLASTIK PADA AIR DAN SEDIMENT DI PANTAI TELUK LAMPUNG DENGAN METODE FT-IR (FOURIER TRANSFORM INFRARED)

Eva Octarianita, Endang Linirin Widiasuti, Tugiyono 63

TRANSESTERIFICATION OF COCONUT OIL (COCOS NUCIFERA L.) INTO BIODIESEL USING ZEOLITE-A CATALYST BASED ON RICE HUSK SILICA AND ALUMINUM FOIL

Herliana, Ilim, W Simanjuntak, K D Pandiangan 69

RETERITORIALISASI KELOMPOK PENGEMAR BUDAYA POPULER KOREA: REPRODUKSI IDENTITAS TERHADAP KOREAN WAVE

Ismadiah Wulandari1, Tina Kartika 76

PENANDA MOLEKULER MIKROBA PROBIOTIK Khrisna Lazuardi B, Sumardi, ¹ Endang Nurcahyani, Sri Wahyuningsih, Bambang Irawan	89
KARAKTERISTIK FUNGSIONALITAS DAN MIKROSTRUKTUR KOMPOSIT ASPAL-SILIKA-KARBOSIL Lady Permatasari, Simon Sembiring, Posman Manurung	101
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LACR_{0.99}FE_{0.01}O₃ NANOMATERIAL M Erianti, R Situmeang, S Sembiring	109
PENGARUH PERLAKUAN TERMAL TERHADAP KARAKTERISTIK ASPAL KOMPOSIT BERBASIS SILIKA SEKAM PADI NitaSusanti, Juniatyi Br Simbolon, SimonSembiring, PosmanManurung	118
MODIFICATION OF ACTIVATED CARBON FROM RUBBER FRUIT SHELLS WITH MAGNETITE COATING AND ADSORPTION OF BRILLIANT BLUE IN AQUEOUS SOLUTION Pina Budiarti Pratiwi, Buhani, Suharso , Laili Puji Lestari	125
IDENTIFIKASI ISOLAT STREPTOMYCES HYGROSCOPICUS INACC A497 SEBAGAI ANTI MALARIA : UJI PENDAHULU Rosa Salsabila Reza, Endah Setyaningrum, Nismah Nukmal, Achmad Arifiyanto	133
PENENTUAN GEN SUPRESOR (P53) PADA PEMBERIAN TAURIN DAN EKSTRAK ETANOL <i>Padina</i> sp. SERTA <i>Sargassum</i> sp. TERHADAP SEL HeLa SECARA IN-VITRO Endang Linirin Widiastuti, Indah Yusni, Sabti Martini, Nuning Nurcahyani	141
PYROLITIC CONVERSION OF PALM OIL INTO LIQUID FUEL USING PROTONATED ZEOLITE-X PREPARED FROM RICE HUSK SILICA AND ALUMINUM FOIL AS CATALYST T D Febriyanti, W Simanjuntak, K D Pandiangan	151

ISOLATION AND IDENTIFICATION OF ENDOPHYTIC FUNGI ASSOCIATED WITH INDONESIAN SESBANIA GRANDIFLORA PLANT

A Nurhidayat¹, N Noviany^{2*}, A Setiawan²

¹ Postgraduate Student, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Lampung, Jl. Sumantri Brojonegoro no 1, Bandar Lampung, Indonesia

² Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Lampung, Jl. Sumantri Brojonegoro no 1, Bandar Lampung, Indonesia

email: noviany@fmipa.unila.ac.id^{2*} (corresponding author), chemhidayat01@gmail.com², asetiawan0922@gmail.com²

ABSTRACT

In the present study, endophytic fungi associated with Indonesian *Sesbania grandiflora* plant were isolated and identified for the first time. The objective of this study was to report new data regarding the endophytic fungi found in *S. grandiflora* as one of Indonesian medicinal plant. Six isolates of endophytic fungi were isolated from the leaves, bark, seed, flower, and root of *S. grandiflora* collected from Labuhan Ratu, Kedaton, Bandar Lampung, Indonesia. Based on the prediction of their morphological characteristics visually, four isolates from all parts of plant were identified as *Fusarium* sp, while two isolates obtained from the bark and the seed were identified as *Hormiscium* sp and *Penicillium* sp, respectively. In addition, TLC profile result of secondary metabolites extract of endophytic fungi indicated that more than one major compound was observed. Furthermore, the antibacterial screening of isolated endophytic fungi did not show inhibition growth against resistant *E. coli*. However, the phytopharmacological study on the isolated fungi associated with *S. grandiflora* as well as their biological properties are still in progress. The results of this study revealed that *S. grandiflora* plant is reliable source of endophytic fungi for the future investigation.

Keyword: Endophytic Fungi, *Hormiscium* sp., *Fusarium* sp., *Penicillium* sp., *Sesbania grandiflora*.

1. Introduction

S. grandiflora, one of the medicinal plants belonging to the Fabaceae family that can be found in the tropical dry and moist forest areas such as Indonesia, Malaysia, India, Myanmar and Philippines. All parts of *S. grandiflora* are used as a traditional herbal remedy since the ancient times to cure various disorders including cough, fever, rheumatic swellings, smallpox, worms, biliousness, gout, itchiness, leprosy, anaemia, and gastric, as well as some diseases caused by bacterial infection[1- 4]. The pharmacological study on the various extracts of *S. grandiflora* have been done by many researchers. Panda et al [5] has been reported that *S. grandiflora* leaves exhibited an antioxidant activity. A subsequent research by Ramesh et al [6] have evaluated the restorative effects of *S.*

Grandiflora on oxidative damage induced by cigarette smoke exposure in the brain of rats. The results showed that *S. grandiflora* restores the brain from cigarette smoke induced oxidative damage.

Our investigation on the phvtochemical study of the Indonesian *S. arandiflora* plant has been started since more than one decade. In the our previous research. we successfully separated some isolated compounds including flavonoids. terpenoid. and phenolic from *S. arandiflora* roots. Most of the constituents isolated demonstrated moderate antituberculosis property [7,8]. Recently, we have reported a number of 2-arylbenzofuran-3-carbaldehydes obtained from the stem bark of *S. grandiflora*. All the isolated compounds displayed moderate cytotoxicity against HeLa, HepG2, and MCF-7 cancer cell lines. None of the compounds showed antibacterial activity against several bacterial strains. However, two compounds exhibited moderate activity against *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv [9,10]. Additionally, we have published several new derivatives of major isolated compound from *S. grandiflora* stem bark. We found that among them, a synthetic diester showed moderate antibacterial activity against the plant pathogen *Rhodococcus fascians* with a MIC of 0.1 mg/mL [11].

Based on the above results, both isolated and synthetics compounds revealed moderate activity against certain cancer cell lines and did not show growth inhibitory activity against most bacteria. Due to their limited biological activities, therefore we attempted to refocus our research on the phytochemical study of endophytics associated with *S. grandiflora*, including the isolation and screening of biological properties. We report herein the extraction and isolation of endophytic fungi associated with different parts of *S. arandiflora* (the leaves, bark, seed, flower and root) along with their antibacterial activity against resistant *Escherchia coli*.

2. Experimental

2.1. General experimental procedures

All chemicals and solvents used for the extraction and isolation of the isolated compound were reagent grade. TLC has been conducted on silica gel 60 GF₂₅₄ plates (Merck; 0.25 mm), potato, agar, dextrose, 70% alcohol, distilled water, ethyl acetate (EtOAc), *n*-hexane, methylene blue, ciprofloxacin antibiotic, tissue, cotton, filter paper, aluminum foil, and plastic wrap.

2.2 Materials

The healthy and fresh of all parts of *S. grandiflora* were collected in 18th February 2008 in Labuhan Ratu, Bandar Lampung, Indonesia. The specimen of plant was authenticated at the Herbarium Bogoriense. LIPI Bogor, Indonesia. Resistant *Escherchia coli* strain was obtained from the Abdul Muluk Hospital, Lampung.

2.3 Extraction and isolation

Freshly different parts of samples (leaves, stem bark, and root) were subjected to surface sterilization following procedures as described by [12] with minor modification. The samples were cleaned by rinsing under running tap water followed by washing with 70% ethanol for 3 min and then finally rinsed in sterile distilled water. After sterilization, each part of plant materials was further cut (aseptically) in to 1 cm × 1 cm length then placed onto the agar medium in petri dishes. All dishes were sealed with parafilm and incubated for 3–7 days at room temperature. During the incubation period, observations are conducted to ascertain the rate of growth of endophytic fungi. The isolation of endophytic fungi from these dishes was carried out by transferring of hyphal tips to fresh potato dextrose agar (PDA) plates to yield pure cultures for identification.

2.4 Identification of endophytic fungi

All isolated endophytic fungi obtained were identified based on their cultural characteristics and morphological, including growth pattern, hyphae, colour of colony and medium, surface texture, margin character, aerial mycelium, mechanism of spore production and characteristics of the spore [13]. The characteristics and morphological data observed from isolated endophytic fungi were then compared with the identified endophytic fungi from the same genus of Fabaceae that reported by previous researchers [14,15].

Journal of Physics: Conference Series **1751** (2021) 012093 doi:10.1088/1742-6596/1751/1/012093

2.5 Fermentation of endophytic fungi

The isolated endophytic fungi was fermented to produce large-scale fungi on the solid medium using procedures described by McNeil et al and Gasong et al [16,17] with modification. Briefly, one ose of isolated endophytic fungi was inoculated into 100 mL of potato dextrose broth (PDB) and potato dextrose yeast (PDY) and then the media was incubated for 7-14 day at room temperature. After incubation, mycelia and fermentation broth were separated by filtration. The fermentation broth was then extracted by using liquid-liquid partition method with ethyl acetate solvent (v/v:1/1) followed by reducing the volume of ethyl acetate with rotary evaporator under reduce pressure. The concentrated extract obtained was monitored by thin layer chromatography (TLC) technique with the appropriate eluent. After elution, the spots obtained on the TLC plate were observed under UV light at a wavelength of 254 nm and 366 nm, then the TLC plate was sprayed using cerium sulfate as staining reagent.

2.6 Antibacterial screening of endophytic fungi

The profile of secondary metabolites obtained from endophytic fungi was screened using the immersion bioautographic method that is similar to the one used in agar diffusion methods [18]. Initially, the TLC plate is first immersed in or cover with agar medium, which after solidification is seeded with the tested microorganisms (resistant *E.coli*) and then incubated. After 24 h, the inhibition zones of growth was observed.

3. Results and discussion

The ability of the plants to produce secondary metabolites with a variety of biological activities is related with the role of endophytes within living tissues of the host plants. The endophytes associated with medicinal plants are known to acquire the potential bioactive compounds. Preliminary study on the endophytic fungi associated with different parts of Indonesian *S. grandiflora* will be discussed in this paper.

After extraction and isolation processes, six endophytic fungi were successfully obtained from different parts *S. grandiflora* (leaves, stem bark, and root). The diversity of endophytic fungi in a host plant is highly influenced by a number of factors, including growth condition, pH at which plants grow, as well as the host type [19]. The identification of isolated endophytic fungi was determined by comparing visually the morphological characteristic of the fungi with the previously reported. Figure 1 displayed the morphological character of the isolated fungi of different parts *S. grandiflora*.



Figure 1. Morphological characteristics of the isolated fungi of different parts *S. grandiflora*

According to Bernet [13], the isolated endophytic fungi from the leaves, stem bark, and root of

S. grandiflora were early identified as *Fusarium* sp., *Hormiscium* sp., *Penicillium* sp as tabulated in Table 1. From the leaves, stem bark, seed, and flower tissues of *S. grandiflora*, producing the same fungi that is identified as *Fusarium* sp. The existence of *Fusarium* sp in most of the tissues of plant due to its role to control soil-borne pathogens [20]. *Fusarium* species can help prevent crop diseases and large yield losses. The bioprospecting endophytic fungi from *Fusarium* genus as sources of bioactive metabolites was reviewed by Toghueo [21]. It was reported that these endophytic microbes may provide protection and survival strategies in their host plants with production of chemically diverse and structurally unprecedented secondary metabolites including antimicrobial, anticancer, antiviral, antioxidants, antiparasitics, immunosup pressants, immunomodulatory, antithrombotic, and biocontrol ability against plants pathogens and nematode [21].

Hormiscium sp., *Penicillium* sp were isolated from the stem bark and seed, respectively. *Penicillium* genus are important in human life and they commonly appear as soil, storage, indoor and airborne fungi or as food contaminants. This genus was reported to be able to produce a number of secondary metabolites that possessed interesting biological activities such as antioxidant, antibacterial, antifungal, antiviral, antibacterial, antitumor, antifungal, immune-suppressants, and cholesterol- lowering properties [22-28].

Among three endophytic fungi obtained from *S. grandiflora*, one isolated fungi has been fermented to produce its secondary metabolites. The secondary metabolites produced were assessed by TLC technique using *n*-hexane: ethyl acetate (7:3) as eluent (Figure 2), following assayed their antibacterial activity against resistant *E. coli* (Figure 3). The results of TLC profile indicated that at least one major compound was performed, while the antibacterial result showed that no inhibition growth was observed from the extracts tested. However, the phytochemical investigation on the endophytic fungi associated with *S. grandiflora* is still in progress for further recognizing the profile of bioactive compounds obtained as an important and novel naturally resources that may lead the potential applications in the agricultural, medical, and food industries.

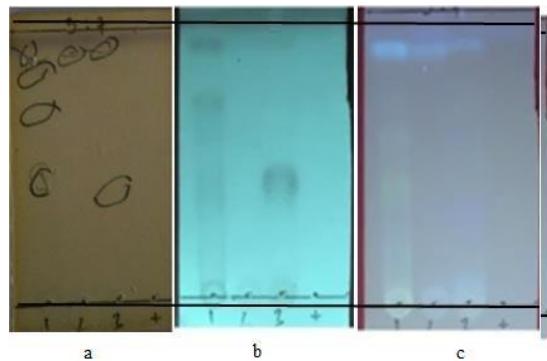


Figure 2. The chromatogram of TLC profile of endophytic fungi obtained from *S. grandiflora*; (a) sprayed with cerium sulfate; (b) UV observation at a wavelength of 254 nm (c) UV observation at a wavelength of 365 nm

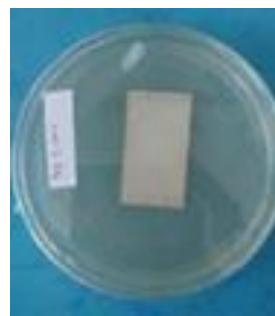


Figure 3. Bioautographic assay result of endophytic fungi obtained from *S. grandiflora*

4. Conclusions

Six endophytic fungi associated with different parts of *S. grandiflora* have been isolated in this research. Among them, three endophytic fungi were identified as different genus based on the morphological characteristic. One out of three isolated did not show inhibition against resistant *E.coli* strain. However, further phytochemical study on the endophytic fungi of *S. grandiflora* is still in progress to better understanding the role of the living microorganism associated with *S. grandiflora*.

Acknowledgments

The author would like to thank the Ministry of Research, Technology, and the Higher Education Republic of Indonesia, for providing funds through Penelitian Tesis Magister (PTM) Grant (No. 044/SP2H/LT/DRPM/2020). We acknowledge the support of LTSIT University of Lampung for the facilities provided.

References

- [1] Wagh V D, Wagh K V, Tandale, Y N, and Salve S A 2009 Phytochemical, pharmacological and phytopharmaceutics aspects of *Sesbania grandiflora* (Hadga): A review. *J. Pharm. Res.*, **5** pp 889-892
- [2] Padmalochana K, and Rajan M S D 2014 Antimicrobial activity of Aqueous, Ethanol and Acetone extracts of *Sesbania grandiflora* leaves and its phytochemical characterization. *IJPSR*. **5** pp 957-962
- [3] Bhoumik D, Berhe A H , and Mallik A 2016. Evaluation of gastric anti-ulcer potency of ethanolic extract of *Sesbania grandiflora* Linn leaves in experimental animals. *Am. J. Phytomedicine Clin. Ther.* **6** pp 174-182
- [4] Kumar A S, Venkateshwaran K, Vanitha S, Ganesh M, Vasudevan M, and Sivakumar

- T 2008 Synergism between methanolic extract of *Sesbania grandiflora* (Fabaceae) flowers and oxytetracycline. *Pharmacologyonline* **3** pp 6-11
- [5] Panda C, Mishra U S, Mahapatra S, and Panigrahi G 2013 Free radical scavenging activity and phenolic content estimation of *Glinus oppositifolius* and *Sesbania grandiflora*. *Int. J. Pharm.* **4** pp 722-727
- [6] Ramesh T, Sureka C, Bhuvana S, and Begum V H 2015 Brain oxidative damage restored by *Sesbania grandiflora* in cigarette smoke-exposed rats. *Metab. Brain. Dis.* pp 959-968
- [7] Hasan N, Osman H, Mohamad S, Keng Chong W, Awang K, and Zahariluddin A S M 2012 The Chemical components of *Sesbania grandiflora* roots and their antituberculosis activity. *Pharmaceuticals.* **5** pp 882-889
- [8] Noviany, Osman H, Keng Chong W, Awang K, and Manshoor N 2012 Isolation and characterization of 1,1'-binaphthalene-2,2'-diol, a new biaryl natural product from *Sesbania grandiflora* root. *J. Bsc. Appl. Sci.* **8** pp 253-256
- [9] Noviany N, Nurhidayat A, Hadi S, Suhartati T, Aziz M, Purwitasari N, Subasman I 2018 Sesbagrandiflorain A and B: isolation of two new 2-arylbenzofurans from the stem bark of *Sesbania grandiflora*. *Nat. Prod. Res.* **32** pp. 2558-2564
- [10] Noviany N, Samadi A, Yuliyan N, Hadi S, Aziz M, Purwitasari N, Mohamad S, Ismail N N, Gable K P, Mahmud T 2020 Structure characterization and biological activity of 2-arylbenzofurans from an Indonesian plant, *Sesbania grandiflora* (L.) Pers. *Phytochem. Lett.* **35** pp 211-215
- [11] Noviany N, Samadi A, Carpenter E L, Abugrain M E, Hadi S, Purwitasari N, Indra G, Indra A, Mahmud T 2020 Structural revision of sesbagrandiflorains A and B, and synthesis and biological evaluation of 6-methoxy-2-arylbenzofuran derivatives. *J. Nat. Med.* DOI 10.1007/s11418-020-01445-2
- [12] Stone J K, Polishook J D, and White Jr J F 2004 Endophytic Fungi. In: Mueller G M, Bills GF, Foster M S (eds.) *Biodiversity of fungi: inventory and monitoring methods*. Elsevier Academic Press.
- [13] Bernet H and Hunter B B 1972. Illustrated GeneraOf Imperfect Fungi (Thrid Eddition). Minneapolis, Minnesota : Burgess Publisihng Compony
- [14] Fitriarni D, and Kasiamdari R S 2018 Isolation and Identification of Endophytic Fungi from Leave and Stem of *Calopogonium mucunoides*. *J. Trop. Biodiv. Biotech.* **3** pp 30-36
- [15] Selim K A, El-Beih A A, Rahman A T M, and Diwany E A 2012 Biology of endophytic fungi. *Curr. Res. Environ. Appl. Mycol.* **2** pp 1-82.
- [16] McNeil B and Harvey L M 2008 Practical Fermentation Technology. John Wiley & Son Ltd., England. pp 42
- [17] Gasong B T, Tjandrawinata R R 2016 Production of secondary metabolite E2.2 from *Phaleria macrocarpa* endophytic fungus. *Asian Pac J Trop Biomed.* **6** pp 881-885
- [18] Choma I M, Grzelak E M 2011 Bioautography detection in thin-layer chromatography. *Journal of Chromatography A.* pp 2684-2691
- [19] Vipin K, Arun K G, and Rajesh G 2011 Pharmacognostical Investigation on *Sesbania grandiflora* (L.) Pers. *Int. J. Pharm Sci. Res.* **2** pp 1069-1072
- [20] Saremi H and Saremi H 2013 Isolation of the most common *Fusarium* species and the effect of soil solarisation on main pathogenic species in different climatic zones of Iran. *Eur J Plant Pathol.* **3** pp 137
- [21] Toghueo R M K 2020 Bioprospecting endophytic fungi from *Fusarium* genus as

- sources of bioactive metabolites. *Mycology*. **11** pp 1–21
- [22] Nunes F M, Conceição M, de Oliveira F, Arriaga A M C, Lemos T L G, Andrade-Neto M, de Mattos M C, Mafezoli J, Viana F M P, Ferreira V M, Filho E R, Ferreira A G 2008 A new eremophilane-type sesquiterpene from the phytopatogen fungus *Lasiodiplodia theobromae* (Sphaeropsidaceae). *J. Braz. Chem. Soc.* **19**
- [23] Challinor V L and Bode H B 2015 Bioactive natural products from novel microbial sources *Ann. NY. Acad. Sci.* pp 82–97
- [24] Gutierrez R M, Gonzalez A M, Ramirez A M 2012 Compounds derived from endophytes: a review of phytochemistry and pharmacology. *Curr. Med. Chem.* **19** pp 2992–3030
- [25] Koul M, Meena S, Kumar A, Sharma P R, Singamaneni V, Hassan S R, Hamid A, Chaubey A, Prabhakar A, Gupta P, and Singh S 2016 Secondary metabolites from endophytic fungus *Penicillium pinophilum* induce ROS-mediated apoptosis through mitochondrial pathway in pancreatic cancer cells. *Planta Med.* **82** pp 344–355
- [26] Rancic A, Sokovic M, Karioti A, Vukojevic J, and Skaltsa H 2006 Isolation and structural elucidation of two secondary metabolites from the filamentous fungus *Penicillium ochrochloron* with antimicrobial activity. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **22** pp 80–84
- [27] Lucas E M, Castro M C, and Takahashi A J 2007 Antimicrobial properties of sclerotiorin, isochromophilone VI and pencolide, metabolites from a Brazilian cerrado isolate of *Penicillium sclerotiorum* Van Beyma. *Braz. J. Microbiol.* **38** pp 785–789
- [28] Nicoletti R, Gresa L, Pilar M, Manzo E, Carella A, and Ciavatta M L 2007 Production and fungitoxic activity of Sch 642305, a secondary metabolite of *Penicillium canescens*. *Mycopathologia*. **163** pp 295–301

STUDY OF MAKING POLYESTER RESIN MATRIX COMPOSITES USING BASALT SCORIA POWDER FILLERS TO TENSILE STRENGTH AND COMPRESSIVE STRENGTH

David Candra Birawidha, Kusno Isnugroho, Yusup Hendronursito,
Muhammad Amin, Muhammad Al Muttaqi

1Research Unit for Mineral Technology, Indonesian Institute of Sciences, Indonesia

2Physics Department, Faculty of Mathematics and Natural Science,
Lampung University, Indonesia

3Departement of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,
Lampung University, Indonesia

ABSTRACT

An experimental study on the manufacture of polyester resin matrix composites using basalt powder as a reinforcing filler has been carried out. Basalt is a volcanic igneous rock often found in East Lampung and has not been utilised. Basalt is chosen as a reinforcing filler because basalt has advantages such as wear resistance, corrosion resistance, resistance to chemical reactions, and high hardness. The research parameters used were variations in the size of the basalt powder, the composition of the polyester resin matrix to the basalt powder, and the percentage of the catalyst. All parameters were mixed according to the research procedure, and all samples were formed under pressure 20 kN. Tensile test results showed the highest value of 0.961 kgf/mm² from 60 mesh-25% polyester-1/30 catalyst variation parameter. The highest compressive strength value of 28.331 kgf/mm² was obtained from the various parameters of 270 mesh-20% polyester-1/20 catalyst and 270 mesh-25% polyester-1/30 catalyst. The results were not much different from those, which is 27.787 kgf/mm². The use of 1/30 hardener catalyst to the amount of polymer by 25 %wt gives optimal results on the characterisation material testing. However, the effect of the filler grain size gave different results for each test carried out. Therefore, to obtain the desired mechanical properties when using basalt rock powder as a filler, it is necessary to pay attention to the correct grain size.

Keywords: Basalt; Composites; Compressive strength; Resin polyester; Tensile strength;

Article History:

Received: October 21, 2020

Revised: December 21, 2020

Accepted: January 4, 2021

Published: August 25, 2021

Corresponding Author: Yusup Hendronursito, Research Unit for Mineral Processing, Indonesian Institute of Sciences, Indonesia

Email:

yusuph_ugm07@yahoo.com

This is an open access article under the CC BY-NC license

INTRODUCTION

Science and technology about materials in the last decade has been growing. Many research and studies have been carried out, one of which is on composite materials by combining polymeric and inorganic materials. The combination gives the advantage of increasing the value of mechanical properties and morphological properties [1]. Thermoplastic and thermoset polymers have been mass-produced industrially, and their use dominates other types of industrial material available. Due to several advantages, it has many utility and many industrial products that make use of this polymer [2][3]. One of the commonly recognised polymers of this class is polyethylene (PE) and polyester. Polyethylene is often used for its good mechanical properties, such as strength, corrosion resistance, radiation, non-toxicity, and dielectric properties [4]. However, this disadvantage of polyethylene's is its low modulus of elasticity and is easily deformed when loaded, so it is limited in its use.

For polyester, they are often used in sheet moulding compound or bulk moulding compound, so in the use of heavy work, this polymer type is more widely used. The common advantages of this polymer were the low cost production, low shrinkage and resistance to ageing. So, in Polymer Composite Matrix (PMC), this material is more selected because the advantages characteristic of this polymer is still maintained, only left to improve other mechanical properties of the PMC.

Moreover, the current world economic conditions, which require materials with good mechanical properties and have low production costs, are being sought after by world industry players. Due to these factors, many studies have combined polyester with various other filler types such as kaolin, talc, mica, chalk, silica, aerosol, titanium oxide, etc. [5, 6, 7]. These polymer composites are usually applied as deck floors, packaging materials, and household window frames to the automotive industry [8, 9, 10, 11, 12, 13]. In principle, research on the use of composite polymers with inorganic fillers has been and continues to be carried out by several researchers. Among them, HDPE and LDPE with basalt powder as a filler have been done [14]. However, there is still a gap in research that uses PET type polyester with basalt powder filler. The use of PET type polyester is based on the properties of PET which have high strength, stiffness, stable dimensions, chemical and heat resistance, and has good electrical properties. In addition, PET has low moisture absorption, as well as absorption to water.

One of the inorganic materials that are inexpensive and have good mechanical characteristics as a filler is basalt rock. The selling price of basalt rock is lower than other reinforcing fillers, requiring a long and expensive process. Each ton of basalt rock in the form of coarse is only 105,000 IDR [15].

Basalt is not flammable and can withstand high temperatures (900°C), is hard, has a toughness in accepting high loads, has insulation properties against sound and temperature, is non-reactive, and is non-radiation. Basalt is environmentally friendly and non-toxic to living things [16, 17, 18, 19, 20, 21]. The physical and chemical stability of powdered basalt (BS) against the biological environment does not endanger the environment or the life of organisms [22]. Basalt also does not contain harmful asbestos ingredients [23]. Even basalt may be used as a biomaterial for bone reconstruction in osteoplastic surgery, dentistry, and orthopaedics [24].

Commonly, the dominant element in basalt is silica, known in hardness and relatively high resistant temperature. Basalt is often porphyritic, containing larger crystals (phenocrysts) formed before the extrusion that brought the magma to the surface, embedded in a finer-grained matrix. These phenocrysts usually are of augite, olivine, or calcium-rich plagioclase. Phenocrysts have the highest melting temperatures of the typical minerals. This condition can crystallise from the melt and are therefore the first to form solid crystals.

Basalt is mainly used when it is formed in fiber shape. A lot of previous research utilising basalt is in the form of fiber as combining material in composite such as Basalt fiber reinforced polymer [25][26]. Basalt, to be formed in fiber shape, need to be melt, pulled and then spun. This technique requires advanced technology to be applied. Considering raw basalt stone still has excellent characteristics, with simple technology applied such as grinding to formed fine particles, basalt rock's opportunity to be combined with polymers, especially polyester, to get good characteristics is wide open. Based on Siswanto and Diharjo (2011) and Kartika and Pratiwi (2018) research, they utilise fine particles to form a composite with polymer matrix. Particle dimension was significant because it will influence the distribution of particles in polymer matrix solution before it is formed to PMC [27][28].

Basalt in Indonesia, especially in Lampung province still not widely used in the advanced technological process. Moreover, basalt deposits in Indonesia, especially in East Lampung, which reaches 10 million m³ and has not yet been utilised, opens opportunities for polymer composites - basalt of East Lampung to be further developed [29]. In this study, we developed an optimisation of basalt rock as a polymer composite mixture in terms of filler grain size and the effect of the concentration of polyester additives.

METHOD

The filler used in making composites is basalt obtained from Sukadana, East Lampung. Basalt is refined using a ballmill Tinius Olsen Model TO-441, then sieved using a sieve shaker MVS-1N Shaking machine to get mesh sizes of 40, 60, 150, and 270. The percentage of basalt to resin is 75%, 80%, 85%, 90%wt, while a catalyst is 1 / 30, 1/20, 1/10 percent volume of the resin used. The experimental design of the sampling follows the factors and levels as shown in Table 1.

Table 1. The experimental design of the sampling

Experimental Parameters				
Basalt particle size (mesh)	0	0	50	70
Percentage of resin (%wt)	0	5	0	5
Percentage of catalyst vs Resin (% Vol)	/10	/20	/30	

A polymer PET (Polyethylene Terephthalate) type 157® BQTN-EX polyester resin was used as a composite matrix. For the hardener catalyst of polyester, MEKPO (Methyl Ethyl Ketone Peroxide) was being used. Because the polyester resin is part of the thermoset polymer, to harden, it needs heat from the chemical reaction of polyester between the catalyst. Usually, another type of catalyst to aid in the hardening process, like Percumyl H (Cumene Hydroperoxide). Still, utilisation of this catalyst is suitable in clear polymer products and long working conditions because this catalyst has low exothermic characteristics.

The process of mixing composite materials - polymers is carried out using the Portable Mixer Stirrer Machine for 3 hours for each sample and formed with a load of 1 Ton using the TEKIRO 15 Ton hydraulic press. Furthermore, to determine the mechanical properties of polymer-basalt composites, the HT-2402 Computer Universal Testing Machines obtain the compressive strength and tensile strength which is the dimension of the specimen are 12.7 mm x 25.4 mm and 65.5 x 12 x 15 mm

respectively based on ASTM D695- 15, where each test is carried out 5 times for each sample being measured.

Table 2 shows the characterisation of the polyester resin 157® BQTN-EX and the MEKPO (Methyl Ethyl Ketone Peroxide) hardener catalyst [30][31], which is used for primary matrix in the composite.

Table 2. Characterization of the 157® BQTN-EX polyester resin [30][31]

Name	Value	Unit	Note
Density	1.4	gr / cm ³	at room temperature
Hardness	40	-	Barcol GYZJ 934-1
Heat distortion	70	° C	
Water absorption (room temperature)	0.188 0.446	% %	24 h Seven days
Flexural strength	9.4	Kg / mm ²	
Flexural Modulus	300	Kg / mm ²	
Tensile strength	5.8	Kg / mm ²	
Modulus of elasticity	300	Kg / mm ²	
Elongation	2.4	%	

The Crystallinity and phase of basalt stone were measured by X-Ray Diffraction (XRD: Panalytical Xpert 3 Powder XRD) with a Cu-K α as a source of X-ray operating at 40 kV and 30 mA. The sample was scanned in the range 2 θ of 20-80°. The basalt chemical compositions were characterised by X-Ray Fluorescence (X-RF Epsilon 4 XRF Spectrometer from Malvern Panalytical) with operating at 50 kV and 3 mA. Meanwhile, to determine the basalt polymer composites' morphology, the observations were made using an optical microscope Nixon Eclipse MA100.

RESULTS AND DISCUSSION

As shown in Figure 1, the basalt powder from Sukadana contains pyroxene-XY(Si,Al)2O₆ (COD reference number 96-900- 1209), plagioclase which mainly formed from anorthite-CaO.Al2O₃.2SiO₂ (COD reference number 96-100-0035) and albite-Na₂O.AL2O₃.6SiO₂ (COD reference number 96- 900-9664), and olivine-2(Mg.Fe)O.SiO₂ (COD reference number 96-101-0498), which are important phases in forming natural basalt rock [32]. Usually, nearly 80% is formed by plagioclase and pyroxene as important mineral components in basalt. The plagioclase involved is an intermediate member of the An-Ab series, and Bowen showed that a very near An50 occurs most frequently in basalts. The pyroxene is chiefly calcic, which is a member of the augite series, usually more magnesian than ferrous-rich ($Mg / (Mg + Fe) > 0.5$), and commonly not very far from diopside, although it ranges to subcalcic augite. Calcium-poor pyroxene, such as hypersthene, may or may not be present that depend on the abundance of silica relative to other constituents. Olivine is another critical mineral in basalt classification. In alkaline basalt, it is commonly present instead of Ca-poor pyroxene. In olivine tholeiites, it is present with Ca-poor pyroxene [33][34].

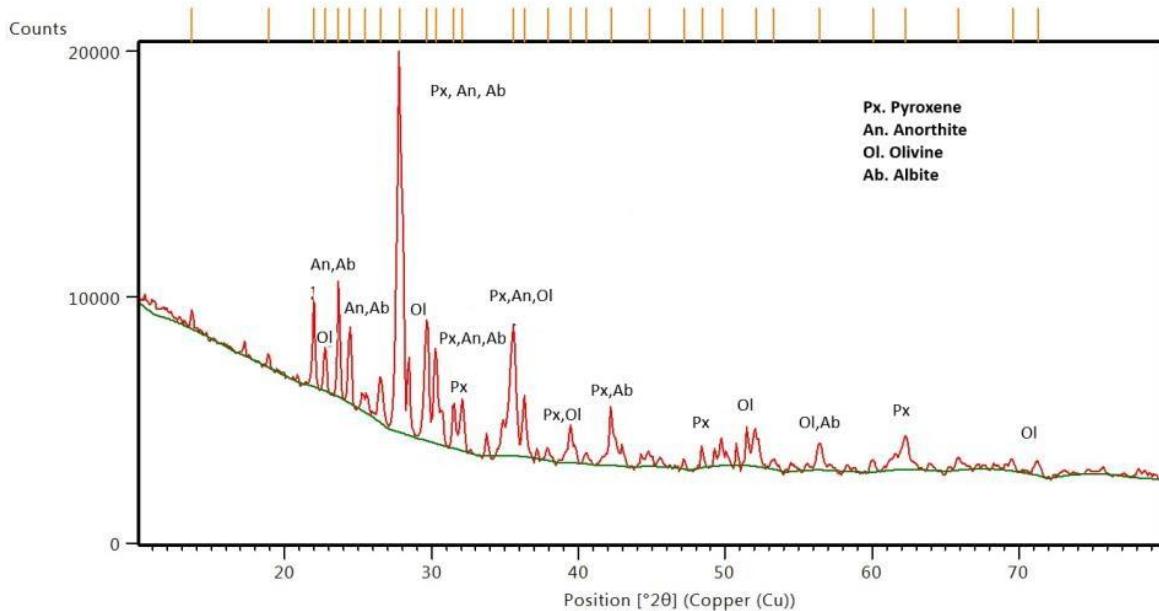


Figure 1. The result of XRD analysis of basalt rock in Sukadana, East Lampung

As seen in Table 3, Sukadana Lampung Timur's basalt rock is dominated by silica (SiO_2) of 44,651%. Like most other silica-based minerals, this mineral's main characteristics are its high toughness and hardness. When used as a component of polymer composites, the characteristic properties of polymer composites obtained will increase, especially for its tough hardness. As seen in Table 3, besides silica oxide as the dominant element in basalt rock, other metal minerals are quite dominant from other elements in the rock, such as alumina and iron oxide, which are quite large, respectively, namely 15,544% and 19,537%. The presence of these metal elements can increase the mechanical properties of the resulting composite material [35][36].

Polymer composites - basalt is made by mixing polyester resin with 10% -25%wt against powdered basalt raw materials. The powdered basalt itself is varied into four particle sizes, namely 40 mesh and 60 mesh, representing the grain size of coarse particles and 150 mesh and 270 mesh, representing the fine grain size [37]. In the use of polyester resin, a hardener catalyst is required where its use differs depending on the material mixed into the polymer [38, 39, 40, 41, 42]. So, to determine the optimal level of catalyst used on polyester mixed with basalt powder, this study varied to 1/10, 1/20 and 1/30 of the concentration of resin used. From the tensile and compressive strength test data in Figure 2 and Figure 3, the minimum concentration was obtained for polyester resin as a matrix in the manufacture of polymer composites - basalt. It can be seen that for adding 10% and 15% polyester to the composite mixture at all variations in grain size and catalyst content. The results could not be measured in the test equipment due to the lack of polyester quantity to spread evenly to bind basalt powder particles in the composite. The composite results obtained in this variation are easily crushed and broken. The particle size influences the composite's mechanical properties, especially its toughness because the smaller particle size has a larger surface area than the coarse or large particle size. This surface area will affect each component of the particles attractive forces in the stress distribution system in the composite. The stress will be evenly distributed throughout the composite with a large contact area so that the load received can be greater. Based on Figure 2, with fine particles, the gap created will be smaller than coarse particles, so the particle is easier to fill the gap and distributed.

Table 3. Results of XRF analysis of basalt rock in Sukadana, East Lampung

No.	Element	%WT	Oxides	%WT
1	Mg	1.998	MgO	2.28
2	Al	12.275	Al ₂ O ₃	15.544
3	Si	33.073	SiO ₂	44.651
4	P	0.575	P ₂ O ₅	0.766
5	K	1.010	K ₂ O	0.677
6	Ca	17.587	CaO	13.301
7	Ti	2.219	TiO ₂	1.863
8	V	0.06694	V ₂ O ₅	0.05841
9	Cr	0.122	Cr ₂ O ₃	0.08994
10	M N	1.265	MnO	0.783
11	Fe	28.974	Fe ₂ O ₃	19.537
12	Ni	0.05845	NiO	0.03104
13	Cu	0.04639	CuO	0.02497
14	Zn	0.05591	ZnO	0.02986
15	Ga	0.00693	Ga ₂ O ₃	0.00399
16	Rb	0.00697	Rb ₂ O	0.00319
17	Sr.	0.195	SrO	0.09851
18	Y	0.00605	Y ₂ O ₃	0.00328
19	Zr	0.02689	ZrO ₂	0.01551
20	Mo	0.00136	MoO ₃	0.00088
21	Sn	0.05857	SnO ₂	0.03244
22	Te	0.02382	TeO ₂	0.01308
23	Eu	0.331	Eu ₂ O ₃	0.186
24	Hg	0.00135	HgO	0.00055
25	Pb	0.01263	PbO	0.00583
26	Re	0.00442	Re	0.00203

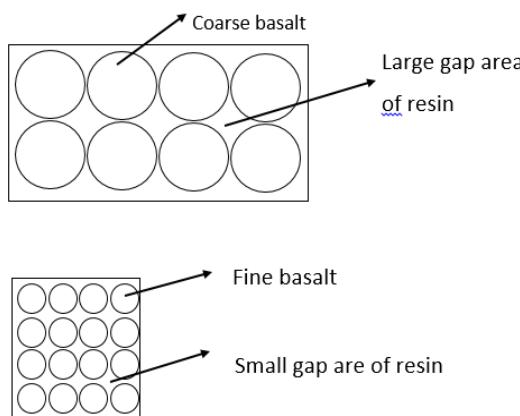


Figure 2. Illustration image of basalt particle in matrix composite based on the size of a grain

This result contradicts the test results of tensile stress, where larger particles tend to have better tensile strength. The factor that influences the tensile test is the elasticity of the polymer itself. With the small contact area of the fill particles (coarse or large particle size), the polymer resin will fill in the gaps between the particle gaps due to pressure in the molding process. Then the stress will be evenly distributed throughout the composite so that the load received can be greater.

In the tensile strength test data, as shown in Figure 3, the largest value is dominated by the particle size of coarse powder (40 and 60 mesh), using basalt powder reaching 75%. But suppose it is viewed from how optimal the addition of hardener catalyst content is. In that case, the value obtained is when using 1/30 catalyst volume on 25%wt polyester with a basalt powder size of 60 mesh. The use of a hardener catalyst affects the strength of the polymer formed. In polyester resin, adding a catalyst

will accelerate the polymer's hardening process, which is characterised by the heat reaction in the polymer. If the addition of a catalyst is too little, forming a solid and hard polymer takes a long time. With a large addition, it will accelerate the hardening of the polymer, in its use as a composite matrix. The use of too much catalyst will give too short a time to mix the composite material so that there will be an inhomogeneous distribution of particles or voids or air bubbles in the composite mold due to trapped air. If too little catalyst is used, the resulting composite will not harden and tend to soften [42][43].

In Figure 4, the compression test shows the dominance of fine particle size variations (150 and 270 mesh) having a higher compression value. Especially for the 270 mesh particle size, the application of polyester-hardener catalyst 20% - 1/20 and 25% - 1/30 has a compression value that is not much different. According to Jaya et al. (2016), under pressure conditions, composites with finer particles are better able to withstand pressure than composites with larger particle sizes [44].

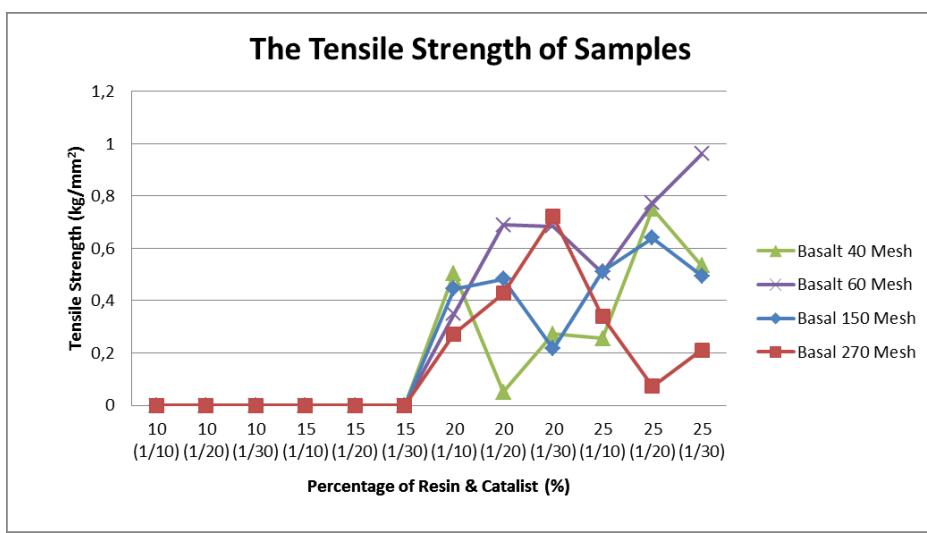


Figure 3. The results of the polymer-basalt composite tensile test

Based on Figure 3, we can see the tensile strength result and the Indonesian Standard SNI 03-2015-2006, as shown in Table 4. Compared with standard, particle board with basalt powder has a tensile strength 30 percent higher than required. The sample with the smallest tensile strength is the particles size 40 mesh - 20 wt% polyester resin - 1/20 vol% catalyst with a value of 0.05 kgf/mm². Nevertheless, the tensile strength value still meets the standard as a particle board.

Table 4. Tensile strength comparison with SNI 03-2105-2006 [45]

No.	Comparison	
1	Experiments Area: 12 x 15 mm ² Force (kgf)	Tensile Strength (kgf/mm ²) 180 mm ² 0,961 173 kgf
2	SNI 03-2105-2006 Particle board (Ordinary & decorative) Particle board (Structural)	0,031 0,031

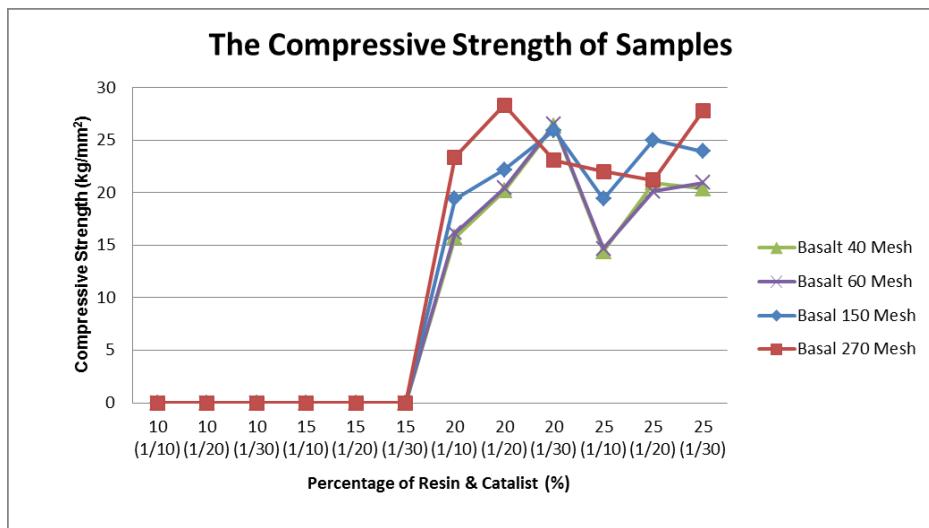


Figure 4. The results of the basalt-polymer composite compressive strength test

The volume of a polymer that fills between the filler particles will be more than the composite with finer particle size. As shown in Figure 5, the highest value in the Tensile test (60 mesh-25% polyester -1/30) shows that the particles are rarely scattered where the voids are filled by a polyester matrix even though voids still occur caused by trapped air during the composite molding process. So that during the test process, the tendency for the polyester's elastic properties to be more dominant.

Based on the tensile and compressive test graph in Figure 3 and Figure 4, there is an optimal point for adding polyester resin and the catalyst's use at the end of 80% basalt powder -1/20 catalyst. The tensile and compressive test data's tendency for each variation shows an increasing value all except for the particle size variation of 40 mesh-20% polyester-1/20 catalyst. In this variation, the tendency to get the same results increases. Therefore, it is possible to obtain the addition of powdered basalt rock as a filler. When viewed from Table 2 about the characteristics of polyester, the addition of crushed basalt rock in various sizes can increase the value of mechanical strength that polyester itself can provide. Especially its tensile strength is many times greater than polyester itself.

In contrast to the morphology for fine- particle composites, as shown in Figure 6, composite samples with variations in particle size of 270 mesh-75% basalt-1/20 catalyst powder show that basalt particles spread closely together compared to Figure 6 with the scale ratio at 100x magnification—the tendency of the composite character to be denser. However, voids still occur due to trapped air.



Figure 5. Cross-sectional morphology of polymer- basalt composite with a variation of 60 mesh-75% basalt-1/30 catalyst powder

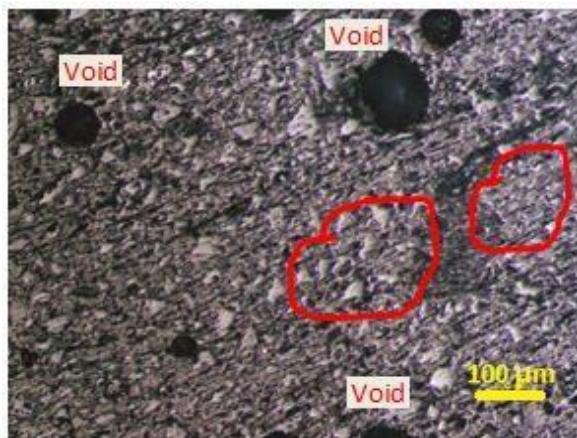


Figure 6. Cross-sectional morphology of polymer- basalt composite with a variation of 270 mesh-75% basalt powder-1/20 catalyst

CONCLUSION

Scoria-type basalt Sukadana Lampung Timur, rich in silica, alumina, and iron oxide as a filler component, can improve polymer composites' mechanical properties in a polyester resin matrix. The highest tensile strength value is obtained from a mixture of 75% basalt powder variations - 1/30 hardener catalyst with 60 mesh basalt grain size of 173 kgf. While the best results for the compressive strength value were obtained with basalt powder with a particle size of 270 mesh, both for variations of polyester - catalyst 20% - 1/20 and 25% - 1/30, respectively 3477 kgf and 3410 kgf. The optimal results without decreasing the value of tensile strength and compressive strength were obtained from the use of basalt powder and the hardener content in the addition of 80% basalt powder - 1/20 catalyst for all sizes of basalt grain variations. Using 1/20 and 1/30 hardener catalyst to the amount of polymer by 25%wt mostly gives optimal results on the characterization material testing. However, the effect of the filler grain size gave different results for each test carried out. Therefore, to obtain the desired mechanical properties when using basalt rock powder as a filler, it is necessary to pay attention to the correct grain size.

ACKNOWLEDGMENT

We wish to thank the Indonesian Institute of Sciences (LIPI) for Research Laboratories.

Each author has an equal contribution through this research to produce this article.

REFERENCES

- [1] A. Akinci, "Mechanical and morphological properties of basalt filled polymer matrix composites", *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 35, no. 1, pp. 29-32, 2009
- [2] P. Bredikhin, Y. Kadykova, I. Burmistrov, T. Yudintseva, I. Ilinykh, and A. Kupava, "Preparation of Basalt Incorporated Polyethylene Composite with Enhanced Mechanical Properties for Various Applications", *MATEC Web of Conferences*, January 2017, vol. 96, p. 00003, doi: 10.1051/matecconf.20179600003
- [3] M. Rahman, and C.S. Brazel, "The plasticiser market: an assessment of traditional plasticisers and research trends to meet new challenges", *Progress in Polymer Science*, vol. 29, no. 2, pp 1223 – 1248, December 2004, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001
- [4] S. Ronca, *Polyethylene in Brydson's Plastics Materials*, Chapter 10, 8th Ed. Elsevier Inc., 2017, doi: 10.1016/B978-0-323-358248.00010-4

- [5] S. E. Artemenko and Y. A. Kadykova, "Polymer Composite Materials Based on Carbon, Basalt and Glass Fibers", *Fiber Chemistry*, vol. 40, no. 1, pp. 37-39, 2008, doi: 10.1007/s10692-008-9010-0
- [6] I. N. Burmistrov, N. V. Shatrova, A.S. Mostovoy, I.N. Mazov, D. V. Kuznetsov, L. G. Panova, A. V. Gorokhovsky, and A. G. Yudin, "Mechanical properties of (surface-modified potassium polytitanate small additives)/epoxy composite materials", *Polymer Engineering and Science*, vol. 54, no. 12, pp. 2866-2871, January 2014, doi: 10.1002/pen.23841
- [7] D. S. Muratov, D. V. Kuznetsov, I. A. Il'Inykh, I. N. Burmistrov, and I. N. Mazov, "Thermal conductivity of polypropylene composites filled with silane-modified hexagonal BN", *Composites Science and Technology*, vol. 111, pp. 40-43, May 2015, doi: 10.1016/j.compscitech.2015.03.003
- [8] A. S. Luyt, and V. G. Geethamma, "Effect of oxidised paraffin wax on the thermal and mechanical properties of linear low density olyethylene-layered silicate nanocomposites", *Polymer Testing*, vol. 26/4, pp. 461-470, June 2017, doi: 10.1016/j.polymertesting.2006.12.015
- [9] P. Mareri, S. Bastide, N. Binda, and A. Crespy, "Mechanical behavior of polypropylene composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment", *Composites Science and Technology*, vol. 58, no. 5, pp. 747-752, doi: 10.1016/S0266-3538(97)00156-5.
- [10] B. Pukanszky, and G. Voros, "Stress distribution around inclusions, interaction, and mechanical properties of particulate- filled composites", *Polymer Composites*, vol. 17, no. 3, pp. 384-392, June 1996, doi: 10.1002/pc.10625
- [11] M. Micusik, M. Omastova, Z. Nogellova, P. Fedorko, K. Olejnikova, M. Trchova, and I. Chodak, "Effect of crosslinking on the properties of composites based on LDPE and conducting organic filler", *European Polymer Journal*, vol. 42, no. 10, pp. 2379-2388, October 2006, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2006.05.024
- [12] A. O. Maged, A. Ayman, and W. S. Ulrich, "Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE – calcium carbonate composites", *Polymer*, vol. 45, no. 4, pp. 1177-1183, Februari 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2003.12.020
- [13] J. Jancar, *Advances in polymer science. Mineral fillers in thermoplastics I*, vol. 139, Springer, Berlin, Heidelberg, 1999
- [14] P. Bredikhin, Y. Kadykova, I. Burmistrov, T. Yudintseva, I. Ilinykh, and A. Kupava, "Preparation of Basalt Incorporated Polyethylene Composite with Enhanced Mechanical Properties for Various Applications", *MATEC Web of Conferences*, vol. 96, pp. 00003), 2017, doi: 10.1051/matecconf/20179600003
- [15] M. Monalisa, M. Gusman, dan A. Ansosry, "Studi kelayakan ekonomis penambangan dan pengolahan bahan galian basalt menjadi batu split di area bukit karang putih PT Semen Padang", *Bina Tambang*, vol. 3, no. 2, pp. 667-687, 2018
- [16] G. H. Beall, and H. L. Rittler, "Basalt glass- ceramics", *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 55, no. 6, pp. 579-582, 1976
- [17] S. Yilmaz, OT Ozkan, and V. Gunay, "Crystallisation kinetics of basalt glass", *Ceramics International*, vol. 22, no. 6, pp. 477-481, 1996
- [18] V. Znidarsic-Pongrac, and D. Kolar, "The crystallisation of diabase glass", *Journal of Materials Science*, vol. 9, no. 26, pp. 2490- 2494, 1991
- [19] S. E. Artamenko, and Y. A. Kadykova, "Hybrid Composite materials", *Fiber Chem*, vol. 40, pp. 490-492, 2008
- [20] S. E. Artamenko, S. E. Arzamastsev, D. A Shatunov, A. A. Vyazankov, "Basalt Plastics - New Materials for Construction", *Fiber Chem*, vol. 40, no. 6, pp. 499-502, November 2008, doi: 10.1007/s10692-009- 9094-1

- [21] D. C. Birawidha, K. Isnugroho, Y. Hendronursito, M. Amin, and M. Muttaqii, "The X-Ray Diffraction (XRD) Analysis of Basalt from Mataram Baru Via Slow and Rapid Cooling Process", *Multitek Indonesia: Scientific Journal*, vol. 13, no. 2, pp. 6-14, 2019, doi: 10.24269/mtkind.v13i2.1945
- [22] N. V. Boshystska, Y. O. Fedorenko, A. O. Perekos, and N. V. Kaplunenko, "Stability of The Phase Composition of Hydroxyapatite Powder Systems Reinforced with Basalt Scale, When Interacting with Biological Environments", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 55, pp. 574-579, 2017, doi: 10.1007/s11106-017-9841-1
- [23] F. Kogan, And O. Nikitina, "Solubility of chrysotile asbestos and basalt fibers in relation to their fibrogenic and carcinogenic action Environ", *Environmental Health Perspectives*, vol. 102, pp. 205-206, 1994, doi: 10.1289/ehp.94102s5205
- [24] V. M. Tikhenco, Y. O. Fedorenko, and I. V. Prokopovich, "Methodology of Biochemical Stability Determination of Compositional Systems Based on Hydroxyapatite", *Mach. Build. Process Metall. Mater. Sci*, vol. 2429, pp. 7-11, 2016
- [25] K. Pareek, P. Saha, "Basalt Fiber and Its Composites: An Overview", *Proceedings of National Conference on Advances in Structural Technologies (CoAST-2019)*, 1-3 Feb, 2019
- [26] V. Dhand, G. Mittal, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui, "A short review on basalt fiber reinforced polymer composites", *Composites Part B: Engineering*, vol. 73, pp. 166-180, 2015, doi: 10.1016/j.compositesb.2014.12.011
- [27] Siswanto dan K. Diharjo, "Pengaruh Fraksi Volume dan Ukuran Partikel Komposit Polyester Resin Berpenguat Partikel Genting Terhadap Kekuatan Tarik dan Kekuatan Bending", *Politekonosains*, vol. 10, no. 2, pp. 91-99, 2011
- [28] I. A. Kartika, dan D. F. Pratiwi, "Karakteristik Papan Partikel Dari Bambu Dengan Perekat Getah Damar", *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*, vol. 28, no. 2, pp. 127-137, 2018, doi: 10.24961/j.tek.ind.pert.2018.28.2.127
- [29] K. Isnugroho, Y. Hendronursito, D. C. Birawida, "Characterisation and utilisation potential of basalt rock from East-Lampung district", *IOP Conference Series: Material Science Engineering*, vol. 285 012014, January 2018, doi: 10.1088/1757-899X/285/1/012014
- [30] Ngafwan, and E. Effendi, "Strength Analysis of Polyester Banana Stem Fiber Composite Pipe Composed of Two 25° / -25° Fiber Layers Against Physical and Mechanical Properties at 35°C, 45°C AND 55°C Test Room Temperature", *National Symposium on Applied Technology (SNTT)*, Yogyakarta, Indonesia, 2016, vol. 4
- [31] L. Wilaha, "Mechanical Characteristics of Cantula Fiber Composites (Agave Cantula Roxb) as an Alternative for Reinforcement Materials Against House Partitions", *Technoscientia Technology Journal*, vol. 11, no. 2, pp. 202-207, 2019
- [32] X. Chen, Y. Zhang, D. Hui, M. Chen, Z. Wu, "Study of Melting Properties of Basalt Based on Their Mineral Components", *Composites Part B*, vol. 116, pp. 53-60, 2017, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.02.014
- [33] S. A. Morse, *Basalt and Phase Diagrams: An Introduction to the Quantitative Use of Phase Diagrams in Igneous Petrology*, 1980, Springer-Verlag New York Inc.
- [34] N. L. Bowen, "Melting Phenomenon in The Plagioclase Feldspars", *American Journal of Science*, vol. 35, pp. 577-599, June 1913, doi: 10.2475/ajs.s4-35.210.577
- [35] F. Nugroho, "The Effect of Particle Content of Sokka Tile Powder on Tensile Strength and Impact Strength of Epoxy Composites", *National Seminar on Information Technology and Aerospace (SENATIK)*, December 2017, vol. 3, pp. 1-10
- [36] A. Rahmadita and D. T. Putranti, "The effect of addition of aluminum oxide on the tensile and compressive strength of a heat- polymerised acrylic resin denture base", *Journal of Dentistry*, vol. 30, no.3, pp. 189- 194, 2018, doi:

- 10.24198/jkg.v30i3.18994 [37] K. A. Prasath, V. Arumugaprabu, P. Amuthakkannan, V. Manikandan, and R. D. J. Johnson, "Low velocity impact, compression after impact and morphological studies on flax fiber reinforced with basalt powder filled composites", *Materials Research Express*, vol. 7, no. 1, pp. 015317, 2020
- [38] M. Davallo, H. Pasdar, M. Mohseni, "Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resins", *International Journal of ChemTech Research*, vol. 2, no. 4, pp. 2113-117, 2010
- [39] M. S. Ibrahim, S. M. Sapuan, and A. A. Faieza," Mechanical and Thermal Properties of Composites from Unsaturated Polyester Filled with Oil Palm Ash", *Journal of Mechanical Engineering and Sciences (JMES)*, vol. 2, pp. 133-147, 2012
- [40] O. Nabinejad, D. Sujan, M. E. Rahman, and I. J. Davies, "Effect of oil palm shell powder on the mechanical performance and thermal stability of polyester composites", *Materials and Design*, vol. 65, pp. 823-830, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2014.09.080
- [41] M. A. Shenoy, and D. J. D. Melo, "Evaluation of mechanical properties of unsaturated polyester-guar gum/ hydroxypropyl guar gum composites", *Express Polymer Letters*, vol.1, no. 9, pp. 622-628, 2007, doi: 10.3144/ expresspolymlett. 2007.85
- [42] C. M. Taufik, and Astuti, "Synthesis and Characterisation of Mechanical Properties and Microstructure of Resin Composites Reinforced by Pandanus Leaf Fiber (Pandanus dubius)", *Journal of Physics Unand*, vol. 3, no. 1, 2014
- [43] H. Hestiawan, Jasmasri, and Kusmono, "The Effect of Catalyst Addition on the Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resins", *Teknosia*, vol. 3, No. 1, 2017
- [44] H. Jaya, M. F. Omar, H. M. Akil, Z. A. Ahmad, and N. N. Zulkepli, "Effect of particle size on mechanical properties of sawdust- high density polyethylene composites under various strain rates", *BioResources*, vol. 11(3), pp. 6489-6504, 2016
- [45] NN, "Papapn Partikel, SNI 03-2105-2006", *Badan Standarisasi Nasional*, 2004

A NEW DIGITAL IMAGE STEGANOGRAPHY BASED ON CENTER EMBEDDED PIXEL POSITIONING

Sofia

Dedi Darwis,^{1,2}, Akmal Junaidi^{3*}, Dewi Asiah Shofiana³, Wamiliana⁴

¹Doctoral at Faculty of Mathematics and Natural Science, Universitas Lampung, Lampung, Indonesia

²Faculty of Engineering and Computer Science, Universitas Teknokrat Indonesia, Lampung, Indonesia

³Department of Computer Science, Universitas Lampung, Lampung, Indonesia

⁴Department of Mathematics, Universitas Lampung, Lampung Indonesia

Emails: darwisdedi@teknokrat.ac.id akmal.junaidi@fmipa.unila.ac.id

dewi.asiah@fmipa.unila.ac.id wamiliana.1963@fmipa.unila.ac.id

ABSTRACT

Steganography has been implemented as part of security in data transmission, and the robustness needs to be considered during transmission. In general, the hidden text in the stego-image is not secure under some manipulations of the image. One common manipulation of an image is cropping. This manipulation becomes a crucial problem in steganography since it will alter the pixel values in the stego-image. As a result, the hidden message can not be retrieved from the stego-image. This study developed a new approach to tackle the cropping problem in steganography which is called Center Embedded Pixel Positioning (CEPP). This method is based on LSB Matching by setting the secret image in the center of the cover image. The evaluation of the experiment indicated that the secret image can be retrieved by a maximum of total 40% sequential cropping on the left, right, up, and bottom of the cover image. Moreover, the secret image also can be retrieved if the total asymmetric cropping area is 25% that covered two sides (either left-right, left-up or right-up). In addition, the secret image can also be retrieved if the total asymmetric cropping area is 70% if the bottom part is included (either left-bottom, right-bottom, or up-bottom). If asymmetric cropping area included three sides, then the algorithm fails to retrieve the secret image, whereas in the bottom area of the stego-image, messages can be extracted even if the crop is done up to 70%.

Keywords: Cover-Image, Cropping, Security, Stego-Image, Steganography

1. Introduction

Steganography is a technical art on how to hide messages into other media, such as image, text, audio, and video, that are all known as the steganographic cover. Steganographic cover contains secret images in which can only be extracted by the recipient. All digital files in bit can be the media of steganography [1], [2], [3].

Secret images in this research are images, whereas RGB images in PNG (Portable Network Graphics) format, which is a lossless compression image format, were used as the media. The algorithm's reliability determines the image quality resulting from steganography in the embedding and extraction process [4], [5]. There are two primary methods to test the image quality:

1. Fidelity, the ability to accurately process the image with no visual distortion nor information loss by calculating the Peak-Signal to Noise-Ration (PSNR) [6], [7];
2. Robustness, the stego-analysis attack or image manipulation: attacking the stego-image with image processing such as crop, blur, noise, rotate, etc [8], [9], [10].

Image lacks the ability to preserve information when a stego-analysis attack occurs, leading robustness as the main concern in steganography [11],[12]. Cropping is a type of image manipulation that will effectively distort the value of image pixels, causing the hidden message in a stego-image corrupted [6],[13]. The crop manipulation is effective since secret images are generally stored in a stego-image at the very last bit of the image located in the top-left corner, which can be cropped easily [14],[15].

Least Significant Bit (LSB) is a common technique in steganography that can insert secret images to an image with no visual difference between the original image and stego-image [16],[17]. Developed the LSB method by implementing Nine-Pixel Differencing and LSB Substitution that can increase the embedding capacity while maintaining the image imperceptible as well as improving the fidelity value. This development is performed by modifying LSB bit of the image into a 3 x 3 block using the equation $d = \frac{1}{8} \sum_{i=0}^8 |x_i - x_{min}|$. The experiment shows that, on average, the Mean Square Error (MSE) and Peak Signal to Noise-Ratio (PSNR) increases by -0,5375 and 47 sequentially, with the average bit storage capacity about 187.069. However, this method is still unable to resist the image processing attack [18],[19].

A work by Al-Afandy et al [3] discusses a conceptual framework to preserve the lost information from a cropped stego-image. Crop manipulation effectively attacks the stego-image since hidden information is usually stored in the last bit, located at the corner of the image. Hence, when the image is cropped, information extraction will be difficult or even impossible [3].

Realizing that cropping manipulation mostly fail to retrieve secret image if cropping is done on the left above position, a new approach using Center Sequential Technique (CST) is proposed to overcome this problem. In CST, the cover image and the secret image (in this method they used image also as the secret image), were grayscale type [14]. In CST, to determine the center of the cover image is the length and the width both were divided by two.

In this research we enhanced the CST method by allowing RGB for cover image and secret image (still use image as the secret image), and refine the method for embedding process, and we called the method as Center Embedded Pixel Positioning (CEPP).

2. Center Embedded Pixel Positioning (CEPP) Method

This work developed a technique to insert secret images sequentially by embedding the message image in the form of bits into the center position of cover image by calculating the length and width of the image. The method is named Center Embedded Pixel Positioning (CEPP) since the hidden message is embedded at the center of the cover image by developing how the pixel sequential works. In general, the process steps of Center Embedded Pixel Positioning are as follows:

2.1. Message Embedding Method

PNG image is utilized as the hidden message that will be embedded into the cover image in the same format. Fig. 1 illustrates the general message insertion process in the proposed method.

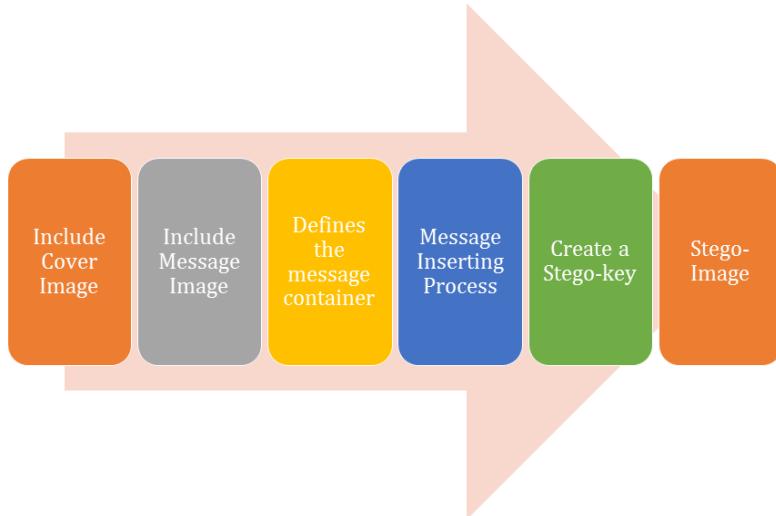


Fig. 1. Message Inserting Process

The procedure below describes the steps of the embedding/inserting process.

1. **Include Cover Image**

In this step, the algorithm scans the number of columns of the cover image. If the number of columns = $a \bmod 8$, then a is the number of shifting needed to put the initial point (north west corner) of the message container area.

2. **Include Message Image**

The size of the secret image must be smaller than the cover image. In this proposed algorithm, we implement the secret images which size do not exceed 110 pixels. The reason for using 110 pixels is due to the quality of the stego-image. In this step pixels value is converted to binary and then change the last bit of the image to be '0' using LSB.

3. **Defines the Message Container Area**

This process is at the heart of the approach to the proposed method. The first step carried out was to change the pixel value of the message image into a list form, then validates the width and height of the cover image so that it is divisible by 8. Afterward, determines the coordinates to insert the message (xs, xe, ys, ye), called the container, as illustrated in Fig 2. Calculation on how to determine the container coordinate provided in (1) and (2).

$$(1) \quad xs = \frac{1}{4} w, \quad xe = w - xs$$

$$(2) \quad ys = \frac{1}{4} h, \quad ye = h - ys$$

where:

xs = Container's width start point

xe = Container's width end point

ys = Container's height start point

ye = Container's height end point

w = Cover image width

h = Cover image height

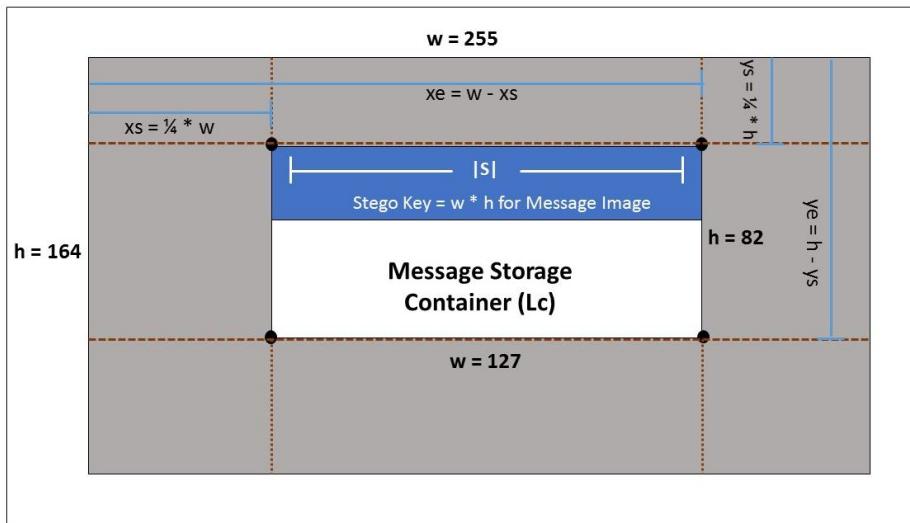


Fig. 2. Preparation of Container

After obtaining the size of the message container, validation is performed to ensure that the width of the container is divisible by 8, as in (3) as follows:

$$(3) \quad \begin{aligned} xs &= xs + (8 - xs \bmod(8)) \\ xe &= xe + (8 - xe \bmod(8)) \end{aligned}$$

If the message length is greater or equal to the area of the container, then the message cannot be embedded. Otherwise, all message bits are embedded in the specified container, and a stego-image is created.

4. Message Inserting Process

This process starts by changing the pixel value of the cover image into binary and then changing all the last bits of the cover image into "1" using LSB. This changing is needed to discriminate message counter area and other areas. Since the image is in RGB then this procedure should be done for each channel (Red, Green, Blue). The process will take longer if the colour of cover image is very diverse.

5. Create a Stego-key

Stego-key is used to extract the secret image. In this proposed algorithm, the stego-key is determined by counting the weight and height of the secret image. Moreover, the stego-key also used to validate the size of message container area.

2.2. Message Extraction Method

After the hidden message is successfully embedded in the image, the message will be sent to the recipient, who extracts the message. Fig. 3 shows the process of message extraction from a stego-image.

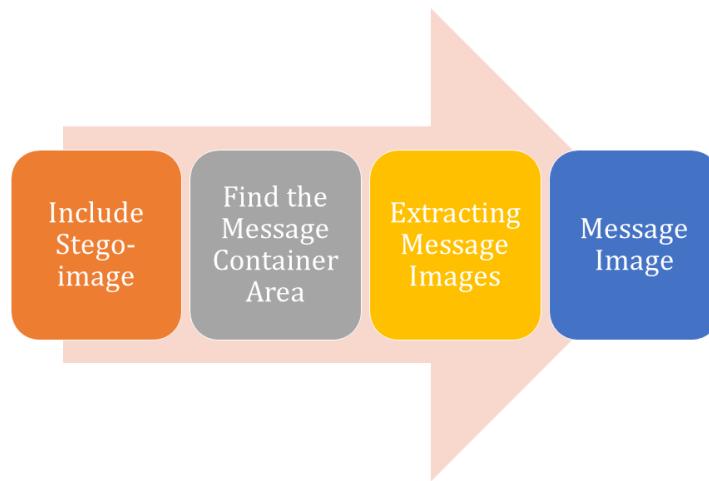


Fig. 3. Process of Message Extraction

The following steps describe the Message Extraction Process:

1. Include Stego Image

Extraction step starts with scanning the stego-image and check whether the width of the image is divisible by 8 or not. If it is indivisible by 8, the algorithm will declare two variables: (idx) and (idy), that can determine the starting point to read the image.



Fig. 4. Length of Stego-Bit Indivisible by 8

Appertaining to Fig. 4, if the stego-image length is indivisible by 8, the algorithm generates new binary values. The position of the hidden message is at the center, surrounded by a black border. Equation (4) is to acquire the idx value after calculating the image length.

$$(4) \quad \begin{aligned} idx &= w \bmod(8) \\ idx &= 21 \bmod(8) \\ idx &= 5 \end{aligned}$$



Fig. 5. Bit-Reading After idx Value Determination

Fig. 5 shows that the bit reading starts from the 6th bit. Index array in programming begins from 0; thus idx value of 5 implies that the bit-reading begins from the 6th bit. By this calculation and bit-reading, stego-image extraction will conduct successfully on a cropped image.

2. Find the Message Container Area

After scanning the stego-image, stego-key should be validated. The use of stego-key is to ensure that the extracted message has the same size as the secret image. The algorithm only scans the area with '1' values, because the area with value "0" are beyond the message container area.

3. Extracting Message Images

After finding the message container area and stego-key is validated, the extraction process will take place to form the original/secret image by changing binary into pixel.

3. Result

3.1. Implementation CEPP Algorithm

The message embedding process is conducted in Python programming language as shown in Fig. 1. The following is a snippet of source code for processing the cover image and secret image:

```
cover = cv2.imread(cover, cv2.IMREAD_UNCHANGED)
col, row = cover.shape[:2]
if col % 8 != 0 or row % 8 != 0:
    cover = cv2.resize(cover, ((row+(8-row%8)), (col+(8- col%8))))
    col, row = cover.shape[:2]
secret = cv2.imread(secret, cv2.IMREAD_UNCHANGED)
if secret.shape[1] > 110:
    secret = cv2.resize(secret, None, fx=0.5, fy=0.5)

blue = []
green = []
red = []
for i in range(secret.shape[0]):
    for j in range(secret.shape[1]):
        byte_b = secret[i][j][0]
        byte_g = secret[i][j][1]
        byte_r = secret[i][j][2]
        if byte_b == 0:
            byte_b = np.array([1], dtype=np.uint8)
        if byte_g == 0:
            byte_g = np.array([1], dtype=np.uint8)
        if byte_r == 0:
            byte_r = np.array([1], dtype=np.uint8)
        blue.append(np.unpackbits(byte_b))
        green.append(np.unpackbits(byte_g))
        red.append(np.unpackbits(byte_r))
```

The secret image is transformed into a list, and then the algorithm calculates the container coordinates to insert the message into the cover image. Calculating the container coordinates, cover image validation, and message length towards container size validation are several processes. The source code used is as follows:

```
xs = int(col*1/4)
xe = col - xs
ys = int(row*1/4)
ye = row - ys
if ys%8 != 0 or ye%8 != 0:
    ys = ys + (8-ys%8)
    ye = ye + (8-ye%8)
```

3.2. Message Embedding Algorithm and Create a Stego-key

The following Source Code, is a snippet of the Embedded Center Positioning algorithm's core program, the message embedding process to the container area and creating the stego-key.

```

idx = 0
for x in range(cover.shape[0]):
    for y in range(cover.shape[1]):
        bit_b = np.unpackbits(cover[x][y][0])
        bit_g = np.unpackbits(cover[x][y][1])
        bit_r = np.unpackbits(cover[x][y][2])
        if x in range(xs, xe) and y in range(ys, ye):
            if idx >= len(blue):
                bit_b[7], bit_g[7], bit_r[7] = 0, 0, 0
                bit_b = np.packbits(bit_b)
                bit_g = np.packbits(bit_g)
                bit_r = np.packbits(bit_r)
            else:
                bit_b[7] = blue[idx]
                bit_g[7] = green[idx]
                bit_r[7] = red[idx]
                bit_b = np.packbits(bit_b)
                bit_g = np.packbits(bit_g)
                bit_r = np.packbits(bit_r)
                if bit_b == 0:
                    bit_b = bit_b + 1
                elif bit_b == 255:
                    bit_b = bit_b - 1
                if bit_g == 0:
                    bit_g = bit_g + 1
                elif bit_g == 255:
                    bit_g = bit_g - 1
                if bit_r == 0:
                    bit_r = bit_r + 1
                elif bit_r == 255:
                    bit_r = bit_r - 1
                idx += 1
            else:
                bit_b[7], bit_g[7], bit_r[7] = 0, 0, 0
                bit_b = np.packbits(bit_b)
                bit_g = np.packbits(bit_g)
                bit_r = np.packbits(bit_r)
        cover[x][y][0] = bit_b
        cover[x][y][1] = bit_g
        cover[x][y][2] = bit_r
cv2.imwrite(output, cover)
key = (str(secret.shape[0]), str(secret.shape[1]))
print("Stego Key : ", '*' .join(key))

```

3.3 Message Extraction Algorithm

Before extracting the hidden message from stego-image, the image is read by the program using the LoadImage Function and DecKey Function to reading stego-key with the following source code:

```

def loadImage(img):
    #stego = cv2.imread("cropped.png", cv2.IMREAD_GRAYSCALE)
    stego = cv2.imread(img, cv2.IMREAD_UNCHANGED)
    return stego

```

```

def decKey(key):
    split = key.split('*')
    return split

```

The following is the main source code for the message extraction process:

```

def unhide(img, out, key):
    stego = loadImage(img)
    k = decKey(key)
    col, row = int(k[0]), int(k[1])
    idx = 0
    idy = 0
    if (stego.shape[1] % 8) != 0:
        idx = (stego.shape[1] % 8)
        idy = 8 - idx
        #print(idx, idy)
    blue, green, red = core(stego, idx= idx, idy = 0)
    #print(len(message))
    if len(blue) != col*row:
        blue, green, red = core(stego, idx = 0, idy = idy)
        blue = np.array(blue).reshape(col,row)
        green = np.array(green).reshape(col,row)
        red = np.array(red).reshape(col,row)
    else:
        blue = np.array(blue).reshape(col,row)
        green = np.array(green).reshape(col,row)
        red = np.array(red).reshape(col,row)
    extract = cv2.merge((blue, green, red))
    output = cv2.imwrite(out, extract)
    return output

```

4. Discussion

4.1 Embedding Message Testing

Test results in the embedding process determine the success rate of the program. Several PNG formatted images are used as the cover image, with all are RGB as presented in Fig. 6.



Fig. 6. Cover image

Selected cover images must vary in color combination, with some samples are considerably dominant in the color of red, blue, or green (RGB). With varying the color, it will also widen the color spectrum of sample images to analyze the change in image size and quality between the cover image and the stego-image.

The quality of the stego-image is heavily influenced by the size of the secret image. The smaller the secret image while the cover image is bigger will cause the proportion of cropping area to increase. The amount of the allowable pixel value of the secret image can be calculated using Equation (5).

$$\begin{aligned}
 (5) \quad & \text{cover image size} = w h \\
 & \text{message container size} = \frac{1}{2}w \frac{1}{2}y = \frac{1}{4}w h \\
 & \text{LSB that can be used} = \frac{\frac{1}{4}w h}{8} \\
 & = \frac{1}{32}w h = \frac{w h}{32}
 \end{aligned}$$

Results of the embedding process are given in Table 1. All cover images are listed in Fig. 6, whereas the message image inserted into the cover image is a 3.44 KB PNG image with a dimension of 45 x 80 pixels, being much smaller than each cover images.

Table 1. Steganography Testing

Cover Image	Cover Image Dimension	Cover Image Size (KB)	Stego-Image Size	Stego Image Dimension
Pepper.png	512 x 384	280	260	512 x 384
Lenna.png	512 x 512	462	422	512 x 512
Nature.png	400 x 300	162	152	400 x 300
Cat.png	600 x 352	500	480	600 x 352
Red.png	512 x 512	45	80	512 x 512
Red2.png	512 x 512	37	50	512 x 512
Green.png	512 x 512	90	120	512 x 512
Green2.png	512 x 512	21	40	512 x 512
Blue.png	512 x 512	266	280	512 x 512
Blue2.png	512 x 512	19	32	512 x 512

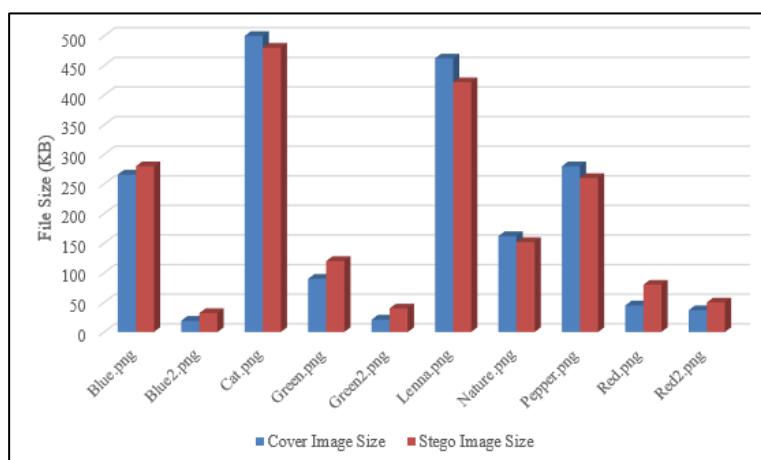


Fig. 7. Visualization of Steganography Testing

Even though initially, the cover and message image's size and dimension are different, Table 1 and Fig 7 show that the stego-image resulted in having precisely the same dimension as the cover image. By equalling the image's dimension, the quality testing measured using Mean Square Error (MSE) and Peak Signal to Noise Ratio (PSNR) is expected to show a better result.

However, the program was unable to maintain an image's size due to the compression process of the stego-image, converting it into a PNG image format. Despite its change in size, since the lossless compression method is applied, there is only a slight effect on the image quality. Based on the size, stego-images generated from the program are categorized into two: decrement or increment in size. There is a tendency that images with a wide variety of colors (e.g., cat.png, lenna.png, nature.png) have a smaller stego-image file size, whereas images having one dominant color (e.g., red.png, green.png, blue.png) indicate the opposite.

4.2 Extraction Message Testing

To start the message extraction process, the program will need a stego-key. Stego-key is responsible for matching the original message image's size and the size of the message image in the message container area. The method proposed in this algorithm is that during the message insertion process, the final bits in the message container area are assigned to '1', while in areas outside the container, the bits are assigned to '0'. For each side of the rectangular area, bits are also assigned to '1' as a boundary. Determining the boundary area is necessary so that the algorithm can read the coordinates of the message container area during the message extraction process and then adjust it to the message's length and width based on the previously entered stego-key.

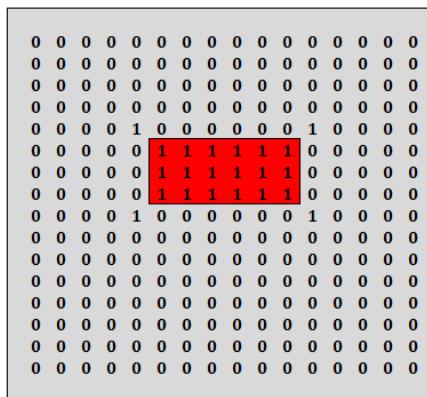


Fig. 8. Process of Reading the Message Container Area

This study applies the LSB matching method, with bits outside the container boundary are replaced with '0' to simplify the extraction process. In Figure 8, the process of reading a message container area is illustrated by marking the message bit as '1' in the middle area and on each side of the container. In contrast, the remaining bits outside the container area are marked as '0'. By implementing this method, when the image is cropped, whether symmetrical or asymmetrical, the messages in the container area can still be extracted. However, if the cropping reaches the container area's boundary, the message will still be corrupted.

4.3 Imperceptibility Test

Imperceptibility testing aims to see how difficult or easy stego-images can be detected by human vision or the Human Visual System (HVS). This test was carried out manually by involving 35 respondents who were asked to fill in the questionnaire by comparing original images (cover images) as well as images with secret images (stego-images). The questionnaire includes several sample images, as given in Table 2.

Table 2. Imperceptibility Test Result

Stego image	Different	Slightly Different	No Different
Pepper.png	2	2	31
Lenna.png	1	1	33
Nature.png	1	2	32
Cat.png	0	3	32
Red.png	1	3	31
Red2.png	1	2	32
Green.png	2	3	30
Green2.png	1	5	29
Blue.png	0	3	32
Blue2.png	1	3	31

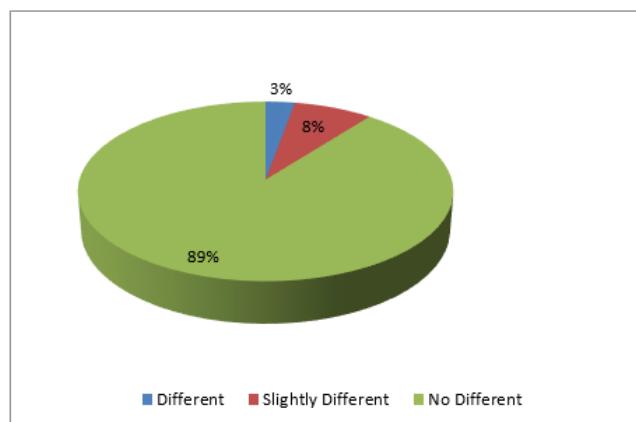


Fig. 9. Visualization of Imperceptibility Test Result

Imperceptibility test includes five image samples, which compares the cover image and stego image. Based on Table 2 and Fig. 9, around 89% of respondents stated there is no difference between the cover image and the stego image. It can be concluded that there is no significant change resulted from the steganography process.

4.4 Fidelity Testing

Fidelity test aims to see the quality of the stego-image, whether a significant change exists after the message is embedded. The test is performed by calculating the Mean Square Error (MSE) and Peak Signal to Noise Ratio (PSNR). Results from this test are given in Table 3.

Tabel 3. Result of Fidelity Testing

Cover Image	Cover Image Size (KB)	Message Image Size (KB)	Stego-Image Size	MSE	PSNR
Pepper.png	280	3.44	260	0.5	51.08
Lenna.png	462	3.44	422	0.5	51.08
Nature.png	162	3.44	152	0.4	52.9
Cat.png	500	3.44	480	0.4	52.25
Red.png	45	3.44	80	0.47	51.35
Red2.png	37	3.44	50	0.4	52.01
Green.png	90	3.44	120	0.66	49.87
Green2.png	21	3.44	40	0.54	50.75
Blue.png	266	3.44	280	0.63	50.09
Blue2.png	19	3.44	32	0.39	52.18

High PSNR value denotes a good image quality. Table 3 shows the PSNR value between the cover image and the stego-image is very good, reaching 52.9 dB, exceeding the standard 40 dB. On the other hand, the value of Mean Square Error (MSE) is between 0.6, implying that changes between the cover image and stego-image are not significant [18],[20], [21], [22], [23], [24]. Visualization of the results of the MSE and PSNR test is provided in Fig. 10 and 11.

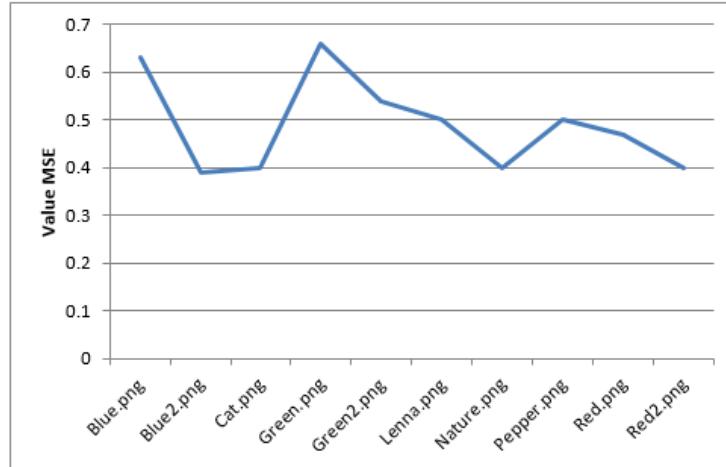


Fig. 10. Visualization of MSE Result

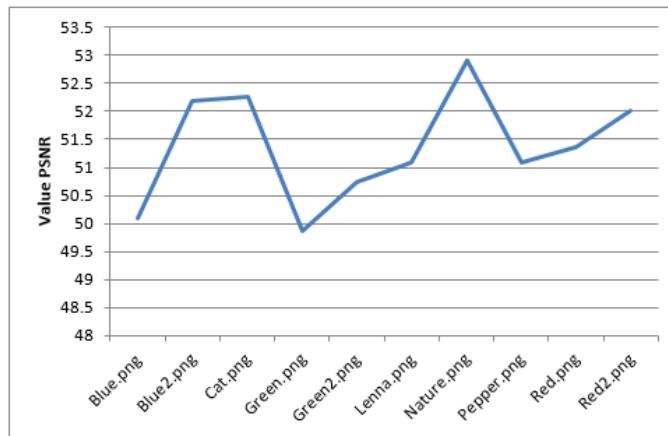


Fig. 11. Visualization of PSNR Result

Fig. 10 and 11 proved an increase in image quality compared to previous studies. Research by Swain [18] has an average PSNR value of 47 dB, whereas the CEPP algorithm proposed in this work is around 52 dB.

4.5 Robustness Test

A robustness test is conducted to observe whether the stego-image can resist image processing (specifically cropping) attacks and extract the secret images. In the first test, we symmetrically crop the stego-image in several directions with the results presented in Table 4.

Table 4. Crop Test (Symmetry)

No	Cover Image	Msg. Image	Crop Direction	Crop Percentage											
				20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
1	512 x 512	45 x 45	Left	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
			Right	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
			Up	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
			Down	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗
2		90 x 90	Left	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
			Right	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
			Up	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
			Down	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
3	1500 x 1500	45 x 45	Left	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
			Right	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
			Up	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
			Down	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗
4		90 x 90	Left	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
			Right	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
			Up	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
			Down	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗

✓ = extraction success

✗ = extraction fail

According to the test results, the stego-image can be cropped symmetrically from all four directions but with limitations. For the left, right, and upper side, we can crop the stego-image at a maximum of 25%; otherwise, the message cannot be extracted. The extraction process will fail due to the embedding process that takes $\frac{1}{4}$ of the image's length or width as the message container area's boundary, making the image resistance only 25% of the overall image. Cropping from the lower side shows that the message can still be extracted almost 70% from that side (only one empirical case). In determining the starting point for the message container's boundary, it does not include the lower side of the image. Therefore, the extraction process will only fail if we crop the lower side by more than 70 %.

The next observation is by asymmetrically cropping the stego-image. In this test, the stego-image is cropped from several sides with different cropping percentages ranging from 5 to 50%. The cropping process is done sequentially from left, right, up, and bottom. Suppose the stego-image is firstly cropped from the left as much as 5%. The resulting image is then cropped back from the right side for about 10%, and so on. Test results of the asymmetrical cropping on stego-images are presented in Table 5.

Table 5. Crop Test (Asymmetry)

No	Crop Percentage				Message Extraction
	Left	Right	Up	Down	
1	10	15	0	0	✓
2	15	10	0	0	✓
3	10	15	5	0	✗
4	10	15	0	5	✗
5	0	0	10	15	✓
6	0	0	15	10	✓
7	0	5	10	15	✗
8	0	0	10	15	✓
9	25	20	0	0	✗
10	25	0	0	45	✓
11	0	25	0	45	✓
12	0	0	25	0	✓
13	25	0	0	50	✗
14	0	25	0	50	✗
15	0	0	25	50	✗

✓ = extraction success

✗ = extraction fail

Asymmetrically cropping the stego-image was carried out 15 times with the results available in Table 5. Test results show that asymmetrical cropping can perform effectively only if the image is cropped on two sides. From Table 5, we can see that test cases number 1, 2, 5, 6, 8, 10, 11, and 12 are only cropped on two sides; thus, messages can be extracted successfully. However, when the cropping attack is performed on more than two sides, such as in test cases number 3, 4, and 7, the extraction process will fail. The message container are damaged when the third cropping is conducted on a different side.

Results of observations on test cases number 10, 11, and 12 prove that the message can still be extracted if the maximum cropping area at the bottom is 45% and 25% from either left, right, or top. Meanwhile, test cases number 13, 14, and 15 fail to extract since the total cropping areas are greater than 70%.

5. Conclusion

Based on the discussion, the CEPP algorithm shows a remarkable result in image steganography, proved by its success in the embedding and message extraction processes. Stego-images generated using the CEPP algorithm are considered very good, as indicated by the MSE and PSNR values. The images can also be received through the Human Visual System (HVS), shown by the Imperceptibility Test results. CEPP algorithm can resist cropping attacks symmetrically from the left, right, and top of a maximum of 25%, while performing better at the bottom with a resistance limit of more than 70%. This proposed algorithm can also resist asymmetric cropping attacks provided as long as it is only performed on two sides with a total cropping percentage, not more than 25%. All results are based on empirical data.

References

1. Desoky, A. Noiseless Steganography. CRC Press, 2012.
2. Abd El-Latif, A. A., B. Abd El-Att, S.E.Venegas-Andraca. A Novel Image Steganography Technique Based on Quantum Substitution Boxes. – Optics and Laser Technology, Vol. **116**, 2019, pp. 92–102.
3. Al-Afandy, K. A., O. S. Faragallah, A. Elmhalawy, E. S. M. El-Rabaie, G. M. El-Banby. High Security Data Hiding Using Image Cropping and LSB Least Significant Bit Steganography. – In: 4th International Colloquium on Information Science and Technology (CiSt), IEEE, 2016, pp.400-404.
4. Kumar, V., D. Kumar. Digital Image Steganography Based on Combination of DCT and DWT. – Communications in Computer and Information Science, Vol.**101**, 2010, pp.596-601.
5. Kumar, S. K., P. D. K. Reddy, G. Ramesh, V. R. Maddumla. Image Transformation Technique using Steganography Methods Using LWT Technique. – International Information and Engineering Technology Association, Vol.**36**, 2019, No 3, pp.233-237.
6. Juarez-Sandoval, O., M. Cedillo-Hernandez, G. Sanchez-Perez, K. Toscano-Medina, H. Perez-Meana, M. Nakano-Miyatake. Compact Image Steganalysis for LSB-Matching Steganography. – In: Proceedings 5th International Workshop on Biometrics and Forensics, IWBF, 2017.
7. Kadhim, I. J., P. Premaratne, P.J. Vial, B. Halloran. Comprehensive Survey of Image Steganography: Techniques, Evaluations, and Trends in Future Research. – Neurocomputing, Vol.**335**, 2019, pp.299-326.
8. Mishra, M., P. Mishra, M.C. Adhikary. Digital Image Data Hiding Techniques: A Comparative Study. – Ansvesa, Vol.**7**, 2014, No 2, pp.105-115.
9. Mishra, B., R. Beg, V.P. Singh. Information Security Through Digital Image Steganography Using Multilevel and Compression Technique. – MIT International Journal of Computer Science & Information Technology, Vol.**3**, 2013, No 1, pp.26-29.
10. Hu, D., L. Wang, W. Jiang, S. Zheng, B. Li. A Novel Image Steganography Method Via Deep Convolutional Generative Adversarial Networks. – IEEE Transactions on Information Forensics and Security, Vol.**6**, 2018, pp. 38303-38314.
11. Singh, S., R. Beg, T.J. Siddiqui. Robust Image Steganography using Complex Wavelet Transform. – In: Proceedings International Multimedia, Signal Processing and Communication Technologies, IMPACT, 2013, pp.56-30.
12. Hussain, M., A.W.A. Wahab, Y. I. Bin Idris, A. T. S. Ho, T. S. Jung. Image Steganography in Spatial Domain: A Survey. – Signal Processing: Image Communication Vol.**65**, 2018, pp. 46-66.
13. Zhou, Z., Y. Mu, Q.M.J. Wu. Coverless Image Steganography using Partial-Duplicate Image Retrieval. – Soft Computing, Vol. **23**, 2019, No 23, pp. 4927-4938.
14. Darwis, D., A. Junaidi, Wamiliana. A New Approach of Steganography Using Center Sequential Technique. – Journal of Physics: Conference Series, Vol. **1338**, 2019.
15. Juarez-Sandoval, O., A. Fierro-Radilla, A. Espejel-Trujillo, M. Nakano-Miyatake, H. Perez-Meana. Cropping and Noise Resilient Steganography Algorithm using Secret Image Sharing. – In: Proceedings Sixth International Conference on Graphic and Image Processing (ICGIP 2014), Vol. **9443**. 2015.
16. Akar, F., Y. Yalman, H.S. Varol. Data Hiding in Digital Images Using a Partial Optimization Technique Based on the Classical LSB Method. – Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences, Vol. **21**, 2013, pp. 2037-2047.
17. Setiadi, D. R. I. M., J. Jumanto. An Enhanced LSB-Image Steganography Using the Hybrid Canny-Sobel Edge Detection. – Cybernetics and Information Technologies, Vol. **18**, 2018, No 2, pp. 74-88.

18. Swain, G., S. K. Lenka. A Novel Steganography Technique by Mapping Words with LSB Array. – International Journal of Signal and Imaging Systems Engineering, Vol. **8**, 2015, No 1-2, pp. 115–122.
19. Alhumyani, H. Efficient Image Cipher Based on Baker Map in the Discrete Cosine Transform. – Cybernetics and Information Technologies, Vol. **20**, 2020, No 1, pp. 68–81.
20. Wamiliana, M. Usman, A. Hijriani, Warsito, R. Setiawan. The Hybrid Methods of Column Transposition with Adaptive Minimum Error Least Significant Bit Replacement (AMELSBR) Using File jpg/jpeg and png. – International Journal of Computer Science and Network Security, Vol. **17**, 2017, No 7, pp. 174–179.
21. Zhang, Y., C. Qin, W. Zhang, F. Liu, X. Luo. On the Fault-Tolerant Performance for a Class of Robust Image Steganography. – Signal Processing, Vol. **146**, 2018, pp. 99–111.
22. Zhang, X., F. Peng, M. Long. Robust Coverless Image Steganography Based on DCT and LDA Topic Classification. – IEEE Transactions on Multimedia. Vol. **20**, 2018, No 12, pp. 3223–3238.
23. Wu, P., Y. Yang, X. Li. StegNet: Mega Image Steganography Capacity with Deep Convolutional Network. – Future Internet, Vol. **10**, 2018, pp. 1–15.
24. Sahu, A. K., G. Swain, E. S. Babu. Digital Image Steganography Using Bit Flipping. – Cybernetics and Information Technologies, Vol. **18**, 2018, No 1, pp. 69–80.

CONVERSION OF THE SURFACE CHARGE OF NANNOCHLOROPSIS SP. WITH CATIONS AND THE ADSORPTION TEST FOR METHYLENE BLUE AND METHYL ORANGE IN DYES SOLUTION

Desria Monica^{1,a)}, Buhani^{2,b)}, Mita Rilyanti, Suharso, and Nurul Miftahza

¹Postgraduate Student of Master Program in Chemistry, Department of Chemistry, University of Lampung, Jl. Sumantri Brojonegoro No 1, Bandar Lampung, Indonesia

²Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, University of Lampung, Jl. Soemantri Brojonegoro No. 1 Bandar Lampung, Indonesia

^{a)} Corresponding author:desria.monica3@gmail.com

^{b)}buhani@fmipa.unila.ac.id

ABSTRACT

Conversion of algae biomass load of *Nannochloropsis* sp. (AB-N) with Na⁺ cations to produce algae-Na (AB-NS) as adsorbent of methylene blue (MB) and methyl orange (MO) has been carried out. Adsorbent characterization using Infrared Spectrophotometer (IR) to identify functional groups on the adsorbent, and Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX) to analyze surface morphology and elemental composition in the adsorbent. The pH used in the MB dan MO adsorption test by the AB-NS adsorbent at pH 3-12. The optimal MB dye adsorption process at pH 12 with removal efficiency of 75.53% while MO at pH 3 with removal efficiency of 59%.

Keywords: Adsorption, *Nannochloropsis* sp., methylene blue, methyl orange, dye.

1. INTRODUCTION

The growing industrial sector has a bad influence on the environment because the waste produced is more and more and of course disturbs the balance of the ecosystem [1]. Most of the pollutants contained in industrial waste are dyes. When the dye is present in the waste, it will form a more complex chemical structure so that the mixture becomes difficult to separate [2]. Nearly 10.000 types of dyes with an amount in excess of 7×10^5 tons are produced annually [3], and of these dyes contained in water about 15% [4] which have a high potential as environmental pollutants.

Some of the textile dyes that pollute the aquatic environment are methylene blue and methyl orange. Methylene blue is a dye that can irritate the digestive tract, skin and cyanosis in the nose [5]. One of the anionic dyes which has an azo group in the form of dark orange powder is methyl orange [6]. Most of these synthetic dyes are an environmental problem due to their wide use, are toxic and cancer-causing [7-9]. In addition, the supply of oxygen in water decreases and triggers the activity of anaerobic organisms resulting in a product that smells bad. Several methods have been used to reduce contamination due to textile dyes such as filtration, coagulation, precipitation, ion exchange, electrodialysis, ultrafiltration, adsorption and others [10-11]. Of these several methods to reduce water pollution, the adsorption method is the most

frequently used [12-14], because the adsorption process is simpler, the cost used is quite cheap, has no side effects, is environmentally friendly, and the adsorbent can be reused [15-16].

In recent years, scientist have focused on treating dyes and heavy metals contaminated waste by using organism such as algae. Currently, adsorbents derived from natural materials have been developed for processing waste such as algae biomass. Algae biomass is quite abundant in marine waters and in the form of cultivation in several parts of Indonesia. Algae biomass is an excellent adsorbent to absorb pollutants, both organic [17-18] and inorganic compounds such as dyes [19]. The ability of algae as an adsorbent that is able to adsorb well because it has a functional group and can be reused has received a lot of attention [20]. Nevertheless, algae have several drawbacks, namely being very soft, easily damaged, and not large in size. Therefore, this weakness must be overcome, then the surface charge is converted using various supporting polymers. The conversion of the surface charge of algae biomass has proven to be an effective technology such as the use of cations which can make the adsorbent rich in positive charges. The algae biomass adsorbent is negatively charged and has an active group of alkaline or alkaline earth cation exchangers. This active group acts as a charge counterweight which can be converted to other cations. In this research, adsorbent from the algae biomass of *Nannochloropsis* sp. to adsorb MB and MO dyes by utilizing active algae biomass groups and the cation-exchange properties of Na^+ cations. Thus it is expected that an adsorbent that is effective in absorbing the dye in solution will be obtained. The results of this research can be a solution to overcome the spread of harmful dyes in the environment.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

In this study, the biomass of the algae *Nannochloropsis* sp. originating from the Lampung Marine Cultivation Development Center (BBPBL), aquadest, NaCl , NaNO_3 , NaOH , HCl , methylene blue (MB), and methyl orange (MO). To obtain a stock solution, 1 g of MB and MO dye were dissolved in 1 L of water, then the concentration of 2.8 mmol L^{-1} of MB and 3.05 mmol L^{-1} of MO was produced. The absorbances of MB and MO dyes were shown in 663 and 464 nm, respectively. Before being mixed with the adsorbent, 0.1 M NaOH or HCl was added which was adjusted to the initial pH.

2.2 Algae biomass production

The algae obtained were dried for 3 days. Furthermore, it is heated using an oven at 400 °C for 2-3 hours. After being roasted, the algae are crushed using a grinding machine until they are smooth with a size of 100 mesh.

2.3 Convert the surface charge of algae to Na^+ cations

The algae surface charge conversion process was carried out by dissolving 5 grams of *Nannochloropsis* sp. with 0.1 M NaCl as much as 100 mL in Erlenmeyer. Then stirred using a shaker for 1 hour, and allowed to stand for 24 hours. After that it was filtered using filter paper, the precipitate was washed with distilled water to pH 7 to remove the remaining sodium chloride. Then the precipitate was dried at room temperature.

2.4 Adsorbent characterization

AB-N and AB-NS adsorbents were characterized by an IR spectrophotometer (Model 8201 PC Shimadzu) to determine the presence of functional groups of algae biomass. Then characterized by SEM-EDX (Model EVO MA 1) to determine the composition of the constituents and the shape and morphology of the algae surface.

2.5 Zero point charge measurement

The pzc value and the optimum pH of the adsorbent were used to determine the AB-N and AB-NS charge. In determining this pzc value, as much as 0.05 g of AB-N and AB-NS were put in 10 mL of 0.1 M NaNO₃ solution in 10 different Erlenmeyer. Each Erlenmeyer is made with a different pH, namely at pH 3-12. Then stirred for 24 hours at 100 rpm. After that, the pH was measured. Then the pH of the sample was measured at last, then the value of ΔpH was calculated. Then a ΔpH graph is made against the initial pH, and it will get a line located at point 0 on the x axis (initial pH) the value obtained is called the pzc value.

2.6 Adsorption

In this experiment, MB and MO dye solutions were used with a concentration of 0.1 mmol L⁻¹. First, 0.05 g AB-N and AB-NS was added to the MB dye solution stirred using a shaker at 100 rpm for 60 minutes at various pH ranges from 3-12. Furthermore, the mixture was centrifuged to take the filtrate. The absorbance of the filtrate was measured at a wavelength of 664 nm using a UV-Vis spectrophotometer. The amount of adsorbate adsorbed at equilibrium, q_e (mmol g⁻¹), is calculated by

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (1)$$

$$\text{Removal (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

where q_e is the amount of MB and MO solution adsorbed (mmol g⁻¹), w is the mass of adsorbent (g), C₀ is initial concentration of MB and MO solutions (mmol L⁻¹), C_e is the final concentrations of MB and MO solutions (mmol L⁻¹), and v is the volume (L).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Synthesis and characterization of adsorbents

Both adsorbents were characterized by FTIR to determine the presence of functional groups and SEM-EDX to determine the constituent composition and shape and surface morphology.

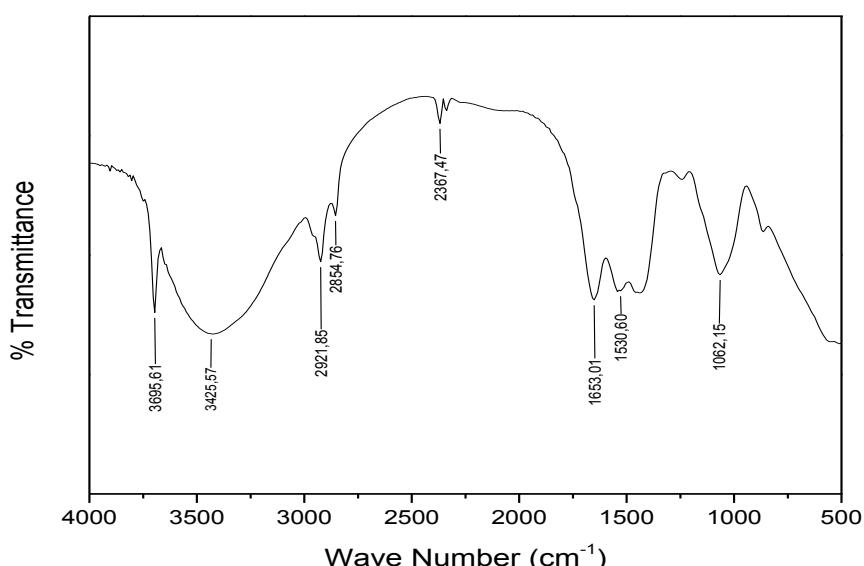


FIGURE 1. IR spectrum of AB-N

The IR spectrum of AB-N (Figure 1) obtained an absorption band at a wave number 1653.01 cm^{-1} which shows a typical C = O absorption of a carboxylic acid. In addition, the absorption band is found at the wave number 3695.61 cm^{-1} which indicates the primary N-H groups. Furthermore, the absorption at a wave number 2921.85 cm^{-1} which indicates the C-H of a CH₂ (aliphatic) carbon chain [21].

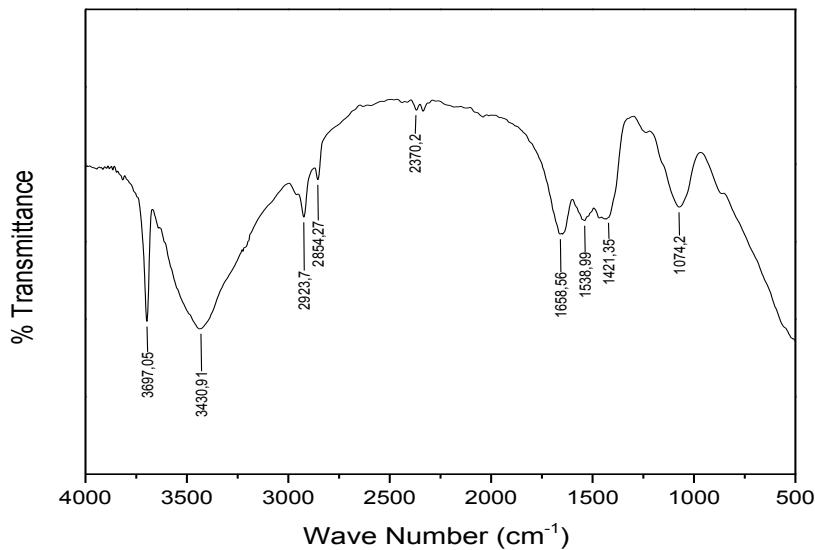


FIGURE 2. IR spectrum of AB-NS

The IR spectrum of AB-NS (Figure 2) gives absorption peaks at wave numbers 1658.56 and 3697.05 cm^{-1} which indicated the presence of typical absorptions of C=O and N-H. The absorption bands at 2854.27 and 2923.7 cm^{-1} indicate C-H (aliphatic) groups. The absorption which indicates that AB-NS has been formed is at wave number 1421.35 indicating the presence of an O-Na group (Na cation bonds with O on the carboxylic group).

SEM analysis provides information on surface morphology. Based on Figure 3 (a) it looks like a solid chunk. While in Figure 3 (b) the AB-N after being modified with Na, it shows a large surface area, and it is observed that there are grains attached to the surface which indicates the presence of Na⁺ in AB-NS [22].

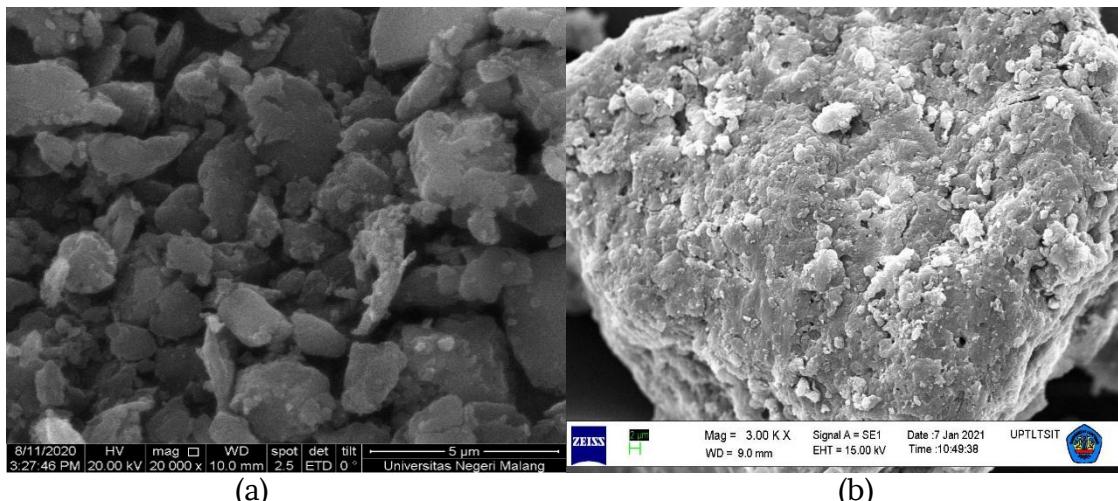


FIGURE 3. SEM micrographs (a) AB-N and (b) AB-NS

TABLE 1. Elemental composition of AB-N and AB-NS

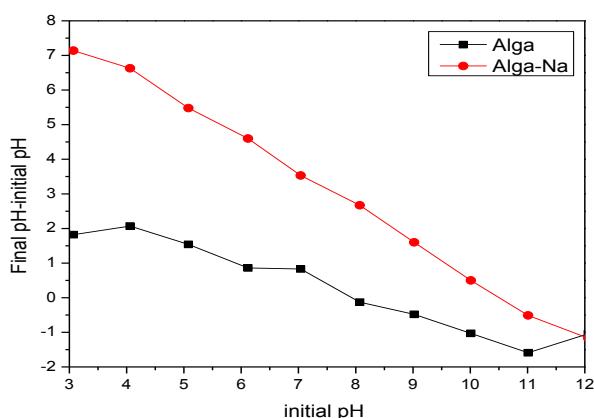
Element	AB-N (wt%)	AB-NS (wt%)
C	40.46	35.68
O	52.15	54.42
N	07.38	8.69
Na	-	1.21

Based on EDX data on the AB-N. (Table 1) that there are elements C, N and O from the carboxyl and amine groups in algae, besides that there are also elements such as Na, Mg, Zr and Ca which are cations contained in algae. In AB-NS that there are elements of C, N, O, and Na, where there has been uniformity with excess Na cations.

3.2 Determination of Zero Point Charge

Determination of the pH_{pzc} value was made to determine the effect of pH on the surface charge of AB-N and AB-NS adsorbents. This can be seen on the surface of the adsorbent whose pzc value (initial pH – final pH) is close to zero, which is the optimum pH_{pzc} of the adsorbent. The pzc value of the optimum AB-N adsorbent is at pH 8 and the optimum AB-NS is at pH 10 with pzc values 0.13 and 0.5, respectively (Figure 4).

The pH_{pzc} AB-N and AB-NS adsorbents are at pH 8 and 11. Thus, the pH area that is below pH_{pzc} is positively charged, while the pH area above pH_{pzc} is negatively charged [23].

**FIGURE 4.** pH_{pzc} curve on AB-N and AB-NS adsorbents

3.3 Effect of pH

One of an significant factor in adsorption dye and contaminants is pH solution. Based on Figure 5 (a) for the AB-N and AB-NS adsorbents which adsorbents MB dye showed the highest adsorption power at pH 12. Whereas in Figure 5 (b) the adsorption of MO dye by AB-N and AB-NS adsorbents showed the highest adsorption at pH 3.

Based on the results of the pH_{pzc} determination, for AB-N adsorbent where the pH area is below pH_{pzc} (pH 8 for AB-N and pH 10 for AB-NS) is positively charged while the pH area above pH 8 and pH 10 is negatively charged. MB is a cationic dye where at high pH (alkaline) there is an electrostatic interaction between cationic dyes and functional groups (carbonyl and amines) [24], while at low pH (acid) there is a cation exchange between MB dyes and Na^+ cations. MO is an anionic dye where at low pH it causes the surface of the biomass wall to be protonated so that there is an electrostatic interaction, while at high pH it causes the surface of the biomass to be negatively charged, but there is an electrostatic interaction between MO and Na^+ cations.

In this study, MB adsorption was more effective at high pH which showed that electrostatic interactions were more dominant and showed more effective results than cation exchange, while MO dye showed effective results at pH 3.

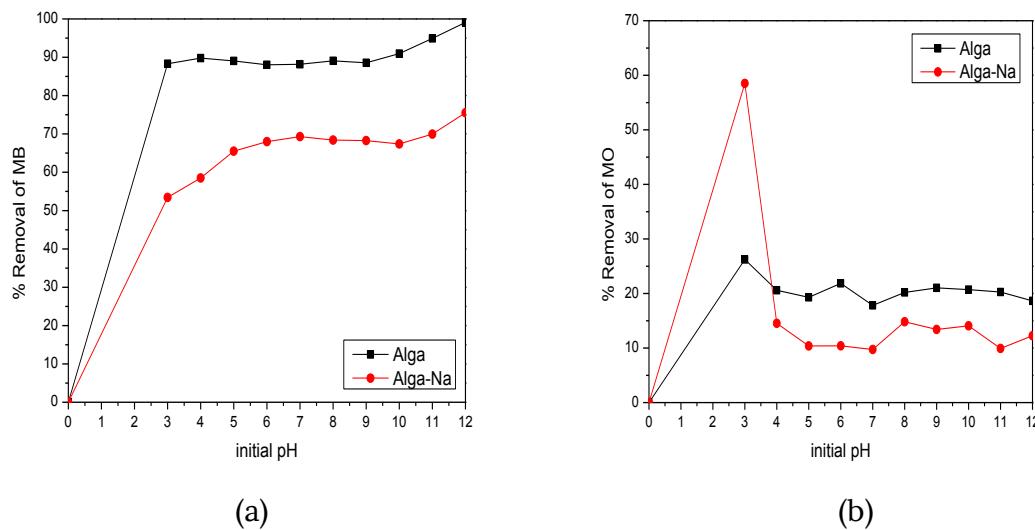


FIGURE 5. Curves for the influence of pH on the adsorption of MB (a) and MO (b) dyes

CONCLUSION

In this research, the surface charge conversion of AB-N with Na cations have been successfully carried out. This adsorbent has been characterized by FTIR and SEM-EDX and the results show that the adsorption ability of the dye is good $\sim 0.01 \text{ mmol L}^{-1}$ MB with a removal efficiency of 75.53% at pH 12 and MO with a removal efficiency of 59% in acidic conditions (pH 3). With this technique, AB-NS is obtained which has a high adsorption capacity for MB dye and causes the absence of side products that can damage the environment.

ACKNOWLEDGEMENT

We are thankful to the Ministry of Research and Technology/Institute of Research and National Innovation of the Republic of Indonesia (Kemenristek/Brin), Ministry of Education and Culture of Republic of Indonesia (Kemendikbud) for funding this research in accordance with contract number: 062/SP2H/LT/DPRM/2021. The authors give a high appreciation to Technical Service Unit of the Integrated Laboratory and the Technology Innovation Center–University of Lampung (UPT Laboratorium Terpadu dan Sentra Inovasi Teknologi–Universitas Lampung).

REFERENCES

1. P. H. Sharma, "A Review On Applicability Of Naturally Available Adsorbents For The Removal Of Hazardous Dyes From Aqueos Waste", (*Environmental Monitoring Assessment*, 2011), pp 151-195.
2. E. Daneshvar, A. Vazirzadeh, A. Niazi, M. Kousha, M. Naushad and A. Bhatnagar, "Desorption Of Methylene Blue Dye From Brown Macroalga: Effects Of Operating Parameters, Isotherm Study And Kinetic Modeling", (*J. Clean. Prod.* **152**, 2017), pp 443-453.
3. A. Celekli and H. Bozkurt, "Predictive Modeling Of An Azo Metal Complex Dye Sorption By Pumpkin Husk", (*Environ. Sci. Pollut.* **20** 2013), pp 7355-7366.

4. S. Agarwal, V. K. Gupta, M. Ghasemi and A. J. Azimi, "Peganum Harmala-L Seeds Adsorbent For The Rapid Removal Of Noxious Brilliant Green Dyes From Aqueous Phase", (*J. Mol. Liq.*, **231**, 2017), pp 296-305.
5. O. Hamdaoui and M. Chiha, "Removal Of Methylene Blue From Aqueous Solution By Wheat Bran", (*Acta Chimica Slovenica*. **54**, 2006), pp 407-418.
6. T. Minmin, Q. Junlian, L. Fengting and P.K. Bera, "Electrospun Mesoporous Carbon Nanofibers Produced From Phenolic Resin And Their Use In The Adsorption Of Large Dyemolecules", (*J. Carbon*. **50**, 2012), pp 2877- 2886.
7. Buhani, Suharso, I. Aditiya, R. A. Kausar, Sumadi and Rinawati, "Production Of A *Spirulina* Sp. Algae Hybrid With A Silica Matrix As An Effective Adsorbent To Absorb Crystal Violet And Methylene Blue In A Solution", (*Sustainable Environment Research*. **29**, 2019), pp 1-11.
8. T. A. Khan, E. A. Khan and Shahjahan, "Removal Of Basic Dyes From Aqueous Solution By Adsorption Onto Binary Iron-Manganese Oxide Coated Kaolinite: Non-Linear Isotherm And Kinetics Modeling", (*Appl. Clay Sci.* **107**, 2015), pp 70-77.
9. V. K. Gupta, S. Khamparia, I. Tyagi, D. Jaspal and A. Malviya, "Decolorization Of Mixture Of Dyes: A Critical Review", (*Global J. Environ. Sci. Manage.* **1**, 2015), pp 71-94.
10. E. Erdem, N. Karapinar and R. Donat, "The Removal Of Heavy Metal Cations By Natural Zeolite", (*Journal of Colloid and Interface Science*. **280**, 2004), pp 309-314.
11. Buhani, Narsito, Nuryono and E. S. Kunarti, "Production Of Metal Ion Imprinted Polymer From Mercapto-Silica Through Sol-Gel Process As Selective Adsorbent Of Cadmium", (*Desalination*. **251**, 2010), pp 83-89.
12. Buhani, Suharso and Sumadi, "Adsorption Kinetics And Isotherm Of Cd(II) Ion On *Nannochloropsis* Sp Biomass Imprinted Ionic Polymer", (*Desalination*. **259**, 2010), pp 140-146.
13. Buhani, H. Dian, Suharso and S. D. Yuwono, "Correlation Of Ionic Imprinting Cavity Sites On The Amino-Silica Hybrid Adsorbent With Adsorption Rate And Capacity Of Cd²⁺ Ion In Solution", (*Oriental J. of Chemistry*. **33**, 2017), pp 418-429.
14. Buhani, Suharso, and Z. Sembiring, "Immobilization Of *Chetoceros* Sp Microalgae With Silica Gel Through Encapsulation Technique As Adsorbent Of Pb Metal From Solution", (*Oriental Journal of Chemistry*. **28**, 2012), pp 271-278.
15. V. K. Gupta, A. Mittal, R. Jain, M. Mathur, and S. Sikarwar, "Adsorption Of Safranin-T From Wastewater Using Waste Materials-Activated Carbon And Activated Rice Husks", (*J. Colloids Interf. Sci.* **303**, 2006), pp 80-86.
16. Buhani, Suharso and Sumadi, "Production Of Ionic Imprinted Polymer From *Nannochloropsis* Sp Biomass And Its Adsorption Characteristics Toward Cu(II) Ion In Solutions", (*Asian. J. Chem.* **24**, 2012), pp 133-140.
17. R. Angelova, E. Baldikova, K. Pospiskova, Z. Maderova, M. Safarikova and I. Safarik, "Magnetically Modified *Sargassum Horneri* Biomass As An Adsorbent For Organic Dye Removal", (*J. Clean. Prod.* **137**, 2016), pp 189-194.
18. E. Daneshvar, A. Vazirzadeh, A. Niazi, M. Kousha, M. Naushad and A. Bhatnagar, "Desorption Of Methylene Blue Dye From Brown Macroalga: Effects Of Operating Parameters, Isotherm Study And Kinetic Modeling", (*J. Clean. Prod.* **152**, 2017), pp 443-453.
19. M. M. Montazer-Rahmati, P. Rabbani. A. Abdolali and A. R. Keshtkar, "Kinetics And Equilibrium Studies On Biosorption Of Cadmium, Lead, And Nickel Ions From Aqueous Solution By Intact And Chemically Modified Brown Algae", (*J. Hazard. Mater.* **185**, 2011), pp 401-407.

20. Buhani, Suharso and Z. Sembiring, "Biosorption Of Metal Ions Pb(II), Cu(II), And Cd(II) On Sargassum Duplicatum Immobilized Silica Gel Matrix", (*Indonesian Journal of Chemistry*. **6**, 2006), pp 245-250.
21. D. Permatasari, Buhani, M Rilyanti and Suharso, "Adsorption Kinetic And Isotherm Of Solution Pair Of Methylene Blue And Crystal Violet By Algae-Silica-Magnetite Hybrid Adsorbent On Porphyridium Sp. Algae", (*Journal of Physics: Conference Series*. **1751**, 2020), pp 1-8.
22. G. L. Dotto, J. A. V. Costa and L. A. A. Pinto, "Kinetic Studies On The Biosorption Of Phenol By Nanoparticles From *Spirulina* Sp. LEB 18", (*Journal Environ Chem. Eng.* **1**, 2013), pp 1137-1143.
23. L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wanng, M. Li, L. Meng and J. Jiang, "Removal Of Methylene Blue From Aqueous Solution With Magnetite Loaded Multi- Wall Carbon Nanotube : Kinetic, Isotherm And Mechanism Analysis", (*Journal of Hazardous Materials*. **198**, 2011), pp 282-290.
24. Buhani, F. Hariyanti, Suharso, Rinawati and Sumadi, "Magnetized Algae-Silica Hybrid From *Porphyridium* Sp. Biomass With Fe_3O_4 Particle And Its Application As Adsorbent For The Removal Of Methylene Blue From Aqueous Solution", (*Desalination and Water Treatment*. **142**, 2021), pp 331-340.

KARAKTERISTIK STRUKTUR DAN TERMAL KOMPOSIT ASPAL KARBOSIL SILIKA SEKAM PADI

Devi Yulanti^{*}, Simon Sembiring¹, Junaidi¹

⁽¹⁾Jurusan Fisika, Universitas Lampung,Bandar Lampung, Indonesia, 35141
Email :^(a*)deviyuli.dv@gmail.com, ^(b)simon.sembiring@fmipa.unila.ac.id,
^(c)junaidi.1982@fmipa.unila.ac.id

ABSTRACT

Synthesis and characterization of asphalt have been modified with carbosil and silica. This research was conducted to determine the microstructure and structure of the asphalt carbosil silica composite with a weight composition ratio of 50:50:0; 42.5:42.5:15; 40:40:20; 37.5:37.5:25; 35:35:30; 32.5:32.5:35. Silica is obtained from rice husk using the sol gel method and carbosil was obtained by the pyrolysis method. The results of XRD analysis obtained that the phase formed from each composition variation was an amorphous phase. The DTA/TGA analysis shows that there is a change in energy due to the addition of heat, which is indicated by the presence of mass shrinkage in the sample. Variations in the composition of the sample indicate a decrease in the value of the compressive strength, and the swelling thickness.

Keywords: asphalt, carbosil, silica, XRD, and DTA/TGA

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi aspal yang dimodifikasi dengan karbosil dan silika. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui mikrosuktur dan struktur komposit aspal karbosil silika dengan perbandingan komposisi berat yaitu 50:50:0; 42,5:42,5:15; 40:40:20; 37,5:37,5:25; 35:35:30; 32,5:32,5:35. Silika diperoleh dengan menggunakan metode alkalis dan karbosil diperoleh dengan metode pirolisis. Hasil analisis XRD diperoleh fasa yang terbentuk dari setiap variasi komposisi adalah fasa amorf. Analisis DTA/TGA menunjukkan terjadinya perubahan energi akibat penambahan panas dengan ditandai adanya penyusutan massa pada sampel. Variasi komposisi pada sampel menunjukkan terjadinya penurunan nilai pada kuat tekan dan perubahan ketebalan.

Kata kunci: aspal, karbosil, silika, XRD, dan DTA/TGA.

PENDAHULUAN

Aspal merupakan bahan pengikat berwarna coklat tua hingga hitam yang dihasilkan dari minyak mentah melalui proses destilasi minyak bumi [1]. Komposisi aspal terdiri dari karbon (82-88%), hidrogen (8-11%), sulfur (0-6%), oksigen (0-1,5%), dan nitrogen (0-1%) [2]. Aspal akan menjadi cair pada saat suhu tinggi dan saat suhu rendah aspal akan menjadi keras dan lengket. Sifat ini mengakibatkan aspal rentan terhadap suhu, sehingga aspal mudah mengalami keretakan dan kerusakan. Oleh karena itu, perlu dilakukan penambahan bahan aditif pada campuran aspal untuk meningkatkan kinerja aspal. Saat ini, beberapa bahan telah digunakan untuk memperbaiki karakteristik aspal dalam menahan efek suhu dan efek beban aspal dengan penambahan bahan silika [3].

Beberapa bahan nabati yang dapat digunakan sebagai sumber silika antara lain tongkol jagung, alang-alang, rumput gajah dan sekam padi [4]. Silika sekam padi dapat diperoleh dengan metode alkalis. Penelitian mengenai ekstraksi silika sekam padi dengan metode alkalis memperoleh silika pada tingkat kemurnian 94,66% [5].

Silika memiliki kerapatan $2,608 \text{ g/cm}^3$ dan kestabilan termal yang tinggi hingga suhu 1414°C , mudah menyerap air, adsorpsi yang kuat, homogenitas yang tinggi, daya serap air yang tinggi dan porositas yang tinggi [6]. Silika sekam padi berpotensi sebagai campuran pada aspal dengan manfaatkannya sebagai bahan pengisi [3].

Selain silika, bahan tambah lain yang dapat digunakan pada komposit aspal yaitu karbosil. Karbosil adalah material yang tersusun dari silika dan karbon. Karbosil dapat diperoleh dengan bahan baku silika dan metilen klorida [7] dan metode pirolisis [8]. Karbosil memiliki kelebihan terhadap suhu tinggi hingga 1400°C , memiliki luas permukaan sebesar $114,061 \text{ m}^2/\text{g}$, dan mempunyai ukuran pori $2-5 \mu\text{m}$ [9]. Berdasarkan karakteristik tersebut, karbosil berpotensi untuk sebagai bahan pengisi pada campuran aspal.

Penelitian terkait komposit aspal telah dilakukan dengan menambahkan silika menunjukkan hasil bahwa komposit aspal yang ditambahkan silika dapat meningkatkan kekuatan sobek dan resistensi terhadap suhu tinggi [10], meningkatkan titik lembek, viskositas, kuat tarik, tahan terhadap keretakan dan kelembaban [3].

Berdasarkan uraian di atas, peneliti tertarik untuk melakukan pencampuran aspal dengan karbosil dan silika untuk mengetahui karakteristik struktur dan termal aspal silika karbosil komposit. Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat diketahui variasi modifikasi aspal yang lebih baik dengan mengetahui sifat fisis, sifat mekanik, struktur fasa dan sifat termal komposit aspal karbosil silika.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *beaker glass*, neraca digital, mortar dan pestle, *hot plate*, cetakan pellet, pH indicator, *magnetic stirrer*, alat pirolisis dan oven. Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sekam padi, NaOH 1,5%, HNO_3 10%, akuades dan aspal sebagai bahan pengikat.

Metode Penelitian

Sekam padi yang telah bersih ditimbang sebanyak 50 gram, kemudian dimasukkan ke dalam *beaker glass*. Selanjutnya ditambahkan larutan NaOH 1,5 % dan dipanaskan selama 30 menit kemudian ditutup dengan aluminium foil dan didiamkan selama 24 jam. Setelah itu filtrat sol silika disaring dan kemudian ditetesi larutan HNO_3 10% hingga pH sol mencapai 7 dan terbentuk gel. Kemudian gel dikalsinasi dengan suhu 100°C selama 4 jam hingga diperoleh silika padatan. Karbosil diperoleh dengan proses pembakaran pada suhu 450°C selama 6 jam. Aspal yang digunakan pada penelitian ini adalah aspal dengan penetrasi 60/70.

Pencampuran aspal, karbosil dan silika dilakukan dengan menggunakan *hot plate*. Aspal dicairkan, silika dan karbosil dimasukkan hingga tercampur rata dan sampel menjadi paduan aspal karbosil silika yang homogen. Selanjutnya dilakukan pemanasan sampel selama 4 jam pada suhu 100°C . Paduan aspal karbosil digerus dan disaring menggunakan kertas saring ukuran 200 mesh. Setelah itu serbuk paduan aspal karbosil dibentuk menjadi pelet menggunakan alat *hydrollic press*.

Karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD) dilakukan di Laboratorium Material Universitas Andalas, karakterisasi Differential Thermal Analysis-Thermogravimetric Analysis (DTA/TGA) dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Lampung, uji kuat tekan dilakukan di Laboratorium Teknik Mesin Universitas Lampung dan uji pengukuran ketebalan dilakukan di Laboratorium Fisika Material Universitas Lampung.

HASIL DAN PEMBAHASAN

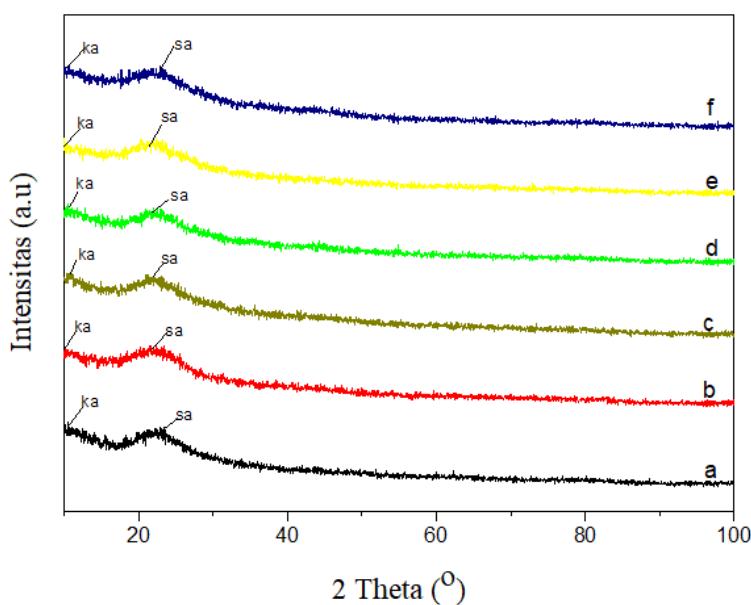
Hasil Karakterisasi XRD

Karakterisasi XRD dilakukan menggunakan X'Pert PRO PANalytical dengan radiasi Cu-K α yang dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA dengan sampel berupa serbuk. Step size yang digunakan adalah 0,0260 pada rentang $2\theta = 5-100^\circ$. Hasil XRD sampel komposit aspal karbosil silika dengan perbedaan komposisi dapat dilihat pada **Gambar 1(a-f)**. Pada **Gambar 1(a)** merupakan difraktogram sampel silika dan karbosil tanpa aspal dan **Gambar 1(b-f)** merupakan difraktogram sampel komposit aspal karbosil silika dengan variasi komposisi yang berbeda-beda. Pada **Gambar 1(a)** menunjukkan sampel memiliki struktur amorf ditandai dengan adanya pola difraksi yang membentuk punuk atau bukit dan memiliki daerah 2θ yang lebar, yaitu berada pada rentang 2θ sebesar $19,20^\circ-25,83^\circ$ yaitu sebesar $10,6^\circ$ diidentifikasi sebagai karbon. Hasil ini didukung dengan penelitian [11] yang menunjukkan bahwa keberadaan silika amorf pada rentang 2θ antara $18^\circ-30^\circ$ dengan intensitas tertinggi pada 2θ sebesar 22° dan keberadaan karbon amorf didukung hasil penelitian [12] yang menunjukkan bahwa keberadaan karbon amorf pada rentang 2θ sebesar $10,6^\circ$.

Pada **Gambar 1(b-f)** berdasarkan analisis difraktrogram yang diperoleh bahwa dengan penambahan aspal mengakibatkan intensitas silika amorf semakin rendah dan lebar yaitu silika amorf pada rentang $2\theta = 18,2^\circ-25,24^\circ$ dan karbon amorf pada $2\theta = 10,06^\circ-10,63^\circ$.

Hasil Karakterisasi DTA/TGA

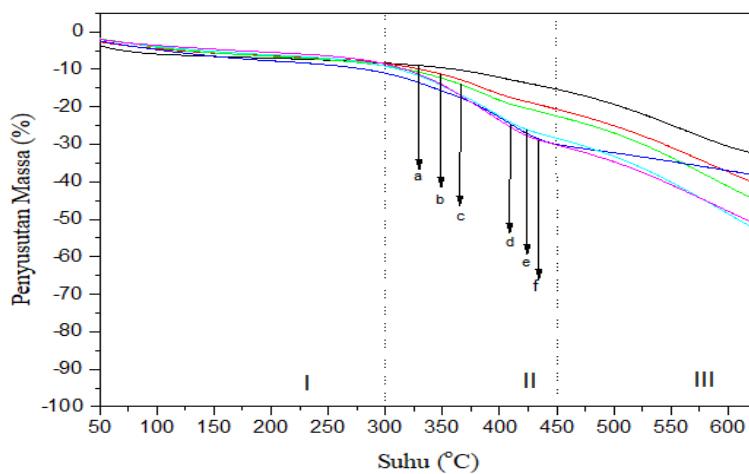
Karakteristik termal sampel dianalisis dengan alat DTA/TGA (Exstar TG/DTA 7300). Pengujian dilakukan dari keadaan suhu $30-600^\circ\text{C}$ dengan laju kenaikan suhu $5^\circ\text{C}/\text{menit}$. Hasil analisis TGA sampel komposit aspal karbosil silika dengan perbandingan komposisi dapat dilihat pada **Gambar 2(a-f)**. Pada **Gambar 2(a-f)** memperlihatkan adanya tiga daerah kehilangan massa. Pada daerah I penyusutan



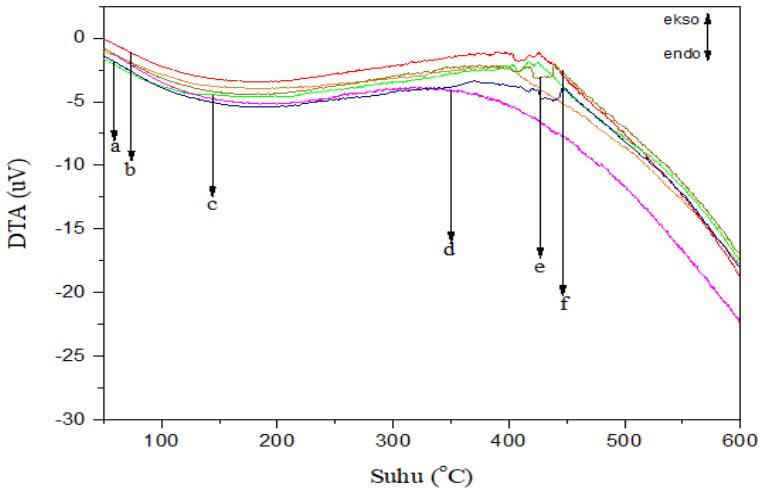
Gambar 1. Difaktogram Sampel Aspal Karbosil Silika (a) Sampel AKS1 perbandingan 0:50:50; (b) Sampel AKS2 perbandingan 15:42,5:42,5; (c) Sampel AKS3 perbandingan 20:40:40; (d) Sampel AKS4 25:37,5:37,5; (e) Sampel AKS5 perbandingan 30:35:35; (f) Sampel AKS6 perbandingan 35:32,5:32,5 massa yang sangat kecil terjadi pada kisaran suhu $50-300^\circ\text{C}$ yaitu sebesar 7,64, 5,36%; 6,37%; 5,96%; 5,47% dan 4,92% untuk masing-masing sampel. Pada daerah I

terjadi penyusutan massa yang disebabkan karena terjadinya proses evaporasi atau penguapan air akibat adanya perlakuan panas pada sampel. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan [13] bahwa pada suhu antara 50-300 °C terjadi penyusutan massa disebabkan karena penguapan air yang menunjukkan sampel telah kering. Pada daerah II dengan rentang suhu 300-450 °C mengindikasikan adanya proses penguapan lebih lanjut senyawa volatil dan dekomposisi asphaltene. Penyusutan massa yang terjadi yaitu sebanyak 13,29%, 13,97%, 17,93%, 23,14%, 23,52%, dan 25,10%. Pada daerah III dengan rentang suhu 450-650 °C mengindikasikan adanya proses dekomposisi dari karbosil, silika dan asphalthene. Pada daerah III terjadi penyusutan massa tertinggi yaitu sebanyak 33,37%, 31,5%, 40,3%, 28,5%, 43,5%, dan 43,1% untuk masing-masing sampel. Penyusutan massa secara drastis mengindikasikan adanya proses penguapan senyawa volatil atau proses dekomposisi dari karbosil, silika dan asphalthene. Hal ini sesuai dengan hasil analisis FTIR yang dilakukan [14] yang menunjukkan bahwa gugus fungsi O-H yang terbentuk mengalami vibrasi regangan yang kemudian membentuk gugus fungsi baru yaitu Si-O-Si serta gugus fungsi C-H yang mengalami vibrasi regangan karbonil.

Hasil analisis DTA dapat dilihat pada **Gambar 3(a-f)**. Pada rentang suhu 50-300 °C terdapat kehadiran lembah endotermik yang mengindikasikan terjadinya proses dehidrasi air dan senyawa volatil pada sampel. Hasil ini didukung oleh hasil analisis TGA yang menunjukkan bahwa pada suhu antara 50-300 °C terjadi proses evaporasi yang mengakibatkan penyusutan massa. Pada rentang suhu 300-450 °C terdapat kehadiran puncak eksotermik yang mengindikasikan terjadinya dekomposisi aspal. Hasil ini didukung oleh penelitian dengan hasil FTIR yang menunjukkan kehadiran gugus fungsi C=O dan C-H. Hal ini diakibatkan oleh dekomposisi dari O dan H (air) dari dalam karbon silika dengan karbon dari aspal yang menghasilkan ikatan karbonil dengan gugus fungsi C=O dan ikatan C-H [15].



Gambar 2. Hasil uji TGA pada sampel (a) AKS₁, (b) AKS₂, c) AKS₃, (d) AKS₄, (e) AKS₅, (f) AKS₆.



Gambar 3. Hasil uji DTA pada sampel (a) AKS₁, (b) AKS₂, c) AKS₃, (d) AKS₄, (e) AKS₅, (f) AKS₆.

Hasil Kuat Tekan

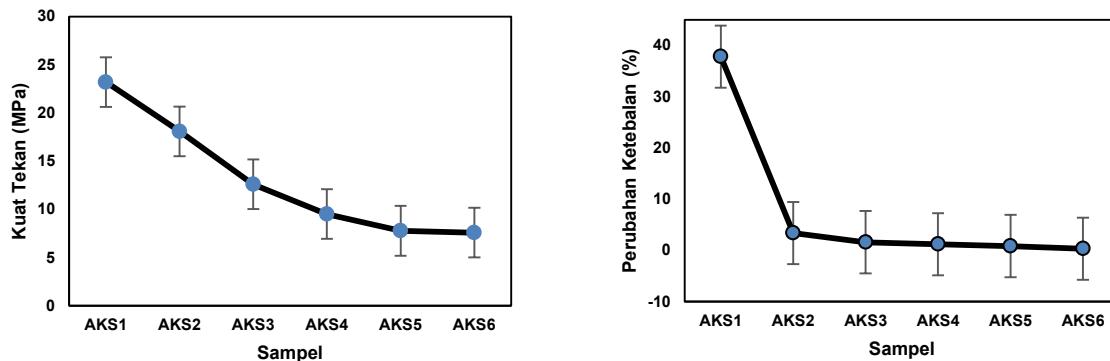
Uji kuat tekan dilakukan dengan menggunakan alat Servo Hydraulic Machine. Sampel yang berbentuk pelet dengan diameter 2cm diletakkan pada holder Servo Hydraulic Machine dan mensejajarkan sampel dengan diberi beban tekanan 0,15 MPa/detik sampai dengan 0,34 MPa/detik hingga sampel hancur dan mencatat beban maksimum yang dapat diterima sampel. Hasil kuat tekan ditunjukkan pada **Gambar 4** bahwa nilai kekuatan tekan semakin menurun dengan bertambahnya jumlah komposisi aspal. Nilai kuat tekan yang dihasilkan yaitu 23,205 MPa, 18,089 MPa, 12,598 Mpa, 9,513 Mpa, 7,778 Mpa dan 7,585 Mpa. Penurunan yang terjadi diindikasikan akibat aspal sudah tidak mampu mengikat silika secara keseluruhan dan kandungan karbon pada aspal yang tinggi membuat jumlah ikatan antar karbon semakin banyak sehingga membuat sampel semakin mudah rapuh.

Hasil Perubahan Ketebalan

Pengujian perubahan ketebalan menggunakan sampel berbentuk pelet dan dilakukan berdasarkan pada SNI 03-2105-2006. Adapun proses yang dilakukan yaitu mengukur ketebalan awal sampel (d_0) menggunakan mikrometer sekrup. Beaker glass diisi dengan akuades 35 ml kemudian sampel dimasukkan ke beaker glass tersebut, lalu didiamkan selama 24 jam untuk mendapatkan nilai ketebalan akhir d_1 . Nilai perubahan ketebalan dihitung dengan rumus

$$P. \text{Ketebalan (\%)} = \left(\frac{d_1 - d_0}{d_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

Hasil grafik perubahan ketebalan disajikan pada **Gambar 5** menunjukkan bahwa pengurangan jumlah karbosil dan silika menunjukkan pengukuran ketebalan mengalami penurunan. Hal ini didukung dengan penelitian [14] yaitu pengukuran ketebalan sampel dipengaruhi oleh jumlah silika pada komposisi sampel. Nilai hasil pengukuran ketebalan yaitu 37,98 %, 3,38 %, 1,69 %, 1,24 %, 0,85 % dan 0,33 %. Penurunan ini disebabkan karena karena pori-pori silika tertutupi oleh aspal yang mengakibatkan sampel semakin sedikit menyerap air.



Gambar 4. Grafik Kuat Tekan

KESIMPULAN

Hasil analisis XRD menunjukkan pada setiap sampel fasa yang terbentuk adalah fasa amorf. Hasil DTA/TGA menunjukkan terjadinya proses perubahan energi bahwa komposit aspal silika karbosil memiliki stabilitas yang baik pada suhu tinggi. Selain itu, hasil uji kuat tekan dan perubahan ketebalan pada sampel dengan semakin bertambahnya komposisi aspal maka nilai kuat tekan dan perubahan ketebalan semakin menurun. Sehingga dapat disimpulkan bahwa komposisi paduan yang baik dengan perbandingan massa yaitu pada perbandingan 15:42,5:42,5.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada dosen pembimbing penelitian, kepala laboratorium fisika material FMIPA Universitas Lampung dan kepada tim yang terlibat dalam penelitian dan pembuatan jurnal ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] J. R. Robert Hunter, Andy Self, *The Shell Bitumen Handbook*, no. September. 2015.
- [2] A. P. Exhibit, "v8_1008 - Shell Bitumen Handbook," no. 7.
- [3] M. Enieb and A. Diab, "Characteristics of asphalt binder and mixture containing nanosilica," *Int. J. Pavement Res. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 148–157, 2017, doi: 10.1016/j.ijprt.2016.11.009.
- [4] U. Kalapathy, A. Proctor, and J. Shultz, "A simple method for production of pure silica from rice hull ash," *Fuel Energy Abstr.*, vol. 42, no. 1, p. 45, 2001, doi: 10.1016/s0140-6701(01)80487-2.
- [5] K. Fasa and K. S. Sembiring, "Crystoballite Berbasis Silika Sekam Padi Dengan Metode Sintering (Solid State)," vol. 2, no. 2, pp. 98–105.
- [6] S. Sembiring, A. Riyanto, R. Situmeang, Z. Sembiring, N. Susanti, and I. Firdaus, "Effect of amorphous rice husk silica addition on the structure of asphalt composite," *J. Met. Mater. Miner.*, vol. 30, no. 4, pp. 113–118, 2020, doi: 10.14456/jmmm.2020.59.
- [7] L. Xu, T. Long, and Q. Guo, "An easy method to control carbon content in carbosils," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 25, no. 7, pp. 654–657, 2010, doi: 10.1080/10426910903447329.
- [8] W. Simanjuntak, S. Sembiring, and K. Sebayang, "Effect of pyrolysis temperatures on composition and electrical conductivity of carbosil prepared from rice husk," *Indones. J. Chem.*, vol. 12, no. 2, pp. 119–125, 2012, doi: 10.22146/ijc.21350.
- [9] A. Gierak, F. Czechowski, and R. Leboda, "Improvement of carbon-silica sorbent (carbosil) surface properties upon steam activation at 1073 K," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 36, no. 3-4, pp. 264–270, 1994, doi: 10.1016/0254-0584(94)90040-X.

- [10] X. Guo, M. Sun, W. Dai, and S. Chen, "Performance characteristics of silane silica modified asphalt," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/6731232.
- [11] T. H. Liou and C. C. Yang, "Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 176, no. 7, pp. 521–529, 2011, doi: 10.1016/j.mseb.2011.01.007.
- [12] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Sümmchen, and C. Roy, "Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 8, pp. 1147–1158, 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00239-6.
- [13] X. W. Cheng et al., "A new approach to improve mechanical properties and durability of low-density oil well cement composite reinforced by cellulose fibres in microstructural scale," *Constr. Build. Mater.*, vol. 177, pp. 499–510, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.134.
- [14] S. Sembiring, "Structural Characterisation of Asphalt-Rice Husk Silica Composites," *Ceram. - Silikaty*, vol. 65, no. 3, pp. 1–9, 2021, doi: 10.13168/cs.2021.0021.
- [15] S. Sembiring, R. Situmeang, and Z. Sembiring, "Synthesis and characterization of asphalt composite precursors using amorphous rice husk silica," *Ceramica*, vol. 65, no. 374, pp. 194–199, 2019, doi: 10.1590/0366-69132019653742497.

PENGARUH TEGANGAN PADA PEMBENTUKAN SERAT NANO SILIKA DENGAN METODE ELECTROSPINNING

Erika Sempana Ginting^{(1,a)*}, Posman Manurung^(1,b) dan Yanti Yuliyanti^(1,c)

⁽¹⁾ Program Studi Magister Fisika, Universitas Lampung, Bandar Lampung,
Indonesia, 35141

Email : ^(a*)erikasempana@email.com, ^(b) reip65@yahoo.com,
^(c)yanti.yuliyanti@fmipa.unila.ac.id

ABSTRACT

Silica nanofibers have been successfully fabricated using electrospinning method. Silica solution was prepared with molar rasio of tetraethyl orthosilicate (TEOS): ethanol: aquabides:hydrogen chloride (HCl) of 1 : 10 : 3 : 0.04. Polyvinyl alcohol (PVA) of 10% was added to solution. The solutions were then mixed with a ratio of silica: PVA solution of 2: 3 ml. This research was conducted to observe the influence of electrospinning voltage on the uniformity and size of the diameter of silica nanofibers. The bond between silica and PVA in silica/PVA solution was confirmed by Fourier transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The influence of electrospinning stress on the formed fibers is seen through the surface morphology and fiber element analysis on the results of Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy (SEM - EDS). The silica/PVA functional groups formed, indicate the occurrence of cross-linking between silica and PVA, which was also confirmed through the elements contained in silica nanofibers. Corellation of electrospinning voltage is proven to influence the formation of silica nanofibers seen from surface morphology of the fibers. The surface morphology shows that the silica nanofibers are more continuous and the beads hubungan are relatively less with increasing electrospinning voltage. The average fiber diameter by taking into account the estimated standard deviation, shows a graph with a linear trend and increasing the applied electrospinning voltage. Silica nanofibers with diameter range 60 - 150 nm are obtained.

Keywords: Silica nanofibers, electrospinning, electrospinning voltage, TEOS, PVA.

ABSTRAK

Serat nano silika telah berhasil dibuat menggunakan metode electrospinning. Larutan silika/PVA disintesis dengan metode sol-gel. Larutan silika dibuat dengan perbandingan molar tetraethyl orthosilicate (TEOS): etanol: aquabides:hydrogen chloride (HCl) sebesar 1 : 10 : 3 : 0,04. Polyvinyl alcohol (PVA) 10% kemudian ditambah ke dalam larutan silika. Kedua larutan kemudian dicampur dengan perbandingan larutan silika : PVA sebesar 2 : 3 ml. Penelitian ini dilakukan untuk mengamati pengaruh tegangan electrospinning terhadap keseragaman dan ukuran diameter serat nano silika. Ikatan antara silika dan PVA pada larutan silika/PVA dikonfirmasi dengan Fourier transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Pengaruh tegangan electrospinning terhadap serat yang terbentuk dilihat melalui morfologi permukaan dan analisis elemen serat pada hasil Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy (SEM - EDS). Gugus fungsi larutan silika/PVA menunjukkan terjadinya ikatan silang antara silika dan PVA, yang juga dikonfirmasi terbentuk melalui elemen yang terkandung pada serat nano

silika. Tegangan *electrospinning* terbukti menunjukkan pengaruh terhadap pembentukan serat nano silika dilihat melalui morfologi permukaan serat. Morfologi permukaan menunjukkan serat nano silika semakin kontinu dan manik-manik relatif lebih berkurang seiring bertambahnya tegangan *electrospinning*. Dengan memperhatikan estimasi standar deviasi, grafik diameter rata-rata serat menunjukkan kecenderungan linier dan terjadi peningkatan seiring bertambahnya tegangan *electrospinning*. Serat nano silika yang dihasilkan memiliki diameter 60 - 150 nm.

Kata kunci: Serat nano silika, *electrospinning*, tegangan *electrospinning*, TEOS, PVA.

PENDAHULUAN

Nanoteknologi merupakan ilmu manipulasi pada skala nanometer dengan tujuan menemukan dan menghasilkan produk baru [1] yang mengalami peningkatan dramatis dalam sifat kimia, mekanik, serta optik [2]. Perhatian para ilmuwan terhadap nanoteknologi telah banyak menghasilkan material serta teknologi baru yang saling berkesinambungan, seperti halnya silika. Silika dikembangkan menjadi serbuk nano silika (nanopartikel) [3][4] dengan pendekatan seperti *top-down* dan *bottom-up* [5]-[7], kemudian berkembang lagi menjadi serat nano silika [8][9] yang didapatkan dengan menciptakan teknik seperti teknik *electrospinning* [10]. Kesinambungan inilah yang mengakibatkan nanoteknologi berkembang diberbagai multidisiplin.

Kebutuhan akan serat nano melahirkan berbagai metode dan teknik dalam memproduksi serat nano seperti, pemintalan konjugasi (*conjugate spinning*), penarikan (*drawing*), pemisahan fasa (*phase separate*), sintesis template/cetakan (*template synthesis*), sistem perakitan mandiri (*self-assembly*), *melt-blowing* dan *electrospinning* [11]. *Electrospinning* adalah representasi dari metode yang mudah digunakan untuk produksi serat dalam jumlah besar dan sesuai untuk fabrikasi serat nano kontinyu [12] serta diameter ukurannya dapat dikontrol dari ukuran nano hingga mikro [13], dengan memperhatikan kekentalan dan konduktivitas larutan [10].

Serat nano dilihat dari dimensi diameternya dan dianggap sebagai material berstruktur nano jika diisi dengan partikel nano untuk membentuk serat nano komposit satu dimensi [14]. Proses terbentuknya serat nano silika melibatkan pendekatan *top down* dan *bottom up* dalam proses pembuatan material berdimensi nano. Pendekatan *top-down* berkaitan dengan proses sol-gel dalam pelarutan polimer dan pencampuran bahan untuk sintesis larutan *electrospinning* [7], sedangkan pendekatan *bottom-up* berlangsung saat larutan hasil sol-gel diproses dengan teknik *electrospinning* untuk menghasilkan serat nano [6].

Sintesis larutan *electrospinning* dalam pembuatan serat nano silika dengan menggunakan metode sol-gel banyak digunakan pada penelitian sebelumnya [8], [15]-[19]. Metode sol-gel dipercaya dapat memproduksi partikel dengan kemurnian tinggi, dan memungkinkan untuk mengontrol ukuran, bentuk [20], sifat kimiawi, tekstur, dan struktur morfologi material. Selain itu, metode sol-gel sangat menguntungkan, karena dapat dilakukan dalam suhu rendah [21]. Sintesis larutan untuk membuat serat nano silika dengan metode sol-gel dapat dibagi dalam dua cara yaitu dengan penambahan polimer dan tanpa penambahan polimer. Penambahan polimer bertujuan untuk mempermudah proses pemintalan karena mempengaruhi kekentalan dan konduktivitas larutan selama proses *electrospinning* [8][18][19], sedangkan tanpa penambahan polimer umumnya lebih sulit dipintal dan diameternya cenderung lebih kecil [15]-[17].

Pirzada *et al.* (2012) dalam penelitiannya berhasil melakukan sintesis PVA-silika dengan metode sol-gel menjadi serat nano silika melalui *electrospinning*. Silika disintesis melalui katalisis asam dari prekursor silika (TEOS dalam etanol-air), dan serat diperoleh dengan *electrospinning* campuran larutan prekursor silika dan PVA yang dilarutkan dalam air. Pada penelitiannya, serat nano silika berhasil terbentuk dengan diameter terkecil serat mencapai 150 nm [8].

TEOS sebagai senyawa alkoksida merupakan salah satu prekusor silika yang paling banyak digunakan karena mudah bereaksi dengan air (reaksi hidrolisis) dan lajunya mudah dikontrol dibanding turunan terhidrolisis cepat lainnya, seperti SiCl_4 dan $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$ [22][23]. Penggunaan etanol sebagai pelarut TEOS akan membantu peningkatan waktu gelasi agar larutan dapat diproses dengan *electrospinning* [24]. Pencampuran TEOS hanya dengan air akan menghasilkan larutan yang heterogen, sehingga dibutuhkan penambahan etanol agar larutan homogen [25]. Penambahan HCl yang diencerkan di dalam aquabides berfungsi sebagai katalis untuk mendapatkan struktur linier pada prekursor TEOS, sehingga larutan akan dimatangkan untuk memperkuat struktur linier yang sudah ada, serta terjadi peningkatan kekentalan atau viskositas sol (Geltmeyer *et al.* (2013). Penggunaan HCl juga mempengaruhi pH larutan yang berguna untuk menghasilkan larutan ionik. Larutan dengan pH kurang dari 2 merupakan larutan bermuatan positif yang sangat cocok digunakan dalam metode *electrospinning*, karena larutan yang dapat diproses dengan *electrospinning* adalah larutan ionik yang bermuatan positif [26]. Pencampuran silika dan PVA diyakini dapat mempengaruhi kemampuan untuk membentuk jaringan ikat. Tanpa jaringan ikat ini, larutan tidak akan dapat diproses dengan *electrospinning* karena kurangnya keterikan pada larutan [8]. Pemilihan PVA juga didasarkan pada kelarutan PVA pada air yang sangat baik, termal yang stabil, dapat berperan sebagai penghambat korosi dan trasmisi optik [27].

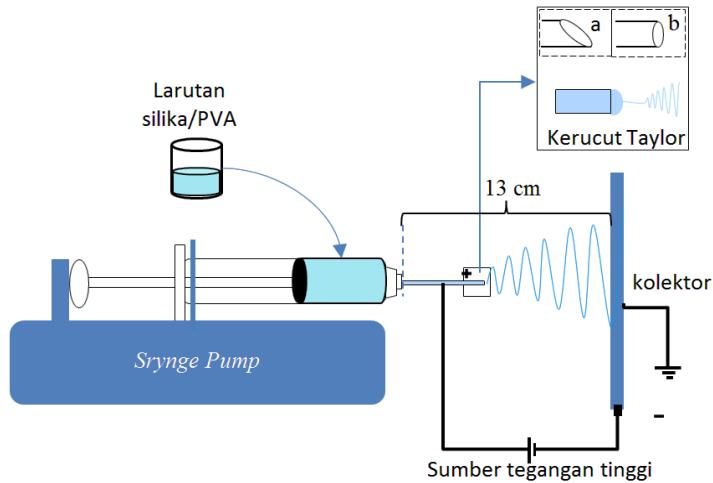
Pemaparan di atas menjadi dasar penelitian ini dilakukan, yaitu pembuatan serat nano silika yang larutannya disintesis dengan metode sol-gel dan dipintal dengan metode *electrospinning*. Proses *electrospinning* dilakukan dengan variasi tegangan *electrospinning* untuk mengamati pengaruhnya terhadap ukuran diameter dan keseragaman serat yang terbentuk. Viskositas larutan dan tegangan permukaan diamati untuk menunjukkan larutan yang dihasilkan dapat diproses dengan *electrospinning*. Alat yang digunakan adalah viskometer Ostwald dan tensiometer. Uji FTIR dilakukan untuk menunjukkan terjadinya ikatan antara prekusor dan polimer pada larutan. Pengaruh tegangan *electrospinning* terhadap morfologi permukaan serat nano silika dilihat dengan uji SEM-EDS.

METODE PENELITIAN

Bahan awal yang digunakan adalah TEOS 99% (Merck), PVA 98% (Merck), etanol 99,9% (Merck), HCl 37% (Merck), dan Aquabides. Proses sintesis terbagi dua yaitu pelarutan polimer dan pencampuran larutan silika. Polimer dibuat dengan melarutkan PVA 10% di dalam aquabides pada suhu 80 °C selama 2,5 jam sambil diaduk dengan kecepatan 300 rpm. Selanjutnya, larutan silika dibuat dengan perbandingan molar TEOS : etanol : aquabides : HCl adalah 1 : 10 : 3 : 0,04. Sintesis dimulai dengan mencampurkan 3 ml TEOS dengan 8 ml etanol, kemudian ditambahkan 0,02 ml HCl yang sudah dicampur dengan 0,7 ml aquabides sedikit demi sambil diaduk pada suhu 60 °C selama 1 jam sambil diaduk dengan kecepatan 300 rpm. Kemudian dilakukan sintesis larutan silika/PVA dengan perbandingan silika : PVA sebanyak 2 : 3 ml.

Pengukuran viskositas larutan dilakukan dengan melihat laju alir larutan pada viskometer Ostwald dan dihitung dengan **Persamaan 1**.

dengan η_1 , ρ_1 , t_1 , η_2 , ρ_2 , dan t_2 , masing-masing adalah kekentalan (Pa.s), massa jenis (g/ml), $\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1 \cdot \rho_1}{t_2 \cdot \rho_2}$; $\eta_2 = \eta_1 \frac{t_2 \cdot \rho_2}{t_1 \cdot \rho_1}$ (1) dan waktu aliran larutan 1 dan 2 (1 yaitu larutan standar (metanol) dan 2 yaitu larutan silika/PVA) dalam detik. Selanjutnya tegangan permukaan diukur.



Gambar 1. Skema proses electrospinning. Dengan tensiometer dan dihitung dengan Persamaan 2.

$$\gamma = \frac{k \Delta X}{4\pi r} \quad (2)$$

dengan γ , k , ΔX , π , dan r , masing-masing adalah adalah koefisien tegangan permukaan larutan (dyn.cm^{-1}), konstanta pegas, gaya pegas larutan (mN), phi ($3,14; \frac{22}{7}$), dan jari-jari cincin sudah dapat digunakan untuk membuat serat nano menggunakan teknik electrospinning [28].

Proses electrospinning dilakukan untuk memintal serat nano silika dengan skema seperti **Gambar 1**. Larutan dimasukkan ke dalam alat suntik ukuran 10 ml dengan ujung jarum runcing yang sudah diratakan.

Kolektor yang digunakan berupa aluminium foil berlapis kaca preparat agar serat mudah diambil. Jarak kolektor dengan alat suntik (*tip to colector distance*, TCD) adalah 13 cm. Proses electrospinning dilakukan selama 1 jam pada suhu ruangan dengan laju aliran sebesar 1,5 ml/jam. Jarum dihubungkan dengan tegangan tinggi positif sedangkan kolektor yang telah dilapisi aluminium foil dihubungkan dengan laju tegangan tinggi negatif dengan variasi tegangan 12, 14, 16, 18, dan 20 kV.

Larutan silika/PVA dikarakterisasi dengan FTIR. Kemudian, serat nano silika hasil electrospinning dikarakterisasi dengan SEM-EDS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Preparasi Larutan Electrospinning

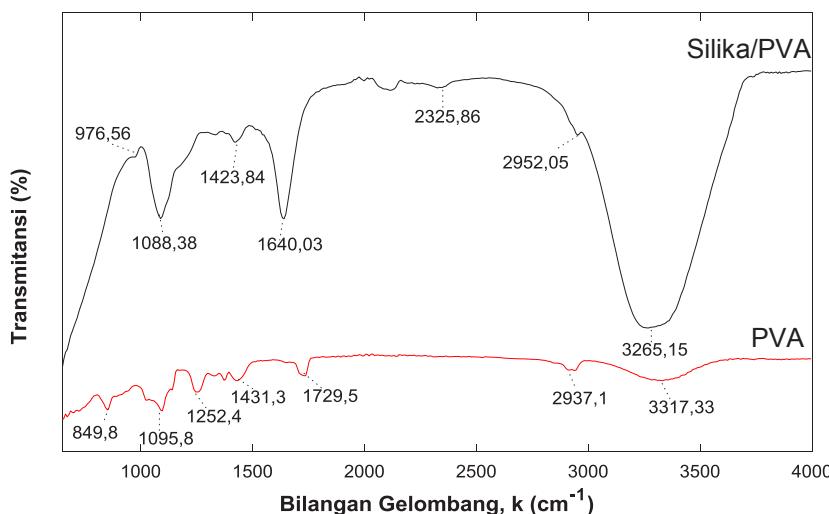
Tingkat keasaman (pH) larutan silika/PVA hasil sintesis adalah 2. Larutan dengan pH rendah ($\leq \text{pH } 2$) merupakan larutan ionik bermuatan positif yang sangat cocok digunakan dalam metode electrospinning [26].

Viskositas dan Tegangan Permukaan

Viskositas larutan silika/PVA berdasarkan **Persaman 1** ditampilkan pada Tabel 1. Nilai viskositas larutan sebesar 0,329 Pa.s yang dihasilkan menunjukkan bahwa larutan silika/PVA dapat diproses dengan teknik electrospinning [16].

Tabel 1. Viskositas larutan.

Keterangan	Nilai
Viskositas metanol (Pa.s)	0,00059
Massa metanol (g/cm ³)	0,7918
Waktu aliran metanol (s)	20,1433
Massa silika/PVA (g/cm ³)	1,0068
Waktu aliran silika/PVA (s)	8832
Viskositas silika/PVA (Pa.s)	0,329

**Gambar 2.** Spektrum FTIR larutan silika/PVA

Nilai tegangan permukaan larutan silika/PVA yang didapatkan berdasarkan perhitungan menggunakan **Persamaan 2** adalah (30 ± 4) dyn/cm. Nilai tersebut dinyatakan sebagai nilai tegangan permukaan larutan yang dapat digunakan dalam proses *electrospinning* [28].

Hasil FTIR

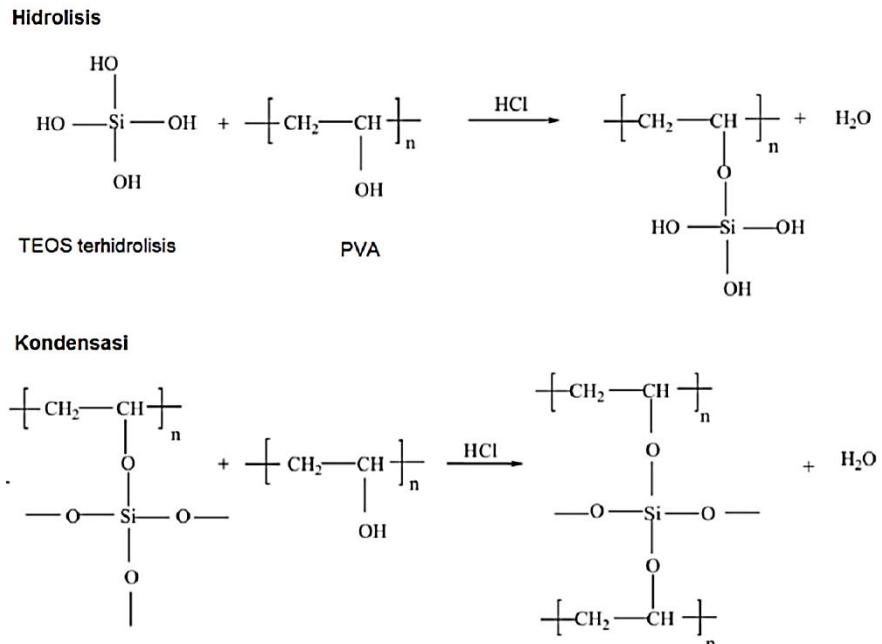
Hasil FTIR larutan silika/PVA dan PVA murni pada panjang gelombang 650 – 4000 cm⁻¹ ditampilkan pada **Gambar 2**. Adanya beberapa puncak serapan dapat menginformasikan gugus fungsi yang terlibat dalam larutan silika/PVA dan PVA murni yang ditampilkan pada Error! Reference source not found..

Tabel 2 Gugus fungsi larutan silika/PVA dan PVA murni.

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	
	PVA	Silika/PVA
Si-O; Si O-Si	-	976,65; 1088,38
C-C	849,8	-
C-O	1095,8	-
C-H	1252,4	2952,05
-CH ₂	1431,3; 2937,1	1423,84; 1640,03
C=O	1729,5	2325,86
-OH	3317,33	3265,15

Kehadiran gugus -OH pada hasil FTIR dipercaya terjadi akibat hidrolisis TEOS yang menghasilkan silanol atau Si-OH [8] sebagai gugus aktif silika, diyakini mampu meningkatkan ikatan silika dengan polimer [29]. Ikatan gugus -OH juga terdapat pada PVA murni yang diyakini sebagai akibat terjadinya ikatan hidrogen antarmolekul dan

intramolekul yang melibatkan gugus hidroksil PVA dan Si-OH [30]. Kehadiran CH dan CH₂ pada silika/PVA dan PVA murni diyakini sebagai PVA karena komposisi dasar PVA adalah CH₂-CHOH dan struktur monomernya yaitu CH₂=CHOH [15][30][31]. Gugus C=O menunjukkan gugus asetat yang terdapat dalam PVA yang tidak terhidrolisis. Namun, karena puncak serapan C=O yang tidak terlalu menonjol menunjukkan bahwa PVA pada larutan silika/PVA dan PVA murni terhidrolisis dengan cukup baik. Ikatan gugus fungsi Si-O dan Si-O-Si yang tidak terbentuk pada PVA murni menunjukkan bahwa penambahan PVA ke prekursor tidak mengganggu bentuk jaringan silika pada hibrida silika/PVA [8]. Pada sampel PVAmurni juga terdapat gugus fungsi C-C yang menunjukkan terjadinya pelepasan atom O dan H yang awalnya menyatu dengan atom C.

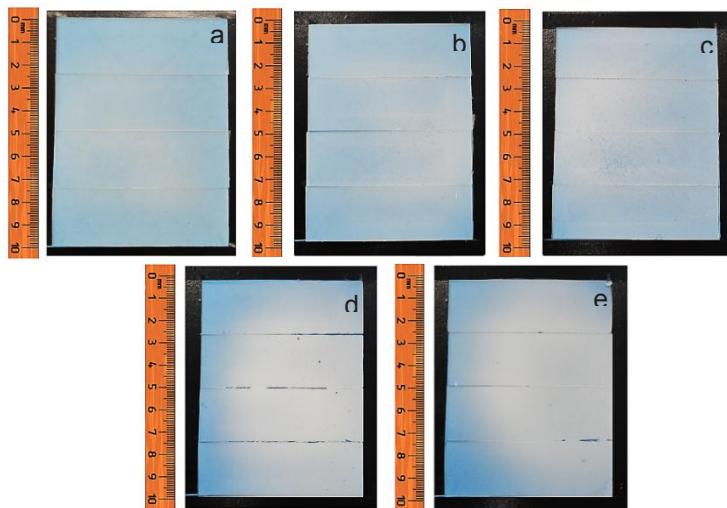


Gambar 3 Interaksi antara TEOS dan PVA .

Hal ini diyakini terjadi pada saat *electrospinning*, karena sampel PVA murni merupakan serat hasil *electrospinning* [31]. Untuk memperkuat pernyataan diatas, pada Gambar 4.5 ditampilkan interaksi yang mungkin terjadi antara TEOS dan PVA dalam hidrolisis dan kondensasi [32]. Pada gambar terlihat adanya gugus silanol dan alkil yang terlibat dalam sintesis larutan silika/PVA.

Hasil *Electrospinning*

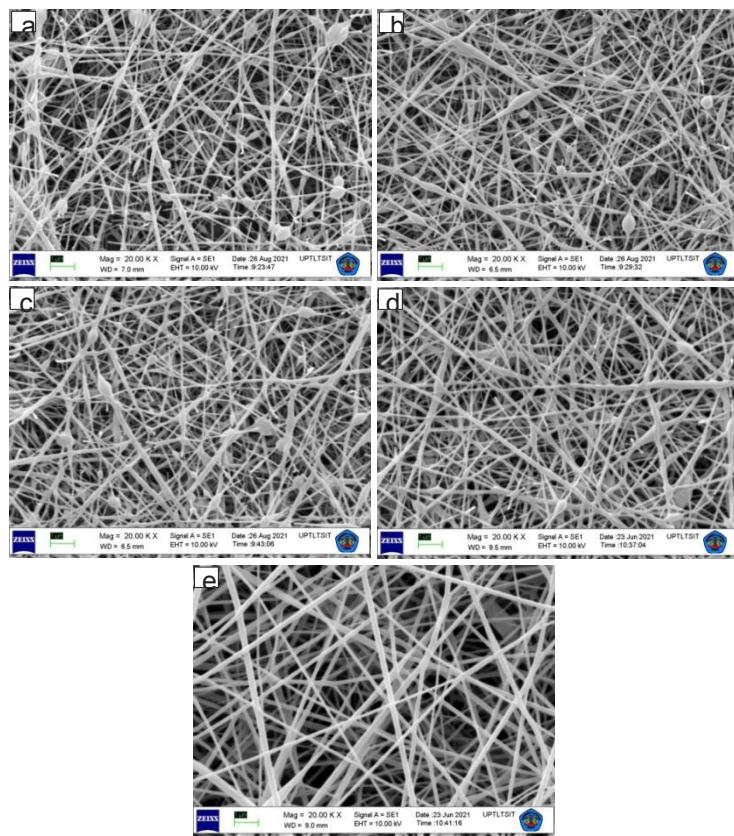
Hasil *electrospinning* berupa serat yang tertempel di permukaan kaca preparat ditampilkan pada **Gambar 4**. Tampak bahwa banyaknya serat berupa lapisan berwarna putih semakin meningkat seiring dengan meningkatnya tegangan masukan yang diberikan selama proses *electrospinning*. Hal ini dibuktikan dengan lapisan putih yang semakin tebal dan penuh terbentuk pada permukaan kaca preparat seiring pertambahan tegangan yang diberikan. Lapisan serat terlihat lebih merata dan tipis pada sampel dengan tegangan rendah. Peningkatan tegangan menyebabkan lapisan tipis semakin menebal pada bagian pusat akibat tegangan *electrospinning* yang semakin tinggi mengusik tegangan permukaan dan mempengaruhi kecepatan larutan menuju kolektor [33].



Gambar 4. Serat nano silika pada kaca preparat: (a) TP12, (b) TP14, (c) TP16, (d) TP18, dan (e) TP20.

Morfologi Permukaan

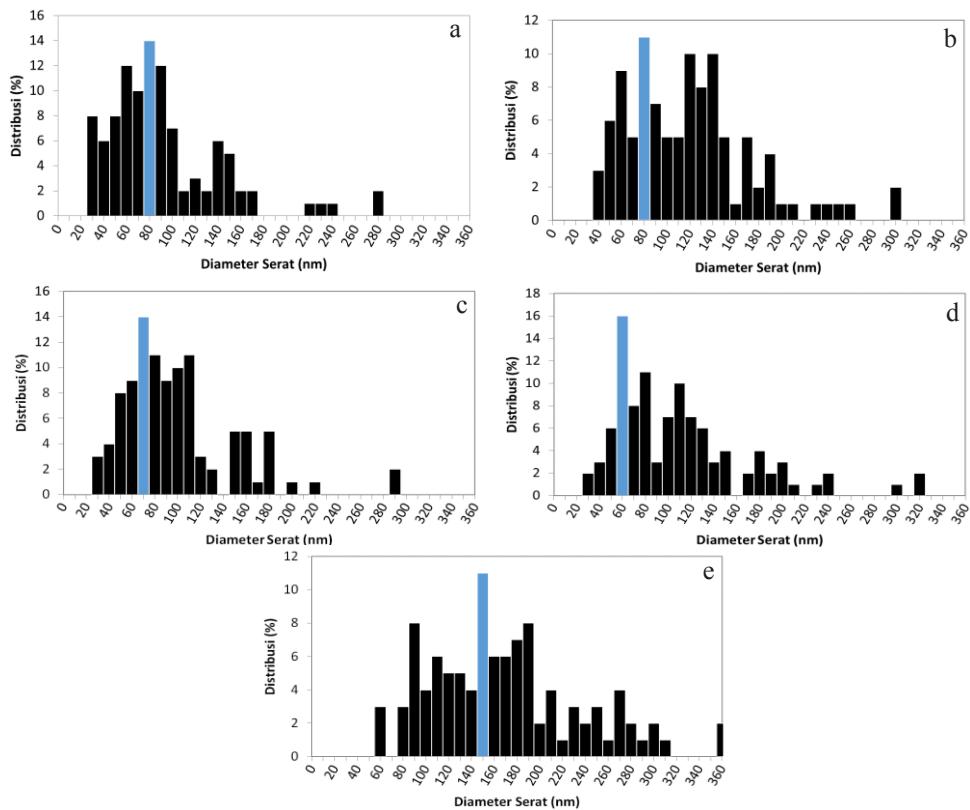
Hasil SEM berupa morfologi permukaan serat nano silika pada perbesaran 20.000 ditampilkan pada **Gambar 5**. Serat nano silika tampak semakin kontinu dan manik semakin berkurang seiring meningkat tegangan electrospinning. Terbentuknya serat tidak kontinu dan manik dipengaruhi oleh tegangan electrospinning yang mengakibatkan ketidakstabilan pancaran pada tegangan dibawah 20 kV (Deitzel et al., 2001; Li et al., 2018). Faktor penyebab terjadinya manik-manik yaitu viskositas , tegangan permukaan, dan tegangan electrospinning (Fong et al., 1999). Daya dorong pada tegangan electrospinning rentang 12 - 18 kV kurang memadai untuk dapat mengatasi tegangan permukaan larutan (30 ± 4) dyn/cm, yang artinya viskositas cairan dianggap kurang tinggi, sehingga menghasilkan manik-manik pada serat diyakini diakibatkan oleh lingkungan sistem electrospinning serta ketidakstabilan pancaran. Pada suhu (31 ± 2) °C dan kelembapan (60 ± 4)% mengakibatkan larutan cepat teroksidasi. Oksidasi berakibat pada tersumbat jarum suntik oleh larutan yang sudah mengering dan membentuk serat pada ujung jarum. Sehingga pancaran terputus karena ujung jarum harus dibersihkan terlebih dahulu. tegangan electrospinning pada rentang 12 - 18 kV juga menyebabkan larutan cenderung lebih lambat terlontar ke kolektor, sehingga larutan mengering dalam perjalanan menuju ke kolektor.



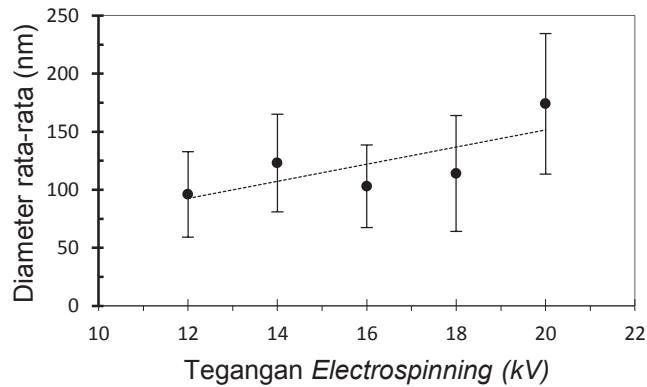
Gambar 5. Morfologi permukaan serat nano silika: (a) TP12, (b) TP14, (c) TP16, (d) TP18, dan (e) TP20.

Ukuran Diameter Serat

Diameter serat dapat dilihat melalui morfologi permukaan sampel dengan pengukuran menggunakan ImageJ pada 100 data serat tiap sampel. Distribusi ukuran diameter serat nano silika ditampilkan pada **Gambar 6**. Berdasarkan pengukuran, distribusi diameter masing-masing sampel TP12, TP14, TP16, TP18, dan TP20 yaitu 80, 80, 70, 60, dan 150 nm, sedangkan diameter rata-rata masing-masing sampel adalah $(10 \pm 4) \times 10$ nm, $(12 \pm 4) \times 10$ nm, $(10 \pm 4) \times 10$ nm, $(11 \pm 5) \times 10$ nm, dan $(17 \pm 6) \times 10$ nm. Berdasarkan data distribusi diameter serat nano silika dapat dinyatakan terjadi penurunan diameter serat seiring bertambahnya tegangan yang diberikan. Menurut penelitian Zhang et al. (2005), peningkatan tegangan akan meningkatkan kekuatan medan listrik, sehingga gaya tolak elektrostatik pada pancaran larutan meningkat dan mendukung pembentukan serat yang lebih tipis. Di sisi lain, larutan juga akan dikeluarkan dari ujung kapiler dengan lebih cepat saat pancaran dikeluarkan dari kerucut Taylor dan menjadi penyebab peningkatan diameter serat [34]. Hal ini bersesuaian juga dengan diameter rata-rata serat nano silika pada kelima sampel yang dihasilkan. Diameter rata-rata serat nano silika membuktikan bahwa serat yang terbentuk adalah serat nano karena berukuran <1000 nm [35]. Hubungan tegangan electrospinning dengan diameter rata-rata serat nano silika dapat dilihat pada **Gambar 7**. Dengan melihat estimasi standar deviasi, maka dapat dilihat bahwa grafik diameter rata-rata serat nano silika memiliki kecenderungan linier dan terjadi peningkatan seiring bertambahnya tegangan electrospinning yang diberi.



Gambar 6. Distribusi ukuran diameter serat nano pada sampel: (a) TP12, (b) TP14, (c) TP16, (d) TP18, dan (e) TP20.

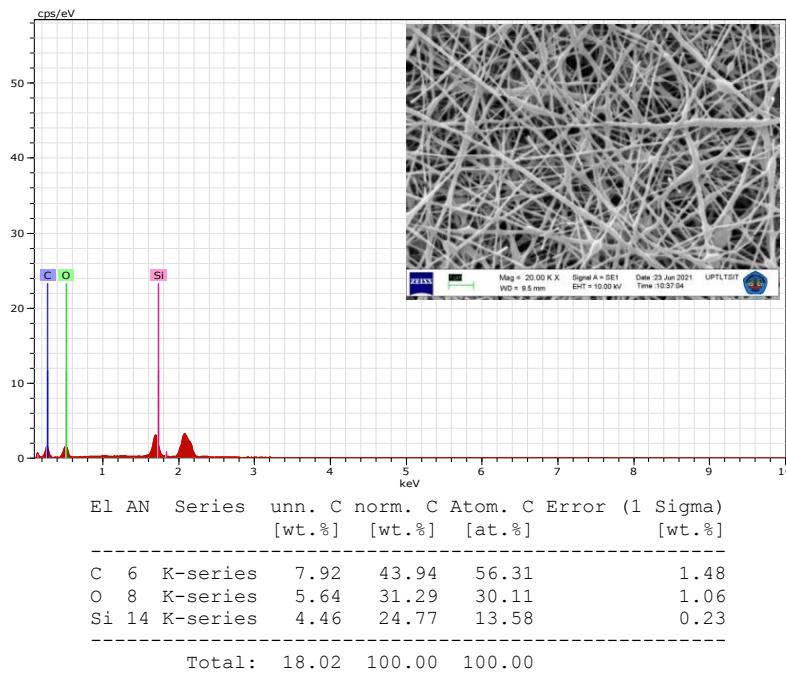


Gambar 7. Pengaruh tegangan terhadap ukuran diameter rata-rata serat nano silika.

Komposisi Unsur Serat

Spektrum EDS ditampilkan pada **Gambar 8**. Analisis EDS bertujuan untuk mengkonfirmasi keberadaan elemen pada serat nano silika yang sebelumnya di dalam larutan silika/PVA pada hasil uji FTIR.

Hasil EDS menunjukkan keberadaan tiga elemen penyusun pada serat nano silika, yaitu C, O, dan Si. Keberadaan elemen C, O, dan Si juga terlihat pada hasil karakteristik FTIR larutan silika/PVA dengan kehadiran ikatan gugus fungsi -OH, C=O serta gugus Si-O dan Si-O-Si. Hal tersebut membuktikan terjadinya ikatan yang kuat antara prekusor silika (TEOS) dengan PVA setelah dilakukan proses electrospinning saat larutan silika/PVA sudah membentuk serat nano silika (Raza, 2018).



Gambar 8. Komposisi unsur serat nano silika TP18

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil sintesis, larutan silika/PVA dengan pH 2, viskositas 0,329 Pa.s, dan tegangan permukaan (30 ± 4) dyn/cm dapat dipintal menjadi serat nano silika dengan metode electrospinning. Gugus fungsi larutan silika/PVA yang terbentuk yaitu –OH, C-H, CH₂, C=O, Si-O, dan Si-O-Si menunjukkan terjadinya ikatan silang antara silika dan PVA, yang juga dikonfirmasi terbentuk pada serat nano silika dengan munculnya elemen C, O, dan Si pada hasil EDS serat nano silika. Tegangan electrospinning terbukti menunjukkan pengaruh terhadap pembentukan serat nano silika dilihat melalui morfologi permukaan serat. Morfologi permukaan menunjukkan serat nano silika semakin kontinu dan manik-manik relatif lebih berkang seiring bertambahnya tegangan electrospinning. Dengan memperhatikan estimasi standar deviasi, grafik diameter rata-rata serat menunjukkan kecenderungan linier dan terjadi peningkatan seiring bertambahnya tegangan electrospinning. Serat nano silika yang dihasilkan memiliki diameter yang relatif naik seiring dengan meningkatnya tegangan electrospinning, dengan diameter serat mulai dari 60 – 150 nm.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] H. N. Cheng, L. J. Doemeny, C. L. Geraci, D. G. Schmidt, R. E. L. Boulevard, N. Orleans, U. States, A. Way, S. Diego, and U. States, "Nanotechnology Overview: Opportunities and Challenges," in *Nanotechnology: Delivering on The Promise*, vol. 1, Wasington: American Chemical Society (ACS), 2016, pp. 1-12.
- [2] S. B. Mitra, "Nanoparticles for Dental Materials: Synthesis, Analysis, and Applications," in *Emerging Nanotechnologies in Dentistry*, Second., vol. 2, K. Subramani and W. Ahmed, Eds. United States: Elsevier Inc., 2018, pp. 17-39.
- [3] A. Mourhly, M. Khachani, A. El Hamidi, M. Kacimi, M. Halim, and S. Arsalane, "The Synthesis and Characterization of Low-Cost Mesoporous Silica SiO₂ from Local Pumice Rock," *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 35, pp. 1-7, Jan. 2015.
- [4] M. Sarikaya, T. Depci, R. Aydogmus, A. Yucel, and N. Kizilkaya, "Production of Nano Amorphous SiO₂ from Malatya Pyrophyllite," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 44, no. 5, p. 52004, Oct. 2016.

- [5] E. Hutchings, "Engineering and Sciences," California Institute of Technology, United States, p. 22, Feb-1960.
- [6] K. E. Drexler, "Molecular engineering: An Approach to The Development of General Capabilities for Molecular Manipulation," Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., vol. 78, no. 9, pp. 5275-5278, 1981.
- [7] M. F. Ashby, D. L. Schodek, and P. J. Ferreira, *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*. USA: Elsevier, 2009.
- [8] T. Pirzada, S. A. Arvidson, C. D. Saquing, S. S. Shah, and S. A. Khan, "Hybrid Silica-PVA Nanofibers via Sol-Gel Electrospinning.", *Langmuir*, vol. 28, no. 13, pp. 5834-44, Apr. 2012.
- [9] P. Aghasiloo, M. Yousefzadeh, M. Latifi, and R. Jose, "Highly Porous TiO₂ Nanofibers by Humid-Electrospinning with Enhanced Photocatalytic Properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 790, pp. 257-265, Jun. 2019.
- [10] J. Doshi and D. H. Reneker, "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers," *J. Electrostat.*, vol. 35, pp. 151-160, 1995.
- [11] F. K. Ko and Y. Wan, *Introduction to Nanofiber Materials*, vol. 9780521879. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
- [12] A. Barhoum, M. Bechelany, and A. Makhlof, *Handbook of Nanofibers*. Switzerland: Springer International Publishing, 2019.
- [13] L. Cui, Y. Song, F. Wang, Y. Sheng, and H. Zou, "Electrospinning Synthesis of SiO₂-TiO₂ Hybrid Nanofibers with Large Surface Area and Excellent Photocatalytic Activity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 488, pp. 284-292, Sep. 2019.
- [14] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, and Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. Singapore: WORLD SCIENTIFIC, 2005.
- [15] S.-S. Choi, S. G. Lee, S. S. Im, S. H. Kim, and Y. L. Joo, "Silica Nanofibers from Electrospinning/Sol-Gel Process," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 22, no. 12, pp. 891-893, 2003.
- [16] J. Geltmeyer, L. Van der Schueren, F. Goethals, K. De Buysser, and K. De Clerck, "Optimum Sol Viscosity for Stable Electrospinning of Silica Nanofibres," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 67, no. 1, pp. 188-195, Jul. 2013.
- [17] J. Geltmeyer, J. De Roo, F. Van den Broeck, J. C. Martins, K. De Buysser, and K. De Clerck, "The Influence of Tetraethoxysilane Sol Preparation on The Electrospinning of Silica Nanofibers," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 77, no. 2, pp. 453-62, Sep. 2015.
- [18] M. H. Ugur, B. Oktay, A. Gungor, and N. Kayaman-Apohan, "Highly Thermally Resistant Hydrophobic Poly(Vinyl Alcohol)-Silica Hybrid Nanofibers," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 83, no. 7-8, pp. 885-897, 2018.
- [19] M. Shahhosseiniinia, S. Bazgir, and M. D. Joupari, "Fabrication and Investigation of Silica Nanofibers via Electrospinning," *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, vol. 91, no. 2017, pp. 502-511, Sep. 2018.
- [20] A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, vol. 1. Boston, MA: Springer US, 1998.
- [21] K. Pal and F. Gomes, *Nanofabrication for Smart Nanosensor Applications*. Netherland: Elsevier Inc., 2020.
- [22] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. London: Academic Press, Inc., 1998.
- [23] S. K. Tiwari and S. S. Venkatraman, "Importance of Viscosity Parameters in Electrospinning : of Monolithic And Core - Shell Fibers," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 5, pp. 1037-1042, 2012.
- [24] A. H. Boonstra and T. N. M. Bernards, "The Dependence of The Gelation time on The Hydrolysis Time in a Two-Step SiO₂ Sol-Gel Process," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 105, pp. 207-213, 1988.

- [25] N. Venkatathri, "Synthesis of Silica Nanosphere from Homogeneous and Heterogeneous Systems," vol. 30, no. 6, pp. 615-617, 2007.
- [26] D. Levy and M. Zayat, Eds., *The Sol-Gel Handbook: Syntesis, Characterization, and Applications*. Germany: Wiley-VCH: Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [27] A. Kausar, "Innovations in Poly(Vinyl Alcohol) Derived Nanomaterials," *Adv. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 3, pp. 5-22, Sep. 2020.
- [28] S. Tungprapa, T. Puangparn, M. Weerasombut, I. Jangchud, P. Fakum, S. Semongkhol, C. Meechaisue, and P. Supaphol, "Electrospun Cellulose Acetate Fibers: Effect of Solvent System on Morphology and Fiber Diameter," *Cellulose*, vol. 14, no. 6, pp. 563-575, Oct. 2007.
- [29] M. A. Raza, A. Islam, A. Sabir, N. Gull, I. Ali, R. Mehmood, J. Bae, G. Hassan, and M. U. Khan, "PVA/TEOS Crosslinked Membranes Incorporating Zinc Oxide Nanoparticles and Sodium Alginate to Improve Reverse Osmosis Performance for Desalination," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 22, p. 47559, Jun. 2019.
- [30] K. Sasipriya, R. Suriyaprabha, P. Prabu, and V. Rajendran, "Synthesis and Characterisation of Polymeric Nanofibers Poly (Vinyl Alcohol) and Poly (Vinyl Alcohol)/Silica using Indigenous Electrospinning Set Up," *Mater. Res.*, vol. 16, no. 4, pp. 824-830, Apr. 2013.
- [31] N. V. Bhat, M. M. Nate, M. B. Kurup, V. A. Bambole, and S. Sabharwal, "Effect of γ -Radiation on The Structure and Morphology of Polyvinyl Alcohol Films," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 237, no. 3-4, pp. 585-592, Aug. 2005.
- [32] T. Pirzada and S. S. Shah, "Water-Resistant Poly(Vinyl Alcohol)-Silica Hybrids through Sol-Gel Processing," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 37, no. 4, pp. 620-626, Apr. 2014.
- [33] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, and Y. Xia, "Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications," *Chemical Reviews*, vol. 119, no. 8. American Chemical Society, pp. 5298-5415, 24-Apr-2019.
- [34] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, and J. Sheng, "Study on Morphology of Electrospun Poly (Vinyl Alcohol) Mats," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, pp. 423-432, 2005.
- [35] R. A. Chapman, *Applications of Nonwovens in Technical Textiles*. vol. 22, no. 9. New Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2010.

ANALISIS MIKROPLASTIK PADA AIR DAN SEDIMENT DI PANTAI TELUK LAMPUNG DENGAN METODE FT-IR (FOURIER TRANSFORM INFRARED)

Eva Octarianita¹, Endang Linirin Widiastuti², Tugiyono¹

^{1,2,3}Jurusan Biologi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, UNILA, Lampung,
35141, Indonesia

Email : evaoctarianita55@gmail.com, elwidi@yahoo.com, tugiyono.1964@fmipa.unila.ac.id

ABSTRAK

Plastik merupakan kemasan yang banyak digunakan dalam berbagai sektor kehidupan. Sampah plastik yang telah lama tercemar di perairan, akan mengalami degradasi menjadi partikel-partikel kecil plastik yang disebut mikroplastik. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui adanya kandungan mikroplastik pada air dan sedimen di Pantai Teluk Lampung Kabupaten Pesawaran, Provinsi Lampung. Pengambilan sampel air dan sedimen dilakukan di tiga stasiun yang berbeda yaitu Pulau Tegal, Pulau Pasaran, dan Dermaga Sebalang. Terdapat empat jenis mikroplastik yang ditemukan yaitu fiber, fragment, granula dan film. Pada sampel air ditemukan pencemaran paling tinggi dengan rata-rata 34,5 ind/m³ dan pada sampel sedimen pencemaran paling tinggi dengan rata-rata 860 ind/kg. Hasil uji FT-IR ditemukan *polyhlyene* (PE), *polythelyene theraphthalate* (PET), *Polypropylene* (PP), *polystes* (PES), *polyethylene terephthalate* (PETE), dan *polyvinyl chloride* (PVC).

Kata kunci: Mikroplastik, Pantai Teluk Lampung, Air dan Sedimen

ABSTRACT

Plastic is a packaging that is widely used in various sectors of life. Plastic waste that has long been polluted in the waters will degrade into small plastic particles called microplastics. This study aims to determine the presence of microplastic content in water and sediment at Teluk Lampung Beach, Pesawaran Regency, Lampung Province. Sampling water and sediment was carried out at three different stations Tegal Island, Pasaran Island, and Sebalang Pier. There are four types of microplastics found *fiber*, *fragment*, *granule* and *film*. The water sample found the highest pollution with an average of 34,5 ind/m³ and in the sediment sample the highest pollution with an average of 860 ind/kg. The results FT-IR founds *polyhlyene* (PE), *polythelyene theraphthalate* (PET), *Polypropylene* (PP), *polystes* (PES), *polyethylene terephthalate* (PETE), dan *polyvinyl chloride* (PVC).

Keywords: Microplastics, Teluk Lampung Beach, Water and Sediment

PENDAHULUAN

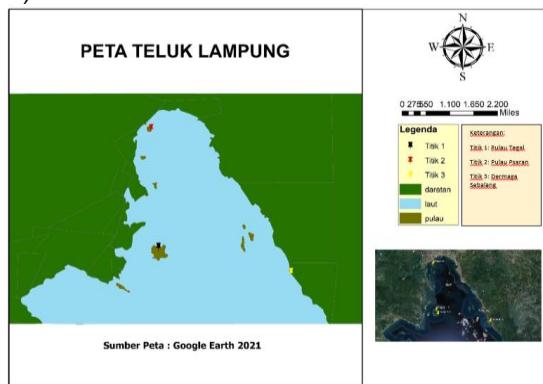
Sampah merupakan masalah bagi masyarakat di seluruh dunia. salah satu jenis sampah yang banyak ditemukan di perairan adalah sampah plastik. Plastik memiliki banyak keunggulan mulai dari harga yang ekonomis, tahan lama atau tidak mudah rusak, ringan serta mudah untuk didapat sehingga menjadikan penggunaan plastik semakin diminati

oleh masyarakat. Plastik juga merupakan kemasan yang banyak digunakan dalam berbagai sektor kehidupan. di Indonesia banyak sampah plastik yang tertumbuk hingga menjadi bukit sampah. Peningkatan penggunaan plastik setiap tahun. mengakibatkan pencemaran lingkungan semakin tinggi. Menurut Galgani (2015) hampir 95% sampah perairan didominasi oleh sampah jenis plastik. dari total sampah yang terakumulasi di senianya garis pantai hingga dasar laut. Sampah plastik akan mengalami degradasi di perairan yakni terurai menjadi partikel-partikel kecil plastik yang disebut mikroplastik. Sampah plastik dapat terurai menjadi bagian-bagian kecil berukuran sekitar 0.1 - 15000 µm. Plastik yang telah bermuara dinerairan laut perlahan-lahan akan mengalami perusakan ukuran yang disebabkan adanya aktivitas sinar UV dan juga dapat disebabkan adanya gelombang yang menyebabkan abrasi sehingga plastik akan terakumulasi (Hidalgo et al.. 2012). Mikroplastik hadir dalam bermacam-macam kelompok yang sangat bervariasi dalam hal ukuran. bentuk. warna. komposisi. massa jenis. dan sifat-sifat lainnya. Lingkungan yang terkontaminasi mikroplastik mewakili vektor potensial untuk pengenalan polutan beracun yang mengandung racun ke dalam jaring makanan (Crawford dan Quinn. 2017). Secara tidak langsung mikroplastik yang berukuran sangat kecil dan jumlahnya banyak di lautan membuat sifatnya ubiquitous dan bioavailability bagi organisme akuatik tinggi. Akibatnya dapat termakan oleh biota laut (Boucher et al.. 2016). Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui jumlah. perbedaan bentuk. warna dan polimer apa saja yang terkandung pada mikroplastik dalam sampel air, sedimen dan biota laut di Teluk Lampung.

METODE PENELITIAN

1. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Teluk Lampung, Provinsi Lampung pada bulan Maret 2021. Pengambilan sampel air, sedimen dan biota laut di tiga lokasi yang berbeda yaitu Pulau Tegal, Pulau Pasaran dan Dermaga Sebalang (Gambar 1) disetiap lokasi diambil tujuh substansi sampel dengan jarak antara satu titik dengan yang lainnya yaitu 10-20 meter (Sagawa et al., 2018).



Gambar 1. Peta lokasi penelitian pada Teluk Lampung

Pada setiap lokasi pengambilan sampel mewakili semua kegiatan masyarakat di Lampung. Seperti Pulau Tegal mewakili tempat pariwisata laut, Pulau Pasaran mayoritas penduduknya bermata pencarian sebagai pengolah hasil laut dan budidaya kerang dan lobster sedangkan Dermaga Sebalang merupakan pelabuhan bongkar muat barang serta dekat dengan pabrik-pabrik besar.

2. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan di penelitian ini adalah alat-alat gelas laboratorium, cool box dan dry ice, timbangan analitik 0.1, oven, plankton net (diameter 30 cm dan Mesh 270), alat tulis, mikroskop stereo, Magnetic stirrer, Glass Filter Whatman GF/C 1.2 µm, GPS

(Global Positioning System), saringan (mesh 355 μm) dan seperangkat alat FT-IR (Faourier Transfrom Infrared). Bahan yang digunakan dalam penelitian ini air, sedimen dan biota laut, aquades, NaCl (Natrium Klorida) jenuh, dan KOH (Kalium hidroksida) 10%.

3. Prosedur Pengambilan Sampel

Pengambilan sample air di permukaan air laut menggunakan *plankton net* (diameter 30 cm dan mesh size 200 μm) sebanyak 200 ml dan pengambilan sampel sedimen didasar laut dengan kedalaman 1-2 meter sebanyak 250 g, kemudian sampel dimasukan kedalam cool box untuk dianalisis di laboratorium.

4. Identifikasi Sampel

Identifikasi mikroplastik pada air, sedimen dan biota laut dilakukan metode dengan beberapa tahap. Sampel air ditambahkan KOH 10 % sebanyak 1:3 selama 1x24 jam (Tahir et al., 2019). Sampel sedimen dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 70° C selama 48 jam, kemudian disaring menggunakan ayakan mesh 355 μm ditimbang 50 g. ditambahkan NaCl jenuh 3:1 dan diaduk selama 2 menit (Claessens et al., 2011), rendam selama 24 jam. Pada sampel biota laut ditemukan teripang dan kerang dara. Pada teripang yang digunakan hanya bagian usus dan lambung, sedangkan pada kerang dara seluruh jaringan digunakan. Pada biota ditambahkan KOH 10% sebanyak 100 ml kemudian diinkubasi selama 1x24 jam pada suhu 60° C untuk menghilangkan materi organik pada biota. Selanjutnya seluruh sampel difiltrasi menggunakan vaccum pump dengan kertas saring selulosa nitrat ukuran pori 0,45 μm dipindahkan pada cawan petri.

$$KM = \frac{\text{jumlah partikel mikroplastik}}{\text{volume air tersaring}}$$

Keterangan:

KM : Kelimpahan mikroplastik (individu/ m^3)

$$KM = \frac{\sum MP \text{ (mikroplastik)}}{\text{sampel}} \times 1000 \text{ (kg)}$$

Keterangan :

KM : Kelimpahan mikroplastik (individu/kg)

$\sum MP$: Jumlah Mikroplastik yang ditemukan pada sedimen

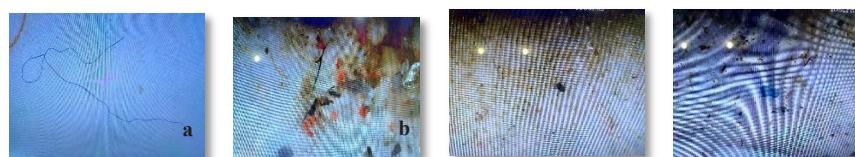
5. Analisis Data

Data yang didapat selanjutnya akan dianalisis secara deskriptif kualitatif. Hasil identifikasi kandungan mikroplastik dalam air dan sedimen ditampilkan dalam bentuk foto hasil Mikroskop. Data jumlah dan jenis (bentuk) mikroplastik disajikan dalam bentuk tabel dan grafik. Dan hasil identifikasi jenis mikroplastik dalam air dan sedimen menggunakan alat FT-IR akan ditampilkan dalam bentuk diagram panjang gelombang hasil mikroskopi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Identifikasi Mikroplastik

Hasil penelitian yang dilakukan di Teluk Lampung menunjukkan adanya kontaminasi mikroplastik pada air, sedimen dan biota laut di tiga lokasi yang berbeda. Dari ketiga lokasi tersebut ditemukannya empat jenis mikroplastik yang ditemukan yaitu mikroplastik jenis fiber, fragment, granula dan film (Gambar 2).



Gambar 2. a) Fiber b) Fragment c) Granula d) Film

Sumber mikroplastik jenis fiber yang berasal dari kain sintetis atau jaring ikan. Menurut Sandrila *et al.*, (2019), adanya aktivitas nelayan seperti penangkapan ikan dengan menggunakan berbagai alat tangkap, dimana dari alat tersebut ada yang berbahan dasar tali (fiber) maupun karung plastik yang telah mengalami degradasi.

Mikroplastik jenis fragment merupakan mikroplastik yang berasal dari sampah botol bekas minuman, pecahan galon air dan potongan pipa paralon (Dewi *et al.*, 2015). Mikroplastik tersebut perlahan-lahan akan menjadi partikel-partikel yang lebih kecil dengan bantuan panas, cahaya matahari, proses fisik (gelombang) dan kimia. Mikroplastik tipe granula atau butiran pada umumnya berasal dari pabrik-pabrik yang menggunakan plastik yang diitemukan didalam produk kecantikan dan produk kebersihan yang disebut sebagai *microbeads* (Faruqi, 2019).

Mikroplastik yang terdapat di Pulau Tegal, Pulau Pasaran dan Dermaga Sebalang pada sampel air memiliki hasil rata-rata kelimpahan mikroplastik yang beragam (Tabel 1). Tipe fiber merupakan mikroplastik yang mendominasi di Pulau Tegal dan Pulau Pasaran dengan rata-rata 10,8 ind/m³ dan 17,1 ind/m³. Meskipun jenis fiber mendominasi di Pulau Tegal dan Pulau Pasaran tetapi jenis fragment dan granula memiliki rata-rata kelimpahan yang cukup banyak di setiap lokasi hanya saja di Dermaga Sebalang mikroplastik tipe fragment tidak ditemukan. Pulau Pasaran memiliki rata-rata kelimpahan paling tinggi diantara Pulau Tegal dan Dermaga Sebalang.

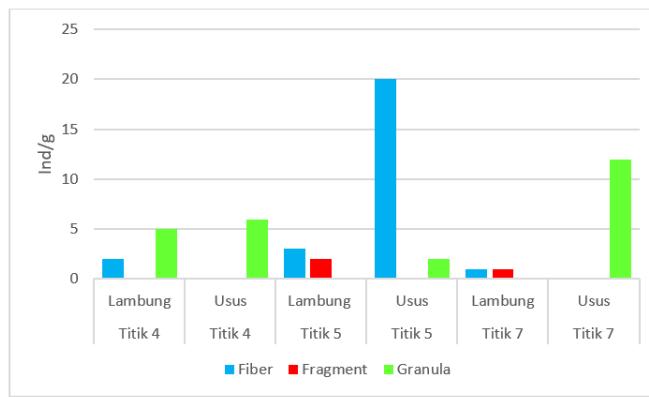
Pada sampel sedimen dari ketiga lokasi memiliki rata-rata kelimpahan mikroplastik yang mendominasi yaitu jenis fiber sebesar 306 ind/kg, 193 ind/kg dan 140 ind/kg. berbeda dari sampel air di sampel sedimen ditemukan mikroplastik tipe film tersebut disebabkan adanya sampah kantong plastik kemasan makanan yang mengendap di dasar sedimen (Dewi *et al.*, 2015). Film merupakan salah satu jenis mikroplastik yang asalnya dari plastik transparan yang mengalami degradasi (Hiwari, 2019). Selain itu, mikroplastik jenis film di laut disebabkan karena faktor densitas yang rendah dan cenderung mudah terbawa arus dan gelombang yang kemudian berkumpul di laut (Hastuti, 2014).

Tabel 1. Rata-rata Kelimpahan Mikroplastik pada Air

Titik Lokasi	Rata-rata Kelimpahan Mikroplastik		
	Fiber	Fragment	Granula
Pulau Tegal	10,8 ind/m ³	0,4 ind/m ³	4,2 ind/m ³
Pulau Pasaran	17,1 ind/m ³	4,2 ind/m ³	8,4 ind/m ³
Dermaga Sebalang	3,4 ind/m ³	0	7,4 ind/m ³

Tabel 2. Rata-rata Kelimpahan Mikroplastik pada Sedimen

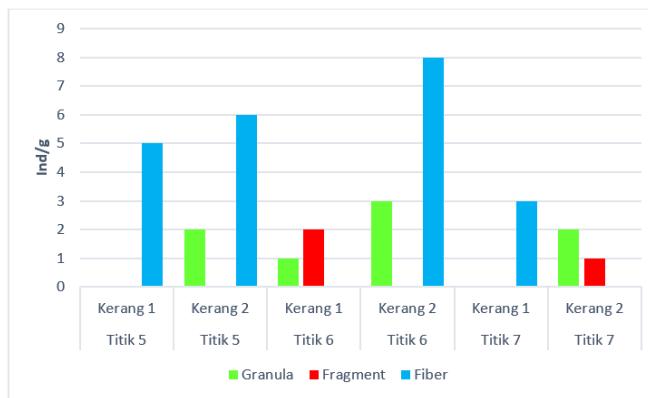
Titik Lokasi	Rata-rata Kelimpahan Mikroplastik			
	Fiber	Fragment	Granula	Film
Pulau Tegal	306 ind/kg	140 ind/kg	0	72 ind/kg
Pulau Pasaran	193 ind/kg	123 ind/kg	187 ind/kg	0
Dermaga Sebalang	140 ind/kg	129 ind/kg	274 ind/kg	0



Gambar 3. Jumlah Mikroplastik pada Teripang di Pulau Tegal

Mikroplastik yang ditemukan pada biota yaitu jenis teripang dan kerang dara. Teripang ditemukan di lokasi Pulau Tegal. Mikroplastik yang dominan ditemukan yaitu jenis fiber terdapat dibagian usus teripang yaitu sebesar 20 ind/g (Gambar 3).

Hasil identifikasi kandungan mikroplastik pada kerang yang ditemukan di Pulau Pasaran, paling tinggi pada titik 6 kerang (2) yaitu sebesar 8 ind/g tipe fiber dan pada tipe granula sebesar 3 ind/g, sedangkan mikroplastik tipe fragment yang paling tinggi terdapat pada titik 6 kerang (1) sebanyak 2 ind/g (Gambar 4).



Gambar 4. Jumlah Mikroplastik pada Kerang Dara di Pulau Pasaran

Mikroplastik jenis fiber yang paling mendominasi di semua lokasi pengambilan sampel dikarenakan mikroplastik jenis fiber ada kaitannya dengan aktifitas manusia yang bersumber dari jaring pancing maupun pakaian yang sudah tidak digunakan yang mengalami gesekan kemudian terurai menjadi partikel plastik dengan ukuran yang sangat kecil yang kemudian terbawa arus masuk ke perairan. Sesuai yang dikemukakan oleh Nor dan Obbard (2014) yang mengatakan bahwa mikroplastik jenis fiber berasal dari degradasi dari berbagai aktifitas nelayan baik itu dari alat tangkap maupun dari tali dari kapal yang terurai masuk ke perairan dan terakumulasi dalam tubuh biota.

2. Hasil Uji FT-IR (Fourier Transform Infrared)

Jenis polimer mikroplastik yang ditemukan pada sampel berdasarkan uji FT-IR yaitu polyhlyene (PE), polythelyene theraphthalate (PET), Polypropylene (PP) dan polystes (PES). Pada polimer polypropylene (PP) dan polyethylene terephthalate (PET), pada umumnya jenis polimer tersebut digunakan untuk kemasan dan minuman yang memiliki tekstur yang halus, transparan dan relatif tipis. Polyhlyene (PE) biasa digunakan untuk kantong plastik dan kontainer sedangkan polystes (PES) untuk perawatan kapal

KESIMPULAN

Jenis mikroplastik yang ditemukan dari ketiga lokasi ada vaitu tipe *fiber, fragment, granula* dan *film*. Di Pulau Pasaran pada sampel air dan sedimen memiliki rata-rata pencemaran mikroplastik yang relatif tinggi. Vaitu sampel air ditemukan rata-rata sebesar 34.5 ind/m³ dengan bentuk mikroplastik tipe fiber yang memiliki warna yang bervariasi yaitu hitam, biru, merah dan ungu. Pada sampel sedimen ditemukan rata-rata sebesar 860 ind/kg dengan bentuk mikroplastik yang banyak ditemukan adalah tipe granula dengan dominan warna hitam. Polimer yang ditemukan pada uji FTIR yaitu polyethylene (PE), polyethylene terephthalate (PET), Polypropylene (PP) dan polystyrene (PES).

DAFTAR PUSTAKA

- Boucher, C., Morin, M., Bendell, L. I., 2016. The influence of cosmetic microbeads on the sorptive behavior of cadmium and lead within intertidal sediments. *A Laboratory Study. Regional Studies in Marine Science.* 3: 1–7.
- Claessens, M., Meester, S. D., Landuyt, L.V., Clerck, K. D., and Janssen, C. R. 2011. Occurrence And Distribution Of Microplastics In Marine Sediments Along The Belgian Coast. *Marine Pollution Bulletin.* 62(10): 2199–2204.
- Crawford, C.B., and Quinn, B. 2017. The biological impacts and effects of contaminated microplastics, in: *Microplastic Pollutants*. Elsevier. 159–178.
- Crawford, C.B., Quinn, B., 2017b. Microplastic identification techniques, in: *Microplastic Pollutants*. Elsevier. 219–267.
- Dewi, I. S., Budiarsa, A. A., Ritonga, I. R. 2015. Distribusi mikroplastik pada sedimen di muara badak, Kabupaten Kutai Kartanegara. *Dipik.* 4 (3): 121–131.
- Faruqi, H. M. 2019. Persebaran dan Komposisi dan Kelimpahan Mikroplastik di Kali Surabaya Segmen Kecamatan Driyorejo. Skripsi. Program Studi S1 Teknik Lingkungan Departemen Biologi Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga.
- Galgani, F. The Mediterranean Sea: From litter to microplastics. 2015. *Micro 2015: Book of abstracts.*
- Hastuti, A. R., 2014. *Distribusi Spasial Sampah Laut di Ekosistem Mangrove Pantai Indah Kapuk Jakarta*. Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., and Thiel, M. 2012. Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Science & Technology.* 46: 3060–75.
- Hiwari, H. P. 2019. Kondisi Sampah Mikroplastik Di Permukaan Air Laut Sekitar Kupang Dan Rote, Provinsi Nusa Tenggara Timur. *Pros Sem Nas Masy Biodiv Indon.* 5(2): 165–171.
- Nor, N. H. M., Obbard, J. P. 2014. Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems. *Marine Pollution Bulletin.*, 79(1-2): 278–283.
- Sagawa, N., Kawai, K., Hinata, H., 2018. Abundance And Size Of Microplastics In A Coastal Sea: Comparison Among Bottom Sediment, Beach Sediment, And Surface Water. *Marine Pollution Bulletin.* 133: 532–542.
- Sandrila Putri Elsa, M. F. 2019. Jenis dan Kepadatan Mikroplastik di Kawasan Pantai Desa Manggung Kota Pariaman Provinsi Sumatera Barat. 6.

TRANSESTERIFICATION OF COCONUT OIL (*COCOS NUCIFERA L.*) INTO BIODIESEL USING ZEOLITE-A CATALYST BASED ON RICE HUSK SILICA AND ALUMINUM FOIL

Herliana, Ilim, W Simanjuntak, K D Pandiangan

Postgraduate Student of Chemistry Department, Lampung University,
Bandar Lampung-35145, Indonesia

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences,
Lampung University,
Bandar Lampung-35145, Indonesia

corresponding author: ilim@fmipa.unila.ac.id

corresponding email : herliana.h19@gmail.com, wasinton.simanjuntak@fmipa.unila.ac.id,
kamisah.delilawati@fmipa.unila.ac.id

ABSTRACT

In this research, zeolite-A was synthesized by hydrothermal method using silica of rice husk and aluminum foil as raw materials. For zeolite preparation, a particular amount of silica was dissolved in NaOH solution which is then aged with variation time of 24–96 hours, the mixed solution was then added with aluminum foil and again aged for 24 hours, the crystallization process was carried out in an oven of 100 °C 96 hours. The resulting zeolite was then calcined at 550 °C for 6 hours. The zeolite characterization by XRD showed that zeolite-A had been formed and had characteristics following the zeolite-A standard from IZA. The resulting zeolite-A has good crystallinity as indicated by the sharp peaks on the resulting diffractogram. The zeolite-A catalytic test on transesterification of coconut oil showed high catalyst performance, characterized by the conversion of fatty acids in coconut oil to methyl esters with 100% conversion percent. The formation of the methyl ester was proven based on the results of the analysis with FTIR and GCMS which showed the characteristics of methyl ester at wavenumbers 1744 cm⁻¹ (C=O), 2922 cm⁻¹ (C—H), 1170 cm⁻¹ (C—O), with the highest percentage in the form of methyl laurate at 31.80%.

Keyword: zeolite-A, hydrothermal, transesterification, biodiesel.

1. Introduction

Along with the increasing human population, the number of transportation, and the development of industry, now the need for fuel continues to increase. The high use of fossil fuels as the main energy source used around the world is not matched by the availability which is increasingly concerned, as a result, it causes several problems such as environmental damage and global warming [1]. Responding to this matter, to reduce the increase in demand for fossil fuels, it is necessary to have alternative and renewable energy. One of the alternative energies that are still being developed by researchers is biodiesel. Biodiesel is considered capable of reducing or replacing fossil fuels, due to several properties such as biodegradable, sustainable, non-toxic combustion, and lower exhaust emissions than diesel fuel [2, 3]. In addition, the attractiveness of the use of biodiesel can be seen from the environmental benefits and production of renewable

resources that allow a balance between agriculture, economic development, and the environment [2, 4, 5].

Biodiesel is methyl ester derived from a catalyzed transesterification reaction, with triglycerides and methanol as reactants [1, 6]. Transesterification is a technique applied to overcome high viscosity problems [7]. Transesterification is becoming increasingly popular because it has many advantages such as higher performance for biodiesel production and fewer facility requirements [8]. Transesterification reactions depend on various parameters: type of raw material and alcohol, the molar ratio of oil to alcohol, reaction temperature, stirring, type of catalyst, concentration, and intensity of agitation [7, 9].

Globally, 95% of industrial biodiesel production depends on vegetable oil, as it offers performance advantages, is a renewable source, and is environmentally friendly. One of the vegetable oils that have great potential to become the raw material for biodiesel is coconut oil. Coconut oil (*Cocos nucifera L.*) commercially is the main source of lauric acid where the lauric acid content in coconut oil reaches 50%. Coconut oil is in great demand in the oleochemical industry because of its composition of fatty acids such as lauric acid and myristic acid, which are the most sought-after fatty acid fractions [10–12]. Coconut oil tends to be easily transesterified and easily identified by its distinctive aroma [13]. In Indonesia, coconut is the main commodity besides palm oil, wherein 2016 the Ministry of Trade recorded that coconut production in Indonesia reached 18.3 million tons and this is the highest in the world [14].

The use of heterogeneous catalysts in making biodiesel is considered more effective because it does not pollute, easily separated from the reaction product, and can be used repeatedly [3, 15]. In this research, the heterogeneous catalyst used was zeolite-A based on rice husk silica. In its application, zeolite-A can act as a catalyst, ion exchange, adsorbent, and membrane [16]. Zeolite-A is a crystalline aluminosilicate which is a porous material with many properties such as high porosity, good thermal stability, ion exchange, molecular sieve, and environmentally friendly, so it is in demand as a catalyst [17, 18].

In this research, rice husks were chosen as a source of silica to synthesize zeolite-A because rice husks are agricultural waste products that are abundant and have great potential as raw materials for making zeolites because, rice husk contains 15–20% inorganic components, where silica is the main constituent with a percentage, namely 93–99% which can be obtained easily by extraction or ashing. The utilization of rice husks is expected to reduce research costs and increase the use-value of rice husks [18, 19].

This research was conducted to obtain methyl ester (biodiesel) and observe the activity of zeolite-A as a catalyst in the producing process. The obtained biodiesel will be proven by FTIR and GC-MS analysis, and the synthesized zeolite will be characterized by XRD and observed how its catalytic activity is in the transesterification reaction.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The raw materials used come from biomass such as coconut oil and rice husks from rice mills in Labuhan Dalam, Tanjung Senang, Bandar Lampung. Other materials such as sodium hydroxide and methanol from Merck, distilled water, aluminum foil, pH indicators, and filter paper.

The instruments used in this research are Fourier Transform Infra Red (FTIR) NICOLET AVATAR 360, X-Ray Diffraction (XRD) PAN analytical type EMPYREAN, and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) Shimadzu GCMS-QP2010 SE.

2.2. Preparation of zeolite-A catalyst

Zeolite-A was synthesized by developing methods and compositions in previous studies [12, 20]. Preparation was carried out by preparing 30 grams of silica rice husk dissolved with NaOH solution (20 grams in 250 mL of distilled water) with a stirring speed of 500 rpm and heated at 70 °C for 3 hours. The sodium silicate solution obtained was then cooled and filtered using filter paper. The filtrate obtained was aged with variation time 24, 48, 72, and 96 hours. The filtrate which has been aged was added with 13.5 grams of aluminum foil, stirring at 500 rpm for 3 hours. The resulting mixture was put into an autoclave and aged for 24 hours. Then the mixture was crystallized in an oven at 100 °C for 96 hours. The gel obtained was filtered, washed with distilled water to pH of 7-8, then dried in an oven at 80 °C for 24 hours. The zeolite solid has been dried was grinding and calcined at a temperature of 550 °C for 6 hours.

2.3. Transesterification of coconut oil

Transesterification was carried out with a reactant ratio of 1: 4, which 25 mL of coconut oil were reacted with 100 mL of methanol with the addition of 10 wt% zeolite-A catalyst in a 250 mL round flask. The mixture was then refluxed at 70 °C for 4 hours. The reflux product was cooled to room temperature, filtered with filter paper, put into a separating funnel, and left to stand for one night.

3. Results and discussion

Characterization of synthesized products using X-rays aims to determine the type of mineral and crystallinity of the zeolite to be synthesized. The diffractogram pattern in Figure 1 shows that there was not much significant difference between the synthesized zeolite-A and the hydrated Linde Type Zeolite-A (LTA) from IZA (International Zeolite-A Association) which has a peak at an adjacent 2θ angle and a zeolite peak well illustrated. This indicates that rice husk silica was a good starting material. Overall it can be seen from Table 1 that the XRD results show significant peaks at angles of 7.18°, 10.16°, 12.44°, 16.10°, 21.64°, 23.96°, 27.10°, 29.92°, and 34.14°, which confirms the formation of the zeolite-A structure. The four synthesized products have good crystallinity which is indicated by the presence of sharp peaks with high intensity in the 2θ area around 7°-34°. From the observations of the four diffraction patterns, it can be said that the treatment of the aging time variation of the sodium silicate solution does not have a significant effect on the peak shift in the resulting 2θ angle, but does affect changes in peak intensity at a certain 2θ angle.

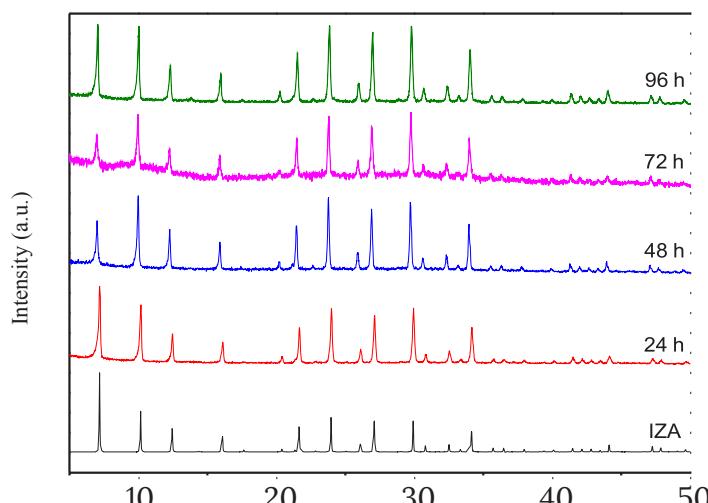


Figure 1. XRD pattern of synthesized zeolite-A with the variation of aging time of sodium silicate solution and zeolite-A (IZA) standard.

Table 1. Comparison of synthesized zeolite-A with the variation of aging

time of sodium silicate solution with standard zeolite-A from IZA based on XRD data obtained.

(IZA)	24 h		48 h		72 h		96 h	
	20	Irel [%]						
7.18	100	7.21	100	7.01	64.97	7.01	41.13	7.07
10.16	51.79	10.18	78.44	9.98	100	9.97	84.52	10.05
12.44	30.14	12.47	39.20	12.26	52.88	12.29	32.42	12.34
16.10	20.24	16.13	25.11	15.92	30.80	15.88	27.85	15.99
21.64	32.30	21.68	48.24	21.46	59.69	21.48	59.66	21.52
23.96	44.04	23.99	75.88	23.76	98.97	23.82	94.99	23.86
27.10	39.75	27.12	66.97	26.89	79.37	26.89	78.96	26.97
29.92	39.69	29.95	75.12	29.71	91.21	29.74	100	29.78
34.14		26.50	34.17	50.35	33.95	61.33	33.97	64.57
							34.03	67.81

In the transesterification reaction of coconut oil, the synthesized zeolite-A showed satisfying catalytic activity. Where the transesterification results of coconut oil in each of the zeolites that were synthesized gave a percent conversion of 100%. As an initial assumption, which indicates that the methyl ester has been formed, it was the distinctive aroma of methyl laurate, which is the highest fatty acid content in coconut oil. To prove the transesterification results have formed a methyl ester compound (biodiesel), the sample was analyzed by FTIR and GC-MS.

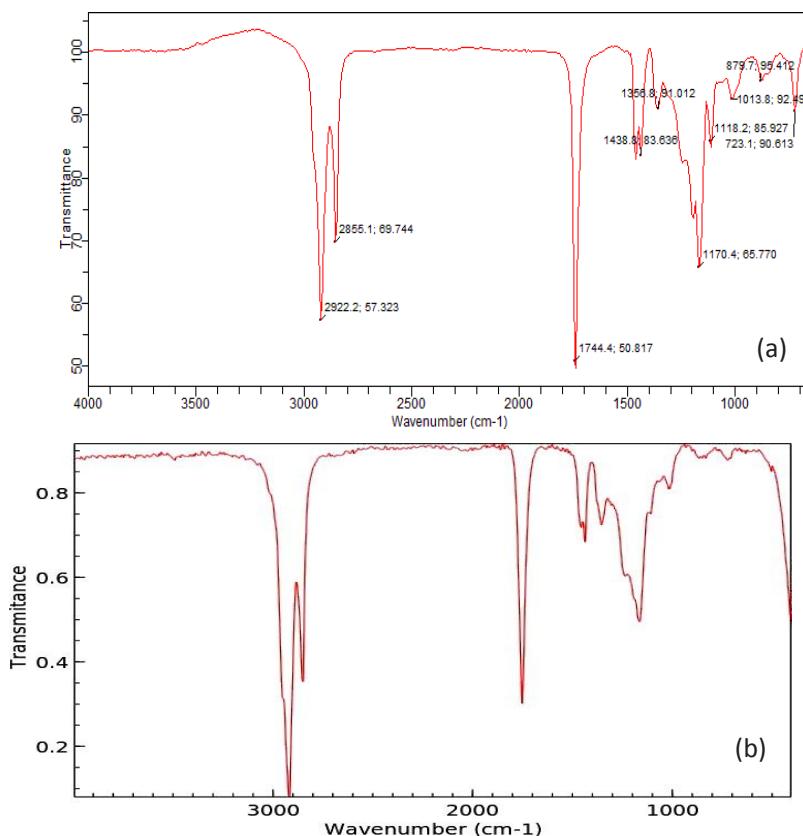


Figure 2. FTIR Spectrum: Biodiesel from transesterification of coconut oil with the zeolite-A catalyst (24 hours) (a) and standard methyl lauric (b).

From the results of the FTIR analysis presented in Figure 2, it shows that the methyl ester was successfully formed by the presence of the C=O strain vibration of the ester functional group at 1744 cm⁻¹, the vibration at the wave number 2922 cm⁻¹ which is calculated as the C—H stretch of —CH₃, 1438 cm⁻¹ and 1170 cm⁻¹, respectively in the spectrum are the bending vibration C—H of the saturated alkane and the stretching vibration of C—O ester. From the spectrum formed shows that the vibrations that occur are by the standards of methyl ester compounds, especially methyl laurate from the NIST Chemistry WebBook, SRD 69.

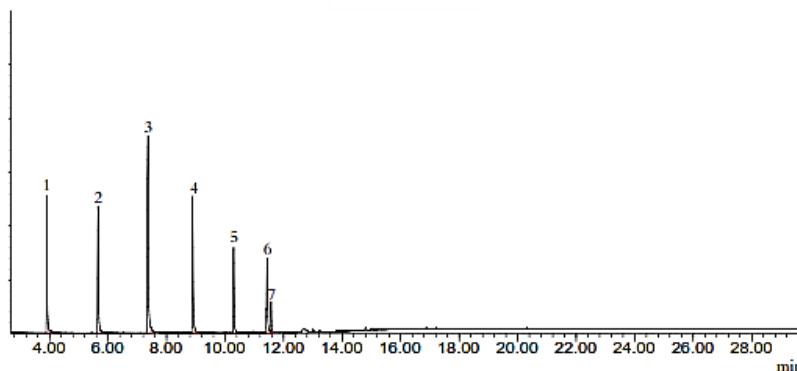


Figure 3. Chromatogram GC-MS biodiesel from transesterification of coconut oil with zeolite-A catalyst (24 hours).

In the final proof that supports the FTIR data, the chromatogram from the GC-MS analysis in Figure 3 shows the existence of seven peaks separated from each other which indicates that the transesterified sample contains seven constituent components. The identification of the seven peaks was carried out by matching the compounds according to the NIST17 Library System reference data presented in Table 2.

Table 2. Biodiesel component from transesterification of coconut oil with the zeolite-A catalyst (24 hours).

No.	Compound name	Molecular formula	Relative amount (%)
1.	Methyl caprylate	C ₉ H ₁₈ O ₂	14,22
2.	Methyl caprate	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	13,84
3.	Methyl laurate	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	31,80
4.	Methyl myristate	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	17,06
5.	Methyl palmitate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	9,45
6.	Methyl elaidate	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	10,38
7.	Methyl stearate	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	3,25

Based on Table 2, the highest composition of methyl ester in biodiesel from coconut oil transesterification was dominated by methyl laurate at 31.80%. This is by the dominant fatty acid content in coconut oil, namely lauric acid as reported by [9, 11]. Transesterification by successfully converting fatty acids contained in coconut oil in to methyl esters (biodiesel).

4. Conclusions

Zeolite-A was successfully synthesized by utilizing silica from rice husks, as proofed by the characteristics it had in accordance with IZA standards. The effect of the aging time of the sodium silicate solution on the development of the structure of the zeolite-A synthesized was proven by XRD analysis which showed that the aging treatment of sodium silicate solution did not have a significant effect on the shift of

peaks in the resulting 2θ angle area, but had an effect on changes in peak intensity at a certain 2θ angle. The synthesized zeolite-A also has a high catalytic activity as indicated by the transesterification of coconut oil with the percent conversion reaching 100% and the conversion of fatty acids contained in coconut oil to methyl esters.

5. References

- [1] Singh A and Gaurav K 2018 Advancement in catalysts for transesterification in the production of biodiesel: A review *J. Biochem. Tech.* **9** 17
- [2] Calero J, Luna D, Luna C, Bautista F M, Romero A A, Posadillo A and Estevez R 2020 Optimization by response surface methodology of the reaction conditions in 1,3-selective transesterification of sun flower oil, by using CaO as heterogeneous catalyst *Mol. Catal.* **484** 110804
- [3] Pandiangan K D, Simanjuntak W, Supriyanto R, Ilim I, Prasetyo P, and Hadi S 2020 Production of magnesium oxides from raw salt solution using electrochemical precipitation method as a heterogeneous catalyst for transesterification of coconut oil *Revista de Chimie* **71** 148
- [4] Giraldo S Y, Rios L A and Suárez N 2013 Comparison of glycerol ketals, glycerol acetates and branched alcohol-derived fatty esters as cold-flow improvers for palm biodiesel *Fuel* **108** 709
- [5] Musa N A, Teran G M and Yaman S A 2016 Characterization of Coconut Oil and its biodiesel *J. Sci. Res. Rep.* **9** 1
- [6] Ramadan M F 2019 *Fruit oils: chemistry and functionality* (Switzerland: Springer Nature)
- [7] Kumar S A A, Sakthinathan G, Vignesh R, Banu J R and Al-muhtaseb A H 2019 Optimized transesterification reaction for efficient biodiesel production using Indian oil sardine fish as feedstock *Fuel* **253** 921
- [8] Wang Y, Wang H, Chuang T, Chen B and Lee D 2014 Biodiesel produced from catalyzed transesterification of triglycerides using ion-exchanged zeolite Beta and MCM-22 *Energy Procedia* **61** 933
- [9] Aniya V K, Muktham R K, Alka K and Satyavathi B 2015 Modeling and simulation of batch kinetics of non-edible karanja oil for biodiesel production: A mass transfer study *Fuel* **161** 137
- [10] Gervajio G C 2012 Fatty acids and derivatives from coconut oil In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (NewYork: Wiley)
- [11] Narayananakutty A, Illam S P and Raghavamenon A C 2018 Health impacts of different edible oils prepared from coconut (*Cocos nucifera*): A comprehensive review *Trends in Food Science & Technology* Health impacts of different edible oils prepared from coconut (*Cocos nucifera*): A comprehensive review & *Trends in Food Science and Technology* **80** 1
- [12] Pandiangan K D and Simanjuntak W 2013 Transesterification of coconut oil using dimethyl carbonate and TiO₂ / SiO₂ heterogeneous catalyst *Indonesian J. Chem.* **13** 47
- [13] Pandiangan K D, Jamarun N, Arief S and Simanjuntak W 2016 Transesterification of Castor oil using MgO / SiO₂ catalyst and Coconut oil as Co-reactant *Orient. J. Chem.* **32** 385
- [14] Dwi PB Y M 2017 *Warta ekspor: Optimalisasi bahan baku kelapa* (Jakarta: Kementerian Perdagangan Republik Indonesia)
- [15] Kumar D and Ali A 2015 Direct synthesis of fatty acid alkanolamides and fatty acid alkyl esters from high free fatty acid containing triglycerides as lubricity improvers using heterogeneous catalyst *Fuel* **159** 845

- [16] Bukhari S and Rohani S 2017 Continuous flow synthesis of zeolite-A from coal fly ash utilizing microwave irradiation with recycled liquid stream *American J. Environ. Sci.* **13** 233
- [17] Simanjuntak W, Pandiangan K D, Sembiring Z and Simanjuntak A 2019 Liquid fuel production by zeolite-A catalyzed pyrolysis of mixed cassava solid waste and rubber seed oil *Orient. J. Chem.* **35** 75
- [18] Su S, Ma H and Chuan X 2016 Hydrothermal synthesis of zeolite-A from K-feldspar and its crystallization mechanism *Adv. Powder Technol.* **27** 139
- [19] Simanjuntak W, Sembiring S, Pandiangan D, Syani F and Situmeang T M 2016 The use of liquid smoke as a substitute for nitric acid for extraction of amorphous silica from rice husk through sol- gel route *Orient. J. Chem.* **32** 2079
- [20] Pandiangan K D, Simanjuntak W, Pratiwi E, and Rilyanti M 2019 Characteristics and catalytic activity of zeolite-a synthesized from rice husk silica and aluminium metal by sol-gel method *Journal of Physics: Conference Series* **1338** 012015

RETERITORIALISASI KELOMPOK PENGEMAR BUDAYA POPULER KOREA: REPRODUKSI IDENTITAS TERHADAP KOREAN WAVE

Ismadiah Wulandari¹, Tina Kartika

Universitas Lampung
Email : 1wdismadiah@gmail.com, 2tina.kartika@fisip.unila.ac.id

ABSTRACT

Information technology and the role of the media encourage the emergence of cultures that are loved by many people around the world. Culture becomes a popular culture because of the contribution of mass media or new media. Korean culture is one of popular culture in Indonesia today. Various behaviors of Indonesian people mimic the culture in Korea, from the style of dress, lifestyle, hairstyle to even the style of speech sometimes imitating the cultural habits. In a world that has deteritorialized, new meanings shown locally because the existence of territorial not stay in one location. Deterritorialization contain reterritorialization with the relocation of meaning in different spaces and places than before. Through literature review and observation, the research aims to understanding formation identity process of Korean fandom (Korean wave) and its relevance to the reterritorialization's context of Korean fandom (Korean wave) in Lampung. The relocation of ke-Korea-an combined with territoriality requirement as part of the adaptation to location. This results in a number of locality such as the creation of local environment in Lampung. A scheme that can be displayed from this case is the negotiation of identity through the re-territorialization, cultural borrowing, fictive kinship as results of social boundaries from community with the production locality.

Keyword : re-territorialization, identity, Korean wave

ABSTRAK

Teknologi informasi dan peran serta media mendorong munculnya budaya-budaya yang disukai oleh banyak orang di seluruh dunia. Budaya menjadi sebuah budaya popular karena adanya kontribusi dari media massa atau new media. Budaya Korea merupakan salah satu budaya popular di Indonesia saat ini. Beragam perilaku masyarakat Indonesia menirukan kebudayaan yang ada di Korea, mulai gaya berpakaian, gaya hidup, model rambut hingga gaya bicarapun terkadang meniru kebiasaan budaya tersebut. Dalam dunia yang mengalami deteritorialisasi, makna- makna baru ditampilkan secara lokal karena eksistensi teritorial tidak bertahan di satu lokasi. Deteritorialisasi memuat reterritorialisasi dengan relokasi makna di berbagai ruang dan tempat yang berbeda dari sebelumnya. Melalui kajian litelatur dan observasi, penelitian ini bertujuan memahami proses pembentukan identitas para penggemar Korea (Korean wave) serta relevansinya terhadap konteks reterritorialisasi kelompok penggemar Korean (Korean wave) di Lampung. Relokasi gagasan ke-Korea-an dipadukan dengan kebutuhan teritorialitas sebagai bagian dari adaptasi lokasi. Hal ini menghasilkan sejumlah kelokalan seperti penciptaan lingkungan lokal di Lampung. Sebuah skema yang ditampilkan dari masalah

ini adalah perundingan mengenai identitas diri melalui re-territorialisasi, cultural borrowing, fictive kinship yang merupakan hasil dari batas-batas sosial masyarakat dengan produksi kelokalan.

Kata kunci : Reteritorialisasi, identitas kelompok, Korean wave

I. PENDAHULUAN

Di zaman globalisasi ini teknologi semakin berkembang. Globalisasi menjadikan interaksi antar warga di seluruh dunia bebas dan terbuka seakan batas dan jarak satu negara dengan negara lainnya menjadi sempit, dan hal itu salah satu dampak globalisasi yaitu perkembangan teknologi.

Teknologi informasi dan peran serta media mendorong munculnya budaya-budaya yang disukai oleh banyak orang di seluruh dunia. "Budaya yang disukai secara luas oleh banyak orang" disebut budaya populer, budaya pop/popular culture, atau budaya massa/mass culture (Storey, 2010). Budaya menjadi sebuah budaya popular karena adanya kontribusi dari media massa atau new media. Budaya Korea menjadi salah satu budaya popular di Indonesia saat ini. Beragam perilaku masyarakat Indonesia menirukan kebudayaan yang ada di Korea, mulai gaya berpakaian, gaya hidup, model rambut hingga gaya bicarapun terkadang meniru kebiasaan budaya tersebut. Bahkan budaya Korea juga dapat merubah hobi dan orientasi hidup seseorang (Armyla Sari, 2019).

Fenomena K-Pop adalah salah satu bukti bahwa masyarakat sedang mengalami gelombang Korea (Korean Wave) atau yang lebih dikenal dengan sebutan Hallyu. Istilah-istilah tersebut merujuk pada makna tentang pengaruh budaya modern Korea di negara-negara yang ada di dunia termasuk Indonesia. Karena berbagai media massa dan masyarakat dunia pun tengah memperhatikan, dan membicarakan fenomena K-Pop. Hal tersebut tanpa disadari menjadikan mereka bagian dari korban industri media (Vani, 2013).

Demam korea sebenarnya menunjukkan cerminan identitas para penikmatnya. Keinginan untuk menonton, dari tempat mana pun, muncul tanpa paksaan. Penonton yang menyaksikan konser secara langsung di stadion, di rumah, atau di ruang terbuka memberikan dukungan kepada para idol-nya penuh kesadaran. Saat itu mereka sebenarnya dihadapkan pada sebuah kondisi penguatan identitas sosial budayanya (Irawan, 2018).

Dampak globalisasi membawa perubahan terhadap cara melihat, memahami, dan merasakan waktu, ruang, dan identitas seseorang. Menurut Appadurai (2004) hal ini berkaitan dengan banyaknya perspektif dari arus global yang bergerak melintasi batas-batas etnik dan negara. Arus global seperti media dan teknologi melintasi batas-batas itu melalui scapes hingga mengubah pemahaman terhadap waktu, ruang, dan identitas sebagai proses yang lebih cair, tidak teratur, dan beragam. Kini budaya global menampilkan sifat tidak statis, menekankan dimensi komparatif yang mengarah pada gagasan tentang kebudayaan sebagai perbedaan (differences), deteritorialisasi, dan disjuncture.

Reteritorialisasi dan deteritorialisasi merupakan dua proses yang terjadi disaat bersamaan dalam budaya global. Inda dan Rosaldo (2010) menggambarkan reterritorialisasi sebagai proses untuk menorehkan ulang budaya ke dalam konteks ruang dan waktu yang baru, merelokasikan budaya ke dalam lingkungan kebudayaan tertentu. Hubungan antara budaya dan tempat-tempat tertentu mungkin saja melemah. Budaya akan menjadi tidak identik lagi dengan tempat tertentu, tapi bukan berarti budaya kehilangan tempat sama sekali. Budaya masih tetap memiliki eksistensi teritorial walaupun cukup tidak stabil (Watloy, 2012).

Proses yang melewati batas teritorial terjadi dalam waktu bersamaan dengan terciptanya makna teritorial. Pada saat proses yang terjadi secara bersamaan itulah

muncul irisan-irisan. Deteritorialisasi selalu mengadung teritorialisasi dalam dirinya sendiri. Meskipun “de” bisa jadi memisahkan budaya dari tempat ke tempat lain, namun teritorialisasi menarik kembali kebudayaan dengan cara lain. Sehingga tidak ada deteritorialisasi tanpa beberapa bentuk reterritorialisasi. Tidak ada juga dislokasi tanpa beberapa relokasi. Serta tidak ada pencabutan terhadap makna keseharian dari tambatannya di lokalitas tertentu tanpa pengembalian mereka secara berbarengan ke dalam lingkungan baru.

Peredaran lintas batas yang terjadi dengan penggemar Korea atau Korean Wafe dapat dilihat dalam kerangka reterritorialisasi. Kelompok penggemar Korea menjadi batas-batas konteks fokus persebaran. Kelompok penggemar Korea secara bersamaan mengonsumsi dan memproduksi identitas dirinya melalui budaya Korea. Bauman (2010) berpendapat bahwa konsumerisme bukan lagi tentang memuaskan kebutuhan, terlepas dari kebutuhan identifikasi atau menjamin diri ke tingkat “berkecukupan”. Aktivitas konsumen tidak lagi mengatur kebutuhan yang terukur dan dapat diartikulasikan, tapi selalu menghindar dan berubah-ubah, dan pada intinya merupakan entitas non-referensial dari needs, motif yang tidak membutuhkan cause atau pembernanan lain.

Di dunia yang menhadapi deteritorialisasi, makna budaya baru ditampilkan secara lokal karena eksistensi teritorial tidak bertahan di satu lokasi saja. Deteritorialisasi memuat reterritorialisasi dengan relokasi makna di beragam ruang dan tempat yang berbeda dari sebelumnya. Misalnya Korean Wape yang mendunia karena melintasi batas-batas etnik dan negara, dan kelompok penggemar budaya Korea saat ini tidak lagi identik dengan asal idolanya (Wuryanta, 2012). Mereka menciptakan kembali teritorial di lokasi- lokasi tertentu yang menjadi konteks dari produksi identitas dan kelokalan mereka.

Konsumsi bisa saja menghasilkan kelokalan, tetapi kelokalan tidak hanya mengonsumsi namun juga memproduksi. Kelompok penggemar budaya Korea mengonsumsi berbagai macam atribut idolanya, mulai dari busana, model rambut, bahkan sampai ke gaya bicara. Dalam waktu yang bersamaan mereka juga memproduksi identitas dirinya melalui rangkaian praktik konsumsi yang mereka lakukan. Kelokalan memfokuskan sifat lokal yang diproduksi secara lokal untuk subjek lokal pula. Oleh karena itu, produksi kelokalan juga merupakan produksi identitas para penggemar Korea karena kelompok penggemar budaya Korea mengonstruksi makna baru melalui atribut-atribut yang mereka kenakan (Nursanti, 2013).

Seorang penggemar budaya Korea bisa dikatakan sebagai konsumen modern apabila produksi simbol, citra, dan informasi yang mereka lakukan berkaitan dengan benda-benda elektronik. Perangkat elektronik ini tidak hanya berperan penting karena fungsi teknikalnya sebagai media informasi, namun karena perannya juga sebagai communicator simbol dan citra. Gaya hidup penggemar Korea dapat memperlihatkan identitasnya dalam suatu kelas sosial tertentu. Di sisi lain peran kelompok juga merupakan penunjang penting dalam investasi sosial karena keanggotaan dalam suatu kelompok sosial mampu meningkatkan nilai sosial individual dan harga diri seseorang (Sari, 2012). Melihat permasalahan tersebut, maka peneliti tertarik untuk mengetahui bagaimana produksi kelokalan yang diwujudkan oleh Korean wape? Dan apa hubungannya reterritorialisasi Korea? terhadap kelompok konteks penggemar.

II. METODE

Penelitian ini menggunakan jenis penelitian studi literatur dengan mencari referensi teori yang relevan dengan kasus atau permasalahan yang ditemukan. Referensi teori yang diperoleh berdasarkan studi literatur akan dijadikan sebagai landasan dasar dan alat utama untuk melaksanakan praktik penelitian di lapangan.

Studi literatur merupakan cara untuk menghimpun data-data atau sumber yang berhubungan dengan topik yang diangkat dalam suatu penelitian yang dipeoleh dari berbagai sumber seperti jurnal, buku dokumentasi, internet dan pustaka. Jenis data yang digunakan penulis dalam penelitian studi literatur ini merupakan data primer dan melakukan obervasi sebagai data sekunder (Annas, 2019).

Subjek dalam penelitian ini adalah kelompok penggemar “Budaya Korea di Lampung”. Berdasarkan himpunan informasi yang didapatkan, berbagai kelompok penggemar budaya Korea yang ada di Indonesia lainnya memiliki aktivitas yang serupa. Sehingga perbedaan penentuan subjek penelitian tidak berdampak signifikan terhadap masalah penelitian.

Kemudian data-data yang sudah diperoleh akan dianalisis menggunakan metode analisis deskriptif. Metode analisis deskriptif dilakukan dengan cara mendeskripsikan fakta-fakta yang kemudian disusun dengan analisis, tidak semata-mata menguraikan, melainkan juga memberikan pemahaman dan penjelasan secukupnya.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN Hasil

Budaya Korea Wave di Lampung

Berkembangnya Korean Pop Culture di Indonesia diawali dengan munculnya drama seri Endless Love pada tahun 2002 di salah satu stasiun televisi swasta. Dengan menampilkan kemasan cerita yang apik, episode yang tidak terlalu panjang, serta penampilan menarik dari para aktor dan aktris yang berbakat. Hal itu yang membuat drama seri Endless Love menjadi awal pembuka masuknya Korean Pop Culture di Indonesia.

Film-film Korea yang tayang tersebut sudah memperoleh lisensi penjualan dari distributor resminya. Hal itu membuat film Korea mulai sejarah dengan berbagai film original Hollywood yang dipasarkan di Indonesia. Jika dilihat dari sisi lain, film Korea sebenarnya memiliki pangsa pasar tersendiri di Indonesia. Disadari atau tidak, sebagian masyarakat Indonesia sudah terpapar pengaruh hallyu. Setelah fenomena hallyu membawa kesuksesan bagi drama Korea, sehingga Pemerintah Korea Selatan berkeinginan untuk mengulang kesuksesan yang sama di bidang movie dan music Korean.

Korean Music atau yang lebih dikenal dengan Korea Pop (KPop) memperkenalkan budaya boyband dan girlband dengan kualitas yang tidak dapat diremehkan serta menua popularitas ke penjuru dunia. Di Indonesia sendiri, sangat banyak fanbase-fanbase K-Pop Idol baik di dunia maya maupun di dunia nyata. Hal itu terjadi, berkat kerjasama antar semua pihak yang terkait. Pengaruh Korean Pop culture dalam kehidupan masyarakat Indonesia meliputi segala aspek mulai dari musik, drama, fashion style, hair style, hingga Korean way of life. Fenomena tersebut bisa dilihat dari banyaknya jumlah fanbase para idol yang ada, baik di dunia maya maupun dunia nyata serta maraknya komunitas virtual pecinta Korea di Indonesia (Simbar, 2016).

Hal tersebut merupakan salah satu dampak dari pola konsumsi media internet yang dilakukan oleh sebagian besar masyarakat Indonesia, sehingga menjadi salah satu faktor penentu bagaimana Korean Wave bisa menyebarluas sampai akhirnya muncul sejumlah komunitas virtual yang anggotanya berasal dari penjuru kota yang ada di Indonesia. Tidak hanya itu, fenomena hallyu juga menjadi penyebab bagi para penggemarnya mengikuti segala hal yang berbau Korea. Hal tersebut semakin terlihat nampak jelas dari meningkatnya jumlah masyarakat Indonesia yang mempelajari bahasa Korea dan budaya Korea, juga semakin banyak restaurant Korea di Indonesia yang berkembang, fenomena itu menunjukkan bahwa semakin meningkatnya minat para pecinta Korea terhadap segala hal yang bebau Korea. Selain itu, segala hal yang berhubungan dengan artis-artis Korea juga diburu oleh para penggemarnya, hal ini terlihat dari banyaknya kegiatan gathering yang dilakukan oleh sesama penggemar

artis Korea, serta maraknya lomba cover dance dan idol star di Indonesia (Simbar, 2016).

Konsumsi budaya pop Korea di kalangan anak muda yang ada di wilayah Lampung bisa di bilang sangat kuat, hal itu terlihat dari hasil penelitian mengenai perilaku anak muda yang menggemari tayangan Korea baik melalui media elektronik seperti televisi atau yang di download secara rutin. Dan dapat dilihat bahwa penggemar tayangan Korea memiliki perilaku-perilaku tertentu. Alasan mengapa mereka senang menonton tayangan Korea di televisi karena wajah cantik dan tampan dari para idol, cerita perjuangan para idol untuk meraih kesuksesan, dan alur cerita yang tidak membosankan dalam drama atau film Korea serta acara-acara Korea dengan konsep baik.

Kegemaran mereka melihat tayangan Korea terus berkembang tidak hanya melalui televisi saja. Para penggemar budaya Korea juga senang melihat melalui internet maupun laptop dengan menyimpan berbagai soft file tentang tayangan Korea. Mereka bisa melihat tayangan Korea di televisi setiap hari, sedangkan melalui media lain, mereka bisa melihat kapan saja waktu yang mereka inginkan. Intensitas konsumsi tayangan Korea sangat tinggi.

Penggemar budaya Korea dilihat juga dari realitas internalnya, yaitu masyarakat yang terbentuk dari penyerapan kembali realitas objektif dan simbolik ke dalam individu melalui proses internalialisasi. Yang mana kenyataan subjektif dilahirkan dari kesadaran individu untuk berinteraksi dengan orang lain. Kesadaran setiap individu selalu berdampingan dengan pengalaman. Individu yang mewakili identitas kelompoknya. Dimana identitas merupakan suatu fenomena yang timbul dari dialektika individu di masyarakat (Kartika, 2012).

Faktor Penyebaran Budaya Korea (*Korean Wave*)

Terdapat banyak faktor yang mempengaruhi cepatnya budaya pop Korea masuk di kehidupan masyarakat. Dari hasil penelitian dengan beberapa informan penggemar Korea yang ada di Lampung, ada faktor-faktor pendorong bagi masyarakat untuk mengkonsumsi budaya pop Korea .

Globalisasi merupakan salah satu faktornya. Globalisasi berposes langsung melalui dua dimensi sekaligus, yaitu dimensi ruang dan waktu. Ditinjau dari dimensi ruang, melakukan interaksi atau komunikasi pada skala dunia akan semakin dipersempit jaraknya dan dari dimensi waktu semakin dipersingkat waktunya dalam berinteraksi dan berkomunikasi pada skala dunia. Fenomena globalisasi berlangsung dalam semua bidang kehidupan mulai bidang ideologi, politik, ekonomi, sosial budaya, pertahanan keamanan, hingga teknologi informasi dan komunikasi.

Perkembangan teknologi ikut serta mendorong perkembangan media. Adanya satelit, internet, handphone, komputer, menciptakan konvergensi media dan teknologi menjadi media baru (new media). Dengan adanya media baru ini memungkinkan untuk seluruh orang dari penjuru dunia dapat berkomunikasi dan bertukar informasi dengan mudah. Hal tersebut juga memudahkan setiap para penggemar budaya Korea untuk berkomunikasi, mendapatkan dan bertukar informasi dari berbagai tempat meskipun dengan jarak yang jauh.

Faktor kedua, juga dipengaruhi oleh para penggiat industri pop Korea yang sangat memahami keinginan pasar Asia. Industri entertainment Korea bersungguh-sungguh dalam memproduksi dan menyebarluaskan budaya pop Korea hingga ke mancanegara, terutama di kawasan wilayah Asia. Produk budaya pop Korea menjadi sangat mudah disukai oleh para penggemarnya karena para penggiat industri disana, memproduksi budaya Korea dengan kualitas yang baik serta didukung oleh bintang yang rata-rata memang berpenampilan menarik. Misalnya film Korea yang terbukti bagus dari segi ide, alur penceritaan serta kualitas teknologi filming akan mampu membentuk basis penggemar yang kuat. Terdapat juga para pelaku grup musik Korea seperti boyband

atau girlband yang penggemarnya jutaan jumlahnya, mereka melakukan yang terbaik untuk menghibur para penggemarnya. Bahkan sebelum menjadi idol mereka menjalani training bertahun-tahun.

Kelokalan Korean Wave: Melihat Ke Luar, Menciptakan Ke Dalam

Globalisasi mengantarkan perubahan yang cukup signifikan terhadap cara orang melihat, memahami, dan merasakan waktu, ruang, serta identitas. Menurut Appadurai (2004) hal itu berkaitan langsung dengan banyaknya hasil perspektif arus global yang bergerak melewati batas-batas etnik dan negara. Arus global seperti media dan teknologi mampu melintasi batas-batas itu melalui cara pandang sehingga mengubah pemahaman orang terhadap waktu, ruang, dan identitas sebagai proses yang lebih lentur, tidak teratur, dan beragam. Dengan demikian budaya global menampilkan sifat tidak statis, menekankan dimensi komparatif yang mengarah pada gagasan tentang kebudayaan sebagai perbedaan (differences), deteritorialisasi, dan disjuncture.

Budaya global bukan sekadar deteritorialisasi tapi juga reterritorialisasi. Hal ini semacam aksi kembarnya yang menangkap sekaligus mengusung subjek budaya dan benda-benda dari lokasi asal kemudian merelokasikan budaya dan benda-benda tersebut kedalam peraturan budaya baru. Budaya yang terdeteritorialisasi dan terpisah dari lokasi asalnya bukan berarti kehilangan teritorialnya sebagai makna dan ruang. Karena disebabkan dengan munculnya makna-makna baru di ruang baru. Proses yang melewati batas-batas teritorial terjadi secara bersamaan dengan terciptanya makna-makna teritorial. Jadi tidak ada deteritorialisasi tanpa beberapa bentuk reterritorialisasi. Tidak ada dislokasi tanpa beberapa relokasi.

Relokasi Budaya Penggemar dan Budaya Korea

Upaya untuk mengidentifikasi budaya penggemar Korea dapat dimulai dengan mengidentifikasi sejumlah ciri dan sifat khas dari diri mereka. Kelompok penggemar budaya Korea (*Korean Wave*) merupakan salah satu dari deretan praktik-praktik konsumsi modern. Ciri yang paling mencolok dari praktik konsumsi adalah atribut-atribut yang ditampilkan oleh penggemar sebagai seorang konsumen. Konsumsi atribut atau barang merupakan realita akan interpretasi identitas dan konsumsi simbolik. Featherstone (2011) menggambarkan jika budaya konsumen bukan sekedar rekayasa permintaan dari efisiensi produk massal atau logika kapitalisme, namun juga berdasarkan produksi simbol, citra, dan informasi oleh kelompok-kelompok, strata, atau bagian-bagian kelas tertentu. Interpretasi identitas seorang penggemar didukung juga oleh *saleability* atau investasi nilai sosial individu berlandaskan kedudukannya di dalam sebuah kelompok sosial.

Penggemar budaya Korea awalnya muncul sebagai bentuk dukungan untuk para idol di Korea Selatan. Istilah *Korean wave* mengacu pada peredaran budaya Korea Selatan di seluruh dunia atau kecintaan terhadap eksport budaya Korea Selatan. Produksi citra simbol, dan informasi mengenai budaya populer Korea melalui siaran konser, drama atau film menyebarkan gagasan tentang *Korean wave* ke ruang-ruang baru. Gagasan tentang *Korean wave* pun mengalami relokasi makna yang diadaptasi melalui keberadaan *new media*.

Kegiatan yang terjadi melalui *new media* (sosial media) berisi kiriman (*posting*) informasi tentang para idol mereka. Mereka saling berbagi informasi seperti jadwal konser musik atau tayangnya sebuah drama atau film, hasil rating yang diperoleh sebuah drama atau film beserta analisisnya. Ketika media sosial (*new media*) menjadi landasan utama yang melahirkan *Korean wave*, informasi yang dibagikan pun semakin beragam. Beragamnya informasi yang muncul membuat pengikut (*followers*) di sosial media yang berasal dari beragam wilayah semakin mengenali identitas dirinya.

Dalam pembahasan Ben Anderson (dalam Armstrong dan Mitchell 2012) tentang *imagined communities*, ia memaparkan bahwa kapitalisme cetak (*print capitalism*) bisa menimbulkan ikatan persaudaraan yang kuat antar anggota sebuah bangsa. Para individu yang menggambarkan dirinya sebagai salah satu anggota sebuah bangsa dapat merasakan ikatan persaudaraan setelah mengetahui jika keberadaan individu lain merupakan bagian dari diri mereka. *Imagined communities* memusatkan bahwa para anggota sebuah bangsa mungkin tidak pernah bertatap muka, namun tetap bisa menyampaikan gagasan kebangsaan melalui narasi simbolik.

Penggunaan teknologi internet melalui media sosial memungkinkan para pengikutnya membayangkan bahwa penggemar lainnya merupakan salah satu dari bagian diri mereka. Para *Korean wave* menyadari jika ada kesamaan identitas antar mereka karena penyebaran narasi simbolik mengenai budaya populer Korea dan praksispraksis yang memperkuat kesamaan identitas mereka. Misalnya penciptaan suasana pada saat menyaksikan langsung konser musik yang diadakan oleh grup idol mereka, atau pada saat menonton drama korea yang ada di televisi.

Kekerabatan Korean Wave,

Kekerabatan Orang-orang Kota

Salah satu hal yang menarik di dalam dinamika penggemar Korea adalah upaya menerapkan konsep keluarga. *Korean wave* berupaya mengaplikasikan identitas kekeluargaan dalam hubungan sosial antar penggemar. Pengaplikasian yang dilaksanakan tidak luput dari terhalangnya pembauran antar penggemar. Hambatan pembauran ini menjadikan adanya proses identifikasi batas sosial terhadap sejumlah penggemar budaya Korea.

Menurut Parsudi Suparlan (2004:42- 45), sebuah keluarga merupakan sebuah satuan kekerabatan dan juga sebuah satuan tempat tinggal serta kehidupan yang ada dalam sebuah komuniti atau masyarakat. Sebuah keluarga bisa terwujud karena adanya hubungan kelamin dan perkawinan. Berlandaskan bentuk yang paling dasar, sebuah keluarga terdiri dari seorang laki-laki dan seorang perempuan, ditambah dengan anak-anak mereka yang biasanya tinggal dalam satu rumah yang sama. Ciri seperti ini merupakan ciri keluarga inti. Mereka bisa menjadi sebuah keluarga yang luas apabila mengalami penambahan jumlah anggota ke l u a r ga yang hidup bersama di dalam sebuah rumah. Satuan kekerabatan juga memiliki fungsi dalam proses terwujudnya kelompok atau satuan-satuan sosial. Orang yang satu saudara cenderung membedakan diri dengan orang yang bukan saudara mereka, dan kecenderungan ini bisa menjadi landasan untuk terwujudnya kelompok-kelompok kekerabatan.

Batas sosial dan kecenderungan untuk membedakan diri yang bisa dilihat dalam hubungan sosial antar *Korean wave* adalah hubungan antara penggemar aktif dengan penggemar pasif. Kategori aktif dan pasif ini mengacu pada *update* atau tidaknya seorang terhadap hal-hal yang berkaitan dengan budaya Korea saat ini. Apabila seorang penggemar *update* mengenai budaya populer Korean saat ini, maka ia akan lebih mudah mengenal para penggemar lainnya. Namun sebaliknya, apabila seorang anggota pasif meng-*update* maka ia akan mengalami kendala untuk bisa mengenal dan berhubungan dengan para penggemar lainnya.

Rujukan partisipatif dalam hubungan sosial para penggemar budaya Korea menunjukkan analogi terhadap definisi keluarga inti dan keluarga luas diatas. Apabila pola hubungan dalam sebuah keluarga inti menunjukkan bentuk dan sifat yang lebih personal di banding pola hubungan dalam keluarga luas, kategorisasi yang membedakan keduanya adalah hasil dari intensitas dan kualitas hubungan. Keluarga inti, yang terwujud dalam kategori anggota aktif, menampilkan bentuk hubungan lebih personal yang berasal dari proses pengenalan dan adaptasi terhadap anggota lain (sesama anggota keluarga inti) dalam waktu yang lama.

Dalam situasi masyarakat perkotaan, Suparlan (2010: 49) menjelaskan bahwa terdapat corak paradoks dalam pengaktifan jati diri keluarga dan kesukubangsaan. Menurutnya, masyarakat perkotaan yang heterogen biasanya mengadopsi budaya yang umum berlaku atau mengadopsi sejumlah unsur-unsur kebudayaan sukubangsa lain yang lebih dominan, namun tetap mengadopsi kebudayaan nasional Indonesia. Mereka juga mengadopsi unsur kebudayaan asing sebagai produk dari intensifnya globalisasi melewati berbagai jalur media massa dan elektronika.

Penggemar budaya Korea cenderung merupakan masyarakat perkotaan yang berasal dari beragam sukubangsa. Konteks teritorial menjadi penting sebagai upaya pengaplikasian konsep kekeluargaan. Perbedaan latar belakang sukubangsa para penggemar budaya Korea menjadikan mereka tidak mengaktifkan jatidiri sukubangsa, melainkan mengadopsi budaya populer (*popular culture*) dari Korea.

Menurut Richard Sennet (1978 dalam Bauman 2010), sebuah kota merupakan pemukiman manusia dimana orang-orang asing cenderung saling bertemu. Pertemuan ini mengalami proses lanjutan ketika orang-orang asing dipertemukan oleh gagasan teritorialitas dan konteks yang ditawarkan.

Ke-Korea-an juga merupakan bagian dari pendalaman unsur budaya populer melalui siaran televisi. Pada level ini terdapat semacam interkoneksi yang menghubungkan penggemar budaya Korea dari satu lokasi ke lokasi lainnya.

Kelahiran Korean wave pun diawali dengan adanya koneksi internet melalui media sosial sehingga membuat para penggemar menyadari keberadaan satu sama lainnya. Kondisi seperti ini dikatakan Anthony Giddens (1991 dalam Ritzer dan Goodman 2010) sebagai transformasi identitas diri yang mengubah aspek-aspek intim dalam kehidupan pribadi menjadi sebuah relasi sosial yang cakupannya begitu luas. Hal ini membuat “diri” dan “masyarakat” saling tergantung dengan lingkungan global sehingga diri menjadi sesuatu yang direfleksikan, diubah, bahkan dibentuk.

Produksi Kelolakan Korean Wave

Para penggemar budaya Korea kerap kali bernyanyi, beraksi dengan sejumlah koreografi, menyalakan suar, dan mengibarkan spanduk serta bendera saat menonton konser musik pop Korea. Perilaku seperti ini dapat disangkutkan dengan pemahaman *cultural borrowing* yang dipaparkan oleh Fredrik Barth (2010). Menurut Barth, pengelompokan seseorang di keanggotaan suatu kelompok etnik tertentu tergantung dengan kemampuannya untuk menampilkan sifat budaya kelompok tersebut. Sifat budaya yang beranekaragam menjadikan sejarah pembentukannya mempunyai hubungan dengan pertambahan dan perubahan budaya. Masih menyangkut *cultural borrowing*, Barth menyatakan bahwa bentuk-bentuk budaya yang jelas akan menunjukkan adanya pengaruh ekologi.

Suatu kelompok etnik yang tinggal menyebar di daerah dengan lingkungan ekologi yang beragam akan menonjolkan perilaku berbeda yang sesuai dengan daerah tempat tinggalnya (regional), namun tidak merepresentasikan orientasi budaya yang berbeda. Penajaman mengenai ekologi bisa diartikan sebagai salah satu kebutuhan teritorialitas karena relokasi lingkungan yang dilakukan oleh

Korean wave Lampung. Kebutuhan teritorialitas membuat Korean wave Lampung menampilkan variasi perilaku yang regional, atau menampilkan kelokalan. Menurut Appadurai (2004), kelokalan layak dipandang sebagai sesuatu yang relasional dan kontekstual, serta bukan sebagai suatu yang skalar atau spasial. Kelokala mengungkap kualitas fenomenologis yang kompleks yang dibentuk oleh serangkaian tautan antar rasa kedekatan sosial, teknologi interaktivitas, dan relativitas konteks. Produksi kelokalan yang sudah lama dipelajari oleh antropolog (di pulau-pulau dan di hutan, desa-desa pertanian dan perkemahan perburuan) tidak hanya soal produksi subjek lokal seperti halnya lingkungan yang sangat mengontekstualisasikan subjektivitas ini. Produksi subjek

lokal tersebut seringkali dilihat sebagai praktik kosmologi ritual, akibatnya karakter aktif, disengaja, dan produktif mereka pun teralihkan.

Pengetahuan lokal mempunyai makna tentang memproduksi subjek lokal terpercaya maupun tentang memproduksi lingkungan lokal yang terpercaya seperti subjek yang terorganisasi dan dapat diakui. Dalam situasi seperti ini, prinsip pengetahuan lokal bukannya berbeda dengan pengetahuan lain yang dianggap kurang lokal melainkan berdasarkan teleologi lokal dan etos. Artinya, pengetahuan lokal tidak hanya lokal dalam dirinya saja, namun juga lokal untuk dirinya sendiri. Idealnya lingkungan merupakan tahapan untuk reproduksi diri subjek lokal itu sendiri. Namun demikian, Appadurai menganggap proses tersebut berlawanan dengan gambaran negara atau bangsa yang mengonsep lingkungan menjadi contoh atas generalisasi tentang konseptual teritorial yang lebih luas lagi.

Produksi kelokalan memfokuskan bahwa pengetahuan lokal tidak hanya lokal dalam dirinya saja, melainkan juga lokal untuk dirinya sendiri. Kasus yang terjadi pada *Korean wave* menyiratkan bahwa

produksi kelokalan mereka muncul sebagai interpretasi identitas diri mereka yang ditujukan untuk kebutuhan mereka sendiri. Hal ini dapat terlihat pada pengalaman salah satu penggemar budaya Korea di masa awal sebagai penggemar budaya Korea. Ia bertemu dengan orang asing yang sebelumnya hanya dikenal lewat sosial media saja. Keberanian dan keterasingan juga dialaminya saat hadir seorang diri dalam acara nonton konser bersama ribuan penggemar lainnya. Setelah mendaftarkan diri sebagai anggota kelompok idol tertentu, ia mulai berpartisipasi aktif dalam berbagai kegiatan klub tersebut.

Pembahasan

Ruang perbaikan dan ekspresi diri melalui kegiatan konsumsi dilihat Bauman (2010:56-57) sebagai investasi dalam keanggotaan sosial. Masyarakat yang melukai konsumen investasi disebut dengan *saleability*, yaitu keterampilan untuk memperoleh kualitas yang sesuai dengan permintaan pasar, atau daur ulang kualitas yang sudah dimiliki menjadi komoditas sehingga permintaan dapat pergi atau diciptakan. Konsumsi investasi dalam segala hal menjadi penting untuk peningkatan nilai sosial individu dan harga diri seseorang.

Penekanan dalam diri semakin penting sebagai proses perubahan konteks ruang dan waktu yang terjadi dan berdampak kepada perubahan sosial. Sebagai halnya yang telah dijelaskan Calhoun (1994 dalam Castells 2010:6), representasi diri individu berhubungan dengan pluralitas identitasnya sebagai makhluk sosial. Calhoun juga mengatakan bahwa identitas merupakan sumber pemaknaan dan pengalaman individu karena merupakan proses konstruksi makna berdasarkan seperangkat alat kebudayaan yang menjadi prioritas dari segala sumber pemaknaan lain. Bagi Castells (2010:6-7), pemaknaan individual yang terjadi dalam identitas tidak sama dengan perannya karena peran didefinisikan sebagai norma yang distrukturkan oleh institusi dan organisasi masyarakat tertentu. Peran juga bisa memengaruhi perilaku seseorang berdasarkan negosiasi dan pengaturan antara orang itu dengan institusi dan organisasinya. Sederhananya bisa dikatakan bahwa identitas merupakan persoalan makna, sementara peran merupakan persoalan fungsi.

Metamofosis konteks ruang dan waktu seperti yang dikatakan Castells (2010) menghasilkan disjungsi sistematis antara lokal dan global yang dialami hampir semua individu dan kelompok sosial.

Anthony Giddens (1991 dalam Ritzer dan Goodman 2010) memandang bahwa transformasi identitas diri dan globalisasi merupakan dua kutub dialektika lokal dan global dalam kondisi modernitas tinggi.

Kaitan antara diri dan lingkungan menjadi perhatian Appadurai terhadap dunia yang mengalami deteritorialisasi. Appadurai (2004) mencoba memperluas pemikiran

tentang subjek lokal dan konteks lokal untuk membuat sketsa produksi kelokalan. Baginya kelokalan harus dilihat sebagai sesuatu yang relasional dan kontekstual bukannya sesuatu yang skalar atau spasial. Kelokalan memuat kualitas fenomenologis kompleks yang dibentuk oleh serangkaian tautan antara rasa kedekatan sosial, teknologi interaktivitas, dan relativitas konteks.

Pengetahuan lokal memiliki substansi tentang memproduksi subjek lokal terpercaya maupun tentang memproduksi lingkungan lokal yang terpercaya seperti subjek yang terorganisasi dan dapat diakui. Dalam konteks ini, prinsip pengetahuan lokal bukannya bertentangan dengan pengetahuan lainnya yang dianggap kurang lokal tetapi berdasarkan teleologi lokal dan etos. Artinya, pengetahuan lokal tidak hanya lokal dalam dirinya, tapi juga lokal untuk dirinya sendiri. Idealnya lingkungan merupakan tahapan bagi reproduksi diri subjek lokal itu sendiri. Namun Appadurai menganggap proses tersebut bertentangan dengan imaji negara-bangsa yang merancang lingkungan untuk menjadi contoh atas generalisasi tentang imaginer teritorial yang lebih luas.

Banyaknya displaced, deteritorialisasi, dan populasi transien saat ini merupakan ethnoscapes yang bergerak dalam konstruksi kelokalan, sebagai struktur perasaan, menghadapi pengikisan, penyebaran, dan ledakan dari lingkungan sebagai formasi sosial yang koheren. Keterputusan antara lingkungan sebagai

formasi sosial dan kelokalan sebagai sifat kehidupan sosial ini bukan tanpa preseden historis mengingat perdagangan jarak jauh, paksaan migrasi, dan suaka politik sangatlah umum pada catatan sejarah. Sesuatu yang baru adalah keterputusan antara proses dan massa yang dimediasi wacana dan praktik (termasuk liberalisasi ekonomi, multikulturalisme, hak asasi manusia, dan tuntutan pengungsi) yang sekarang mengelilingi negara-bangsa. Keterputusan ini merujuk pada suatu konjungtural.

Appadurai (2004) mengaitkan krisis negara-bangsa dengan pergerakan etnik modern melalui sejumlah tautan. Pertama, semua negara-bangsa telah ditempatkan dan berkontribusi pada gagasan bahwa politik yang sah harus merupakan hasil dari sejumlah kekerabatan yang alamiah. Jadi, bahkan negara-bangsa yang mengalami krisis legitimasi dan menghadapi tuntutan kelompok migran, mereka bekerja dalam sebuah warisan nasional yang pemerintahannya sendiri harus bersandar pada beberapa jenis tradisi dari leluhurnya. Kedua, proyek-proyek tertentu dari negara-bangsa modern, mulai dari sanitasi untuk sensus, perencanaan keluarga untuk pengendalian penyakit, dan dari kontrol imigrasi terhadap kebijakan bahasa, telah terikat praktik-praktik fisik yang konkret (pidato, kebersihan, gerakan, kesehatan) hingga identitas kelompok skala besar, sehingga meningkatkan cakupan pengalaman potensial yang terwujud dari kedekatan kelompok. Akhirnya, dalam bentuk negara yang demokratis atau tidak demokratis, penyampaian hak secara lebih umum menjadi terkait erat dengan identitas skala besar ini.

Kelompok etnik dapat membayangkan masa depan mereka, tetapi mereka tidak mungkin melakukannya sesuka mereka. Sebagaimana negara kehilangan monopoli

mereka atas gagasan suatu bangsa, seluruh kelompok akan cenderung menggunakan logika bangsa ini untuk mengambil beberapa atau keseluruhan negara, maupun sebagian atau seluruh hak mereka dari negara. Logika ini melihat bahwa daya maksimum untuk mengerahkan tempat tubuh sesuai dengan negara, dalam proyek-proyek yang kita sebut etnik, seringkali tak dianggap sebagai hal yang berhubungan dengan atavisme (Appadurai 2004: 160).

Sejarah pembentukan suatu sifat budaya yang amat beragam (ethnohistory) berhubungan dengan pertambahan dan perubahan budaya yang tak lepas dari peminjaman budaya (cultural borrowing). Hal ini mencakup budaya masa lalu yang tidak terdapat lagi di masa kini, karena perkembangan suatu kelompok etnik juga ditentukan oleh perubahan bentuk budaya. Sifat budaya yang menandakan sebuah kelompok etnik dapat berubah, demikian pula sifat budaya dari anggotanya dan bentuk tatanan

kelompok; tetapi kenyataan adanya dikotomi yang melanjut antara para anggota kelompok dan dengan orang luar memungkinkan untuk kita menentukan sifat yang menetap, dan kemudian meneliti bentuk dan isi budaya yang berubah ini.

Mengidentifikasi orang lain sebagai bagian dari suatu kelompok etnik lain berarti menerapkan kriteria penilaian dan peradilan baginya. Dikotomisasi seseorang sebagai orang asing, atau sebagai bagian dari kelompok etnik lain, menyatakan adanya pembatasan dalam pengertian bersama, adanya perbedaan kriteria dalam mempertimbangkan nilai-nilai dan penampilan, serta adanya interaksi yang terbatas pada sektor-sektor yang diasumsikan mengandung pengertian yang sama dan diminati bersama. Hubungan antaretnik yang stabil membutuhkan adanya struktur interaksi, yaitu perangkat ketentuan yang mengatur cara berhubungan dan memungkinkan adanya hubungan di beberapa bidang kegiatan, serta perangkat ketentuan tentang situasi sosial yang melarang adanya interaksi antaretnik di sektor lain. Kelompok penggemar budaya Korea memang tidak dapat secara langsung disamakan dengan kelompok etnik seperti uraian Barth. Namun demikian, pengaktifan identitas etnik dalam sebuah kelompok penggemar Korea membuat pembentukan suatu sifat budaya dalam kelompok etnik menjadi relevan dengan pembentukan sifat budaya dalam kelompok penggemar Korea.

Melalui relevansi ini kita dapat membayangkan kelompok penggemar Korea sebagai bentuk lanjutan dari identitas kelompok etnik modern. Bentuk lanjutan dan bukannya perubahan radikal yang berujung pada penghilangan karakteristik pembentukan identitas kelompok etnik ini berkaitan dengan penekanan lokasi spasial dan kelokalan suatu kelompok penggemar Korea. Lokasi spasial kelompok penggemar Korea ini dapat menentukan produksi kelokalan yang mereka tampilkan. Dengan demikian, sebuah kelompok penggemar Korea yang berlokasi di Lampung akan menampilkan kelokalan sesuai dengan karakteristik lokasi mereka.

Lampung sebagai sebuah kota memuat corak masyarakat yang heterogen karena terdiri atas sejumlah sukubangsa. Setiap masyarakat lokal tidak lagi homogen sebagai sebuah masyarakat sukubangsa yang ‘asli’ setempat. Corak masyarakat semacam ini memiliki penjenjang berdasarkan kesukubangsaan yang asli, yang setengah asli, dan yang asing. Masing-masing masyarakat sukubangsa mewujudkan hubungan-hubungan yang kemudian membentuk sebuah masyarakat sukubangsa yang lebih luas yang berbeda satu dan yang lainnya. Interaksi antar warga yang berbeda sukubangsanya biasa terwujud dalam hubungan yang bersifat komplementer atau simbiotik. Dalam interaksi tersebut, para pelaku biasanya tidak mengaktifkan perbedaan identitas dengan status kesukubangsaan pelaku lain. Perbedaan ini dinafikan dalam bentuk persahabatan, pengangkatan saudara, atau perkawinan.

Uraian di atas menunjukkan sejumlah isu penting mengenai proses identifikasi seorang penggemar budaya Korea. Isu reterritorialisasi identitas menyebarkan gagasan tentang penggemar budaya Korea dari tempat aslinya di Korea Selatan ke ruang-ruang baru yang diadaptasi dalam berbagai bentuk. Berawal dari suka melihat tayangan di media sosial atau mengisi waktu luang, gagasan tentang Korean Wave kemudian direalisasikan melalui pembentukan kelompok penggemar budaya Korea atau demam budaya Korea.

Keberadaan kelompok memberikan ruang sosial tambahan untuk berbagi identitas dan ekspresi dukungan. Ekspresi-ekspresi militan yang muncul diadaptasi oleh kelompok melalui bermacam kreasi sehingga menampilkan sifat kelokalan. Identifikasi diri seorang Korean Wave mengalami perluasan dengan sesama Korean Wave dalam kelompok. Pemaknaan seorang Korean Wave kemudian mengidentifikasi batas-batas sosial dirinya dalam kelompok. Dinamika ini menyiratkan isu mengenai pemaknaan kelompok sebagai sebuah keluarga besar.

Dengan demikian bentuk-bentuk penguatan identitas dalam Korean Wave Lampung tidak hanya dilakukan melalui praktik-praktik mendukung atau menggembari budaya Korea. Penguatan identitas juga dilakukan dengan menerapkan konsep keluarga atau kekerabatan dalam hubungan sosial antar anggotanya.

IV. KESIMPULAN

Dalam sistem semiotik global, setiap tindakan konsumsi merupakan perihal pilihan komunikasi dan artikulasi (Sandvoss 2011:101). Kelompok penggemar budaya Korea terintegrasi secara tegas dalam lingkup pertukaran semiotik global. Mereka mengartikulasikan nilai-nilai dan keyakinan mereka dalam wacana ruang publik melalui pola-pola konsumsi. Partisipasi aktif ini menjadikan mereka sebagai anggota dari masyarakat yang tidak memiliki tautan tunggal di satu tempat (satu teritorial atau satu lokasi). Tautan tersebut digantikan oleh keterkaitan kompleks antara dimensi lokal dan global yang menjadikan mereka sebagai masyarakat deteritorial.

Berdasarkan pendapat Appadurai (2004) bahwa deteritorialisasi sering memunculkan reterritorialisasi melewati relokasi makna, partisipasi penggemar Korea terjadi secara bersamaan dalam tautan global (melampaui batas-batas teritorial) melewati penciptaan makna-makna teritorial yang baru. Kemampuan menciptakan (merelokasi) sejumlah makna dimungkinkan karena refleksi diri seorang penggemar dalam serangkaian tautan rasa kedekatan sosial, teknologi interaktivitas, dan relativitas konteks yang oleh Giddens (1991 dalam Ritzer dan Goodman 2010) disebut sebagai proses masuknya modernitas ke dalam inti diri. Refleksivitas modernitas menjadi proyek refleksif diri sehingga diri menjadi sesuatu yang direfleksikan, diubah, bahkan dibentuk. Dengan demikian, relokasi makna melalui serangkaian tautan tersebut menunjukkan pula suatu kelokalan yang dimunculkan oleh diri.

Ke-Korea-an juga bagian dari penyerapan unsur budaya populer melalui siaran televisi. Pada tahap ini ada semacam interkoneksi yang menghubungkan

penggemar budaya Korea di satu lokasi dengan lokasi-lokasi lainnya. Kelahiran Korean Wave pun diawali koneksi internet melalui website dan media sosial lainnya yang membuat para peserta menyadari keberadaan peserta lainnya yang sesama Korean Wave. Kondisi ini disebut Anthony Giddens (1991 dalam Ritzer dan Goodman 2010) sebagai transformasi identitas diri yang mengubah aspek-aspek intim dalam kehidupan pribadi menjadi sebuah relasi sosial yang cakupannya begitu luas. Hal ini membuat “diri” dan “masyarakat” saling terkait dalam sebuah lingkungan global sehingga diri menjadi sesuatu yang direfleksikan, diubah, bahkan dibentuk.

Sebagai bagian dari masyarakat yang memiliki corak paradoks dalam pengaktifan jatidiri keluarga dan kesukubangsaannya (Suparlan 2010: 49), Korean Wave mengadopsi unsur budaya populer. Pengadopsian itu menyiratkan suatu reproduksi kelokalan terhadap batas-batas sosial (social boundaries) dan teritorial budaya Korea yang sebelumnya skalar menjadi relasional dan mencirikan bentuk paling lokal dari pengetahuan lokal penggemar budaya Korea. Sebuah skema yang dapat digambarkan dari kasus ini adalah negosiasi identitas melalui de/re-teritorialisasi, cultural borrowing, fictive kinship hasil batas-batas sosial masyarakat dengan produksi kelokalan.

DAFTAR PUSTAKA

- Annas, W. F., & Rizal, D. A. (2019). Pemanfaatan Media Baru Sebagai Media Bisnis. *Mabsya: Jurnal Manajemen Bisnis Syariah*, 1(1), 99–115.
- Appadurai, A. (2004). *Modernity Al Large: Cultural Dimensions Of Globalization* (Vol. 1). U of Minnesota Press.

- Armyla Sari, Dian. Hesti Asriwandari. (2019). "Korean Pop (K-Pop) dan Ekspresi Identitas Diri Anggota Fansclub K-Pop di Pekanbaru". *Jurnal Online Mahasiswa Universitas Riau*. 6 (2)-Desember 2019.
- Armstrong, G. and J.P. Mitchell. (2012). *Global and Local Football: Politics and Europeanisation on The Fringes of The EU*. London and New York: Routledge:
- Barth, F. (2010). *Kelompok Etnik dan Batasannya/Ethnic Groups and Boundaries*, Penerjemah Nining I. Soesilo, Jakarta: UI-Press.
- Bauman, Z. (2010). *Liquid Modernity*. Cambridge: Polity Press.
- Castells, M. (2010). *The Power of Identity (The Information Age: Economy, Society, and Culture) 2nd (ed.)*, Oxford: Wiley- Blackwell.
- Creswell, J.W. (2013). *Research Design: Qualitative, Quantitative, and Mixed Methods Approaches*, 2nd. Thousand Oaks, London, and New Delhi: Sage Publications.
- Featherstone, M. (2011). *Consumer Culture and Postmodernism*. London: Sage Publications.
- Inda, J. X., & Rosaldo, R. (Eds.). (2010). *The anthropology of globalization: A reader (Vol. 1)*. Oxford: Blackwell Publishers.
- Irawan, A. W., Mappiare-AT, A., & Muslihati, M. (2018). Identitas Sosial Remaja Suku Mandar dalam Pappasang: Implikasi bagi Penyusunan Bahan Bimbingan. *Jurnal Kajian Bimbingan dan Konseling*, 3(4), 171-181.
- Kartika, T. (2012). "Pola Komunikasi Etnis Besemah (Kajian Etnografi Komunikasi Pada Kelompok Etnis di Pagaralam Sumatra Selatan)". *Kom & Realitas Sosial*, 4(4).
- Nursanti, M. I., & Lukmantoro, T. (2013). Analisis Deskriptif Penggemar K-pop sebagai Audiens Media dalam Mengonsumsi dan Memaknai Teks Budaya. *Interaksi Online*, 2(2).
- Ritzer, G. dan D.J. Goodman. (2010). *Teori Sosiologi: Dari Teori Sosiologi Klasik Sampai Perkembangan Mutakhir Teori Sosial Postmodern*. Penerjemah Nurhadi, Yogyakarta: Kreasi Wacana.
- Sandvoss, C. (2011). *A game of Two Halves: Football Fandom, Television and Globalisation*. London: Routledge.
- Sari, R. P. (2012). "Fandom dan Konsumsi Media: Studi Etnografi Kelompok Penggemar Super Junior, ELF Jogja". *Jurnal Komunikasi*, 6(2), 79-90.
- Simbar, F. K. (2016). "Fenomena Konsumsi Budaya Korea pada Anak Muda di Kota Manado". *HOLISTIK, Journal Of Social and Culture*.
- Storey, John. (2010). *Pengantar Komprehensif Teori dan Metode: Cultural Studies dan Kajian Budaya Pop*, Yogyakarta: Jalasutra.
- Suparlan, P. (2004). *Hubungan Antar- Sukubangsa*. Jakarta: Penerbit YPKIK.
- Vani, A. S. (2013). *Pengaruh Budaya K-Pop Terhadap Sikap Remaja Surabaya (Studi Deskriptif Kuantitatif Tentang Pengaruh Budaya K-Pop di Televisi Terhadap Sikap Remaja di Kota Surabaya)* (Doctoral dissertation, Faculty of Social Sciences and Political Science).
- Watlolyl, A. (2012). Konsep Diri Masyarakat Kepulauan. *Jurnal Filsafat*, 22(2), 120- 148.
- Wuryanta, E. W. (2012). Di antara Pusaran Gelombang Korea (Menyimak Fenomena K-Pop di Indonesia). *Ultimacomm: Jurnal Ilmu Komunikasi*, 4(2), 79-94.

PENANDA MOLEKULER MIKROBA PROBIOTIK

Khrisna Lazuardi B¹, Sumardi^{2*}, Endang Nurcahyani²,
Sri Wahyuningsih², Bambang Irawan²

¹⁾ Magister Biologi, Fakultas MIPA, Universitas Lampung Jl. Prof. Dr.Ir. Sumantri Brojonegoro No. 1, Gedong Meneng, Bandar Lampung 35141,

²⁾Jurusan Biologi, Fakultas MIPA, Universitas Lampung Jl. Prof. Dr.Ir. Sumantri Brojonegoro No. 1, Gedong Meneng, Bandar Lampung 35141,

*) E-mail : sumardi_bio@yahoo.co.id

Received: Month date, year Accepted: Month date, year Online Published: Month date, year

ABSTRAK

Penanda molekuler adalah variasi dalam urutan DNA pada daerah tertentu dalam suatu genom. Penanda molekuler dapat digunakan untuk mengidentifikasi suatu spesies pada tingkat molekuler. Penanda molekuler dapat diklasifikasikan menjadi tiga kategori, yaitu pertama penanda berdasarkan hibridisasinya, seperti *restriction fragment length polymorphism* (RFLP), kedua yaitu penanda berdasarkan *polymerase chain reaction* (PCR) seperti *random amplification of polymorphic DNA* (RAPD), *amplified fragment length polymorphism* (AFLP), dan *microsatellite* atau *simple sequence repeats* (SSR), dan ketiga yaitu penanda berdasarkan sekuennya seperti *single nucleotide polymorphism* (SNP). Penanda molekuler digunakan dengan cara penyisipan gen resisten antibiotik pada plasmid membuat sel inang yang mengandung DNA rekombinan tersebut mampu tumbuh pada medium yang mengandung antibiotik. Penggunaan penanda molekuler dapat diaplikasikan pada hampir semua organisme termasuk pada bakteri probiotik. Probiotik merupakan gabungan bakteri maupun bakteri tunggal yang mampu berkembang biak di dalam saluran pencernaan dan mampu memberikan keuntungan bagi inang. Probiotik memiliki manfaat dalam budidaya perikanan, peternakan, sampai dengan bidang kesehatan. Penggunaan penanda molekuler dalam probiotik dapat berfungsi sebagai monitoring. Penanda molekuler yang biasa digunakan dalam probiotik yaitu gen penanda resisten antibiotik. Probiotik yang sudah mengandung gen penanda resisten antibiotik akan mudah diamati dalam penggunaannya dan antibiotik yang sering digunakan yaitu rifampisin (Rf^R).

Kata Kunci : Penanda molekuler, Probiotik, Antibiotik rifampisin (Rf^R)

PENDAHULUAN

Penanda atau marka molekuler adalah variasi dalam urutan DNA pada daerah tertentu dalam suatu genom. Penanda molekuler digunakan untuk mengidentifikasi suatu individu atau spesies pada tingkat molekuler. Sejarah penanda molekuler diawali oleh munculnya penanda biokimia seperti isozim. Teknologi terus berkembang secara cepat dan kemudian, digantikan dengan penanda tingkat DNA (Hendre & Aggarwal, 2007). Keuntungan penanda berbasis DNA adalah mampu diwariskan, mudah dalam penggunaannya, dan tidak terlalu dipengaruhi oleh lingkungan. Hasil perkembangan dibidang penanda berbasis DNA mampu meningkatkan pengetahuan mengenai sumber daya genetik (Kalia, 2011). Penanda molekuler dapat diklasifikasikan menjadi tiga

kategori. Penanda molekuler berdasarkan hibridisasinya, yaitu *restriction fragment length polymorphism* (RFLP). Penanda molekuler berdasarkan *polymerase chain reaction* (PCR) yaitu *random amplification of polymorphic DNA* (RAPD), *amplified fragment length polymorphism* (AFLP), *inter simple sequence repeats* (ISSR) dan *microsatellite* atau *simple sequence repeats* (SSR). Penanda molekuler berdasarkan sekunya yaitu *single nucleotide polymorphism* (SNP) (Varshney et al., 2007).

Gen resisten antibiotik merupakan penanda molekuler yang umum digunakan. Penyisipan gen resisten antibiotik pada plasmid membuat sel inang yang mengandung DNA rekombinan tersebut mampu tumbuh pada medium yang mengandung antibiotik. Gen resisten antibiotik rifampisin (Rf^R) sering digunakan sebagai penanda molekuler dalam bakteri probiotik, sehingga probiotik (Rf^R) dapat tumbuh pada media yang mengandung rifampisin. Penanda molekuler dapat diaplikasikan pada hampir semua organisme termasuk bakteri probiotik. Gen penanda (Rf^R) digunakan dalam penelitian probiotik dan penelitian yang melibatkan aktifitas antibiotik. Menurut Tendencia dan de la Pena (2001) gen penanda (Rf^R) digunakan untuk membedakan antara bakteri kandidat probiotik dengan bakteri alami yang telah terdapat pada tubuh udang.

Probiotik adalah bakteri yang mampu memperbaiki mikroekologi usus yang memiliki keuntungan terhadap kesehatan inang. Probiotik harus memenuhi kriteria sebagai berikut : dapat diproduksi secara masal, tetap stabil dan *viable* dalam waktu lama dalam kondisi penyimpanan, dapat bertahan hidup dan lebih baik lagi jika dapat tumbuh di dalam saluran pencernaan inang, dan dapat memberikan dampak yang menguntungkan bagi inang (Kompiang, 2009). Probiotik memiliki keuntungan dapat membantu dalam saluran pencernaan, mencegah bakteri merugikan tumbuh dan berkembang di dalam saluran pencernaan. Menurut Verschueren et al., (2000) penambahan bakteri probiotik dalam pemeliharaan udang mampu berkontribusi pada sistem pencernaan dan mampu menekan populasi bakteri merugikan. Bakteri probiotik dapat menghasilkan bahan-bahan anti bakteri seperti bakteriosin, lysozyme, protease, ataupun asam organik (Tampangallo et al., 2010). Penelitian mengenai penanda molekuler pada bakteri probiotik terus dilakukan dalam beberapa waktu terakhir. Penanda molekuler pada bakteri probiotik dilakukan dengan cara penyisipan gen resistensi terhadap antibiotik. Antibiotik yang sering digunakan yaitu antibiotik jenis rifampisin. Gen penanda resisten antibiotik rifampisin (Rf^R) biasanya digunakan dalam penelitian probiotik atau penelitian yang melibatkan aktifitas antibiotic (Muliani et al., 2003; Tampangallo., 2010; Widanarni et al., 2008)

PEMBAHASAN

Definisi dan Manfaat Probiotik

Probiotik pertama kali ditemukan oleh Lilley dan Stillwell pada tahun 1965 sebagai zat yang disekresikan dari suatu mikroorganisme yang mampu merangsang pertumbuhan. Perkembangan ilmu pengetahuan membuat definisi probiotik mengalami perubahan. Probiotik didefinisikan menjadi mikroorganisme hidup tunggal atau kultur campuran untuk memberikan manfaat pada inangnya, dengan cara meningkatkan keseimbangan mikroba pencernaan dan perubahan aktivitas enzimatis tertentu. Probiotik dapat berfungsi untuk meningkatkan manfaat dari nilai nutrisi pakan, meningkatkan respon kekebalan tubuh inang, dan memperbaiki kualitas lingkungannya (Verschueren et al., 2000; FAO, 2001; Irianto dan Austin, 2002; Yeung et al., 2002; Verschueren et al., 2000; Isnansetyo, 2005). Menurut Mansyur dan Abdul (2008) menjelaskan bahwa terdapat tiga prinsip kerja dari probiotik yaitu menekan populasi mikroba patogen dengan cara kompetisi dengan memproduksi senyawa-senyawa antimikroba, merubah metabolisme mikrobial dengan cara meningkatkan atau menurunkan aktivitas enzimatis, dan menstimulasi imunitas melalui peningkatan kadar antibodi atau aktivitas makrofag.

Probiotik sudah menjadi kebutuhan dalam budidaya perikanan maupun peternakan (Verschuere et al., 2000; Wang et al., 2005). Menurut Gunarto (2009) saat ini penggunaan probiotik dalam budidaya udang Vaname skala tambak sudah menjadi keharusan yang harus dilakukan dan dimasukkan kedalam SOP (Standar Operating Procedure) budidaya. Berikut adalah bakteri-bakteri yang biasa digunakan sebagai probiotik yaitu *Pseudoalteromonas* sp., *Bacillus subtilis*, *B. cerius*, *B. megaterium*, *Pseudomonas* sp., *Aerobacter* sp., *Lactobacillus*, *P. putida*, *Serratia marcens*, *Brevibacillus* sp., *B. firmus*, *B. licheniformis*, *B. pumilis*, *P. putida* strain R, *Brevibacillus laterosporus*, *Lactobacillus acidophilus*, *L. casei*, *L. fermentum*, *L. plantarum*, *L. salivarius*, *L. reuteri*, *L. delbrueckti*, *L. lactis*, *L. cellobiosus*, *L. brevis*, *Aspergillus oryzae*, *Bifidobacterium longum*, *B. pseudologum*, *B. bifidum*, *B. suis*, *B. thermophilum*, *Enterococcus faecum*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Streptococcus faecium*, dan *S. intermedius* (Kompiang, 2009; Yeung et al., 2002). Hasil penelitian menunjukkan bahwa probiotik mampu membantu menangani pencegahan masalah penyakit, mempengaruhi sintasan, produksi, dinamika populasi bakteri dalam air dan sedimen, kualitas air, retensi kandungan protein dan lemak, dan mampu mempengaruhi berbagai macam kebutuhan perkembangan udang lainnya (Rakhfid et al., 2018; Vijayakumaran, 2001, Susianingsih et al., 2012).

Probiotik dalam budidaya perikan memiliki manfaat untuk meningkatkan pertumbuhan panjang, bobot, dan imunitas ikan. Penggunaan probiotik dapat dicampurkan kedalam pakan maupun langsung kedalam air kolam. Probiotik dapat membantu pencernaan ikan dalam menyerap nutrisi penting dalam pakan. Bakteri probiotik akan membantu memecah struktur kompleks pada pakan menjadi monomer-monomer sederhana, sehingga ikan akan lebih mudah dalam mengolah nutrisi dalam pakan. Penelitian Ahmadi et al., (2012) mengamati tentang pemberian probiotik dalam pakan terhadap pertumbuhan lele sangkuriang. Aktivitas bakteri probiotik raja lele (*Lactobacillus* sp., dan *Acetobacter* sp) terjadi dengan cara membentuk koloni dan menempel pada usus ikan. Probiotik akan menghambat pertumbuhan bakteri patogen dan dapat meningkatkan daya cerna ikan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan laju pertumbuhan harian ikan lele sangkuriang berbanding lurus dengan penambahan probiotik. Probiotik (6 ml/kg pakan) menghasilkan laju pertumbuhan harian dan efisiensi pemberian pakan sebesar 3,12 % dan 43,93, sedangkan tanpa penambahan probiotik memberikan laju pertumbuhan harian dan efisiensi pemberian pakan hanya sebesar 2,04% dan 31,65%.

Probiotik dapat digunakan dalam budidaya ayam pegading untuk meningkatkan bobot ayam. Penelitian Astuti et al., (2015) menunjukkan bahwa tingkat konsentrasi probiotik yang ditambahkan dalam pakan mempengaruhi pertambahan bobot ayam pedaging. Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa penambahan probiotik dalam pakan memberikan pengaruh yang sangat nyata terhadap pertambahan bobot ayam pedaging. Pertambahan bobot ayam menunjukkan bahwa pakan yang dikonsumsi dapat digunakan secara maksimal dalam proses pertumbuhan. Penelitian Huda et al., (2019) menunjukkan bahwa pemberian probiotik (*Lactobacillus acidophilus* dan *Bifidobacterium*) meningkatkan berat telur mencapai 60,5 g.

Penanda (marka) Molekuler

Penanda molekuler merupakan suatu penanda keberadaan suatu rangkaian nukleotida atau pasangan basa (DNA). Penanda molekuler memberikan informasi suatu rangkaian sekuen tertentu dalam menyandikan suatu sifat atau memberikan informasi tentang keberadaan posisi suatu sekuen khusus di dalam genom. Awalnya penanda molekuler lebih dikenal sebagai penanda protein atau enzim. Berkembangnya ilmu pengetahuan membuat penanda molekuler menuju ke arah molekul DNA. Penanda protein pertama adalah isoenzim yang banyak dipergunakan pada awal tahun 1960. Isoenzim adalah enzim yang menkonversi suatu substrat yang sama tetapi tidak dikode

oleh gen yang sama (Weising, 2005). Penanda molekuler dapat digunakan untuk menganalisis keragaman genetik, mengetahui identitas kultivar dan studi evolusi (Sulistiyowati, 2018). Teknologi penanda molekuler semakin berkembang sejalan dengan semakin banyaknya pilihan penanda DNA yang tersedia.

Penanda molekuler dapat diklasifikasikan menjadi tiga kategori, pertama yaitu berdasarkan hibridisasi, seperti *restriction fragment length polymorphism* (RFLP), kedua yaitu berdasarkan *polymerase chain reaction* (PCR) dengan menggunakan sekuen-sekuen nukleotida sebagai primer, seperti *random amplification of polymorphic DNA* (RAPD), *amplified fragment length polymorphism* (AFLP), *inter simple sequence repeats* (ISSR) dan *microsatellite* atau *simple sequence repeats* (SSR), dan ketiga yaitu berdasarkan pada PCR dengan menggunakan primer yang menggabungkan sekuen komplementer spesifik dalam DNA target, seperti *sequence tagged sites* (STS), *sequence characterized amplified regions* (SCARs), dan *single nucleotide polymorphisms* (SNPs). Penanda-penanda tersebut dikembangkan dari pustaka DNA genom (RFLP dan SSR) atau dari amplifikasi PCR secara acak dari DNA genom (RAPD) maupun berasal dari keduanya (AFLP) (Varshney et al., 2007; Azrai, 2006). Penanda molekuler mempunyai kelebihan dan kekurangan, oleh karena itu karakteristik dari setiap tipe penanda molekuler dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik dari berbagai tipe marka molekuler

Keterangan	Marka Molekuler			
	EST-SSR	SSR	RFLP	RAPD/AFLP/ISSR
Kebutuhan untuk data sekuen	Penting	Penting	Tidak Perlu	Tidak Perlu
Tingkat Polimorfisme	Rendah	Tinggi	Rendah	Rendah-sedang
Sifat Pewarisan	Kodominan	Kodominan	Kodominan	Dominan
Transferabilitas interspesifik	Tinggi	Rendah-rendah	Sedang Tinggi	Rendah-Sedang
Kegunaan dalam <i>marker-assisted selection</i>	Tinggi	Tinggi	Sedang	Rendah-Sedang
Biaya dan tenaga yang diperlukan dalam pengembangannya	Rendah	Tinggi	Tinggi	Rendah-Sedang

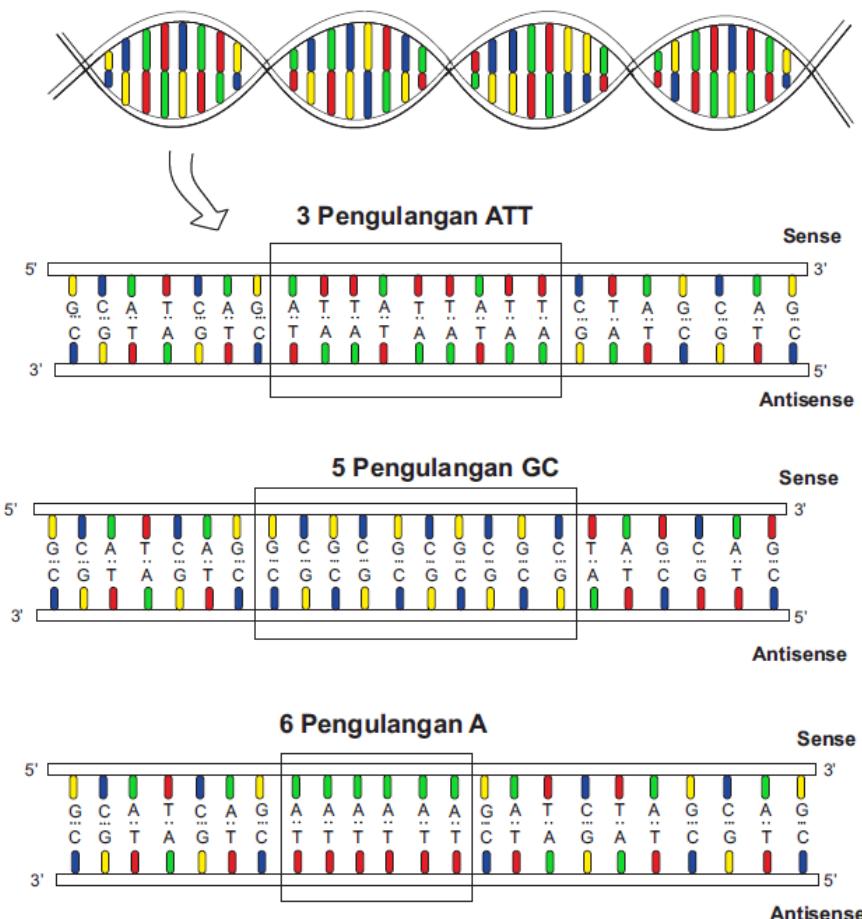
Sumber: Kalia et al., (2011)

Berikut ini adalah penjelasan mengenai penanda molekuler meliputi *Simple Sequence Repeat* (SSR), *Single Nucleotide Polymorphism* (SNP), *Polymerase Chain Reaction Restriction Fragment Length Polymorphism* (PCR-RFLP), dan *Random Amplified Polymorphic DNA* (RAPD).

1. Simple Sequence Repeat (SSR)

Simple Sequence Repeat (SSR) adalah sekuen DNA bermotif pendek dengan panjang 1 sampai 6 pasangan basa yang diulang secara berurutan. SSR lebih dikenal sebagai mikrosatelit (Thiel et al., 2003). Menurut Pashley et al., (2006) variasi dari panjang SSR terjadi karena kesalahan pasangan rantai (*slippage strand mispairing*) pada saat replikasi DNA. Mutasi seperti ini terjadi pada frekuensi lebih tinggi dibandingkan dengan mutasi titik (*point mutations*) dan insersi atau delesi. SSR mempunyai banyak kelebihan di

antaranya adalah variabilitas tinggi, mempunyai alel banyak, kodominan, reproduktivitas tinggi, jumlah relatif melimpah, polimorfisme tinggi, mudah terdeteksi dengan metode PCR, cakupan genom yang luas, lokasi kromosom spesifik, dan *high throughput genotyping* (Parida et al., 2010; Kalia et al., 2011). Berdasarkan pada sekuen yang digunakan, SSR dapat dibedakan menjadi dua macam, yaitu genomik SSR dan expressed sequence tags (EST-SSR). Gambaran SSR dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Simple Sequence Repeat (SSR)

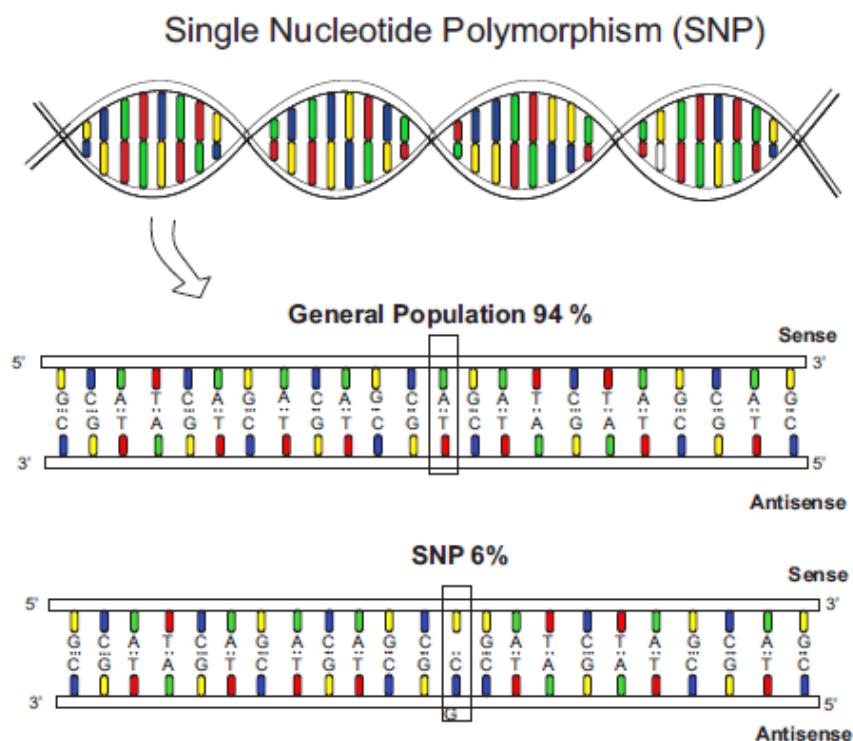
Penanda genomik SSR memiliki beberapa kekurangan dibandingkan dengan penanda EST-SSR, yaitu penanda genomik SSR berasal dari pustaka genomik *bacterial artificial chromosome* (BAC). Penanda genomik ini diperoleh dari daerah intergenik tanpa mempunyai fungsi gen. Prosedur pengembangan penanda SSR cukup sulit, kompleks, transferabilitas yang terbatas karena hilangnya daerah pengulangan atau degenerasi dari tempat penempelan primer, dan memerlukan biaya yang tinggi (Rungis et al., 2004). EST-SSR berasal dari daerah pengode (*coding regions*) bersifat lebih *conserved* sehingga penanda ini dikenal mempunyai transferabilitas tinggi (Wei et al., 2011). Ketersediaan sekuen EST pada database publik dapat dikembangkan dengan sederhana, cepat, dan biaya yang rendah. Penanda EST-SSR bermanfaat untuk pemetaan genetik, pemetaan komparatif serta analisis genetika dan keragaman fungsional (Yi, Lee et al., 2006).

Terdapat dua strategi umum untuk mengakses daerah yang mengandung SSR, pertama yaitu penelusuran sekuen yang mengandung SSR pada basis data yang telah tersedia. Kedua yaitu dengan konstruksi dan skrining pustaka genom dengan pelacak yang berkaitan dengan SSR. Cara pertama lebih hemat, sederhana dan relatif cepat apabila digunakan (Rakoczy, 2004). Menurut Robinson et al., (2004) SSR secara alami

memiliki keuntungan yaitu multipel alel SSR dapat dideteksi pada lokus tunggal menggunakan penapisan berbasis PCR, SSR biasanya terdistribusi pada seluruh genom, sifatnya yang kodominan, jumlah DNA yang dibutuhkan hanya sedikit, dan analisis dapat dilakukan secara semi otomatis.

2. Single Nucleotide Polymorphism (SNP)

Single Nucleotide Polymorphism (SNP) adalah sekuen DNA yang memiliki perbedaan satu basa dari sekuen DNA normal yang dapat diuji dan dieksplorasi sebagai highthroughput penanda molekuler (Trick et al., 2009). SNP dapat ditemukan di daerah pengode (*coding regions*) maupun di daerah yang tidak mengode (*non-coding regions*) dari gen fungsional. SNP pada daerah pengode dapat mengubah sekuen asam amino yang menyebabkan terjadinya variasi fenotipe (Lee et al., 2009). Penanda SNP mempunyai potensi besar untuk mendeteksi hubungan antara variasi sekuen DNA dan fenotipe (Rafalski, 2002). Gambaran SNP dapat dilihat pada Gambar 2.

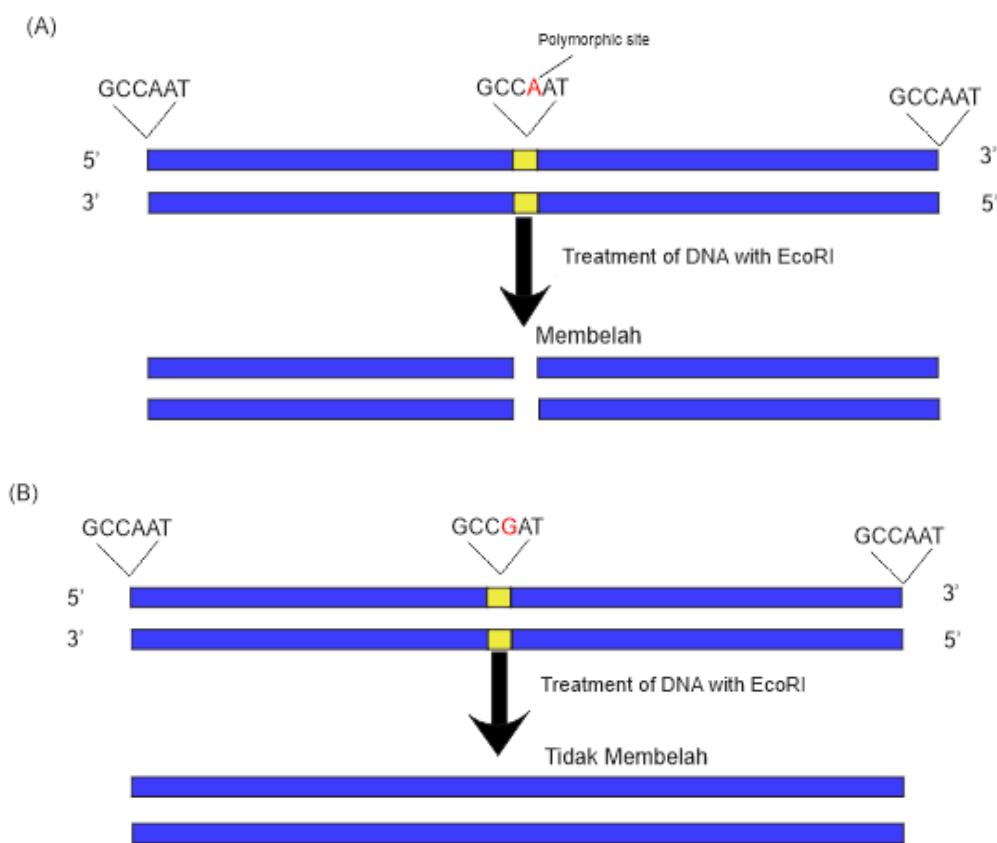


Gambar 2. Single Nucleotide Polymorphism (SNP)

3. Polimerase Chain Reaction Restriction Fragment Length Polymorphism (PCR-RFLP)

Polimerase Chain Reaction-Restriction Fragment Length Polymorphism (PCR-RFLP) adalah salah satu metode penandaan DNA yang didasarkan pada perbedaan sisi pemotongan (situs restriksi). Enzim restriksi endonuklease dapat mendigesti DNA dan memotong DNA pada sisi-sisi restriksi tertentu. Hasil potongan DNA selanjutnya dianalisis menggunakan elektroforesis gel dan dapat ditentukan analisis yang diinginkan sesuai dengan markernya. Penelitian Hikmah (2013) menggunakan penanda ITS DNA Ribosomal dengan 2 primer yaitu: Internal Transcribed Spacer (ITS) L „TCGTAACAAGGTTCCTCGTAGGTG“ dan primer satu lagi menggunakan ITS 4 „TCCTCCGCTTATTGATATGC“. RFLP dan RAPD merupakan jenis marker yang banyak digunakan, hal ini dikarenakan tingkat polimorfismenya memberikan hasil resolusi yang tinggi (Hikmah, 2013). Gambaran RFLP dapat dilihat pada Gambar 3.

Restriction Fragment Length Polymorphism (RFLP)

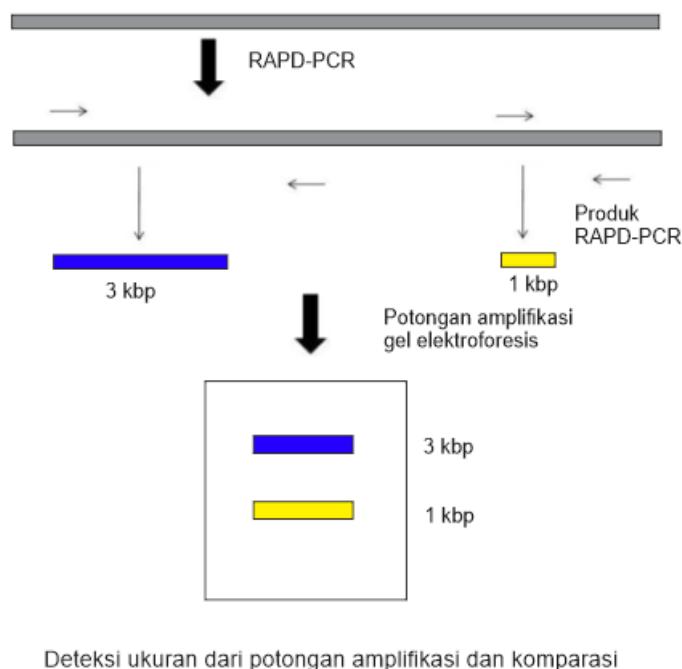


Gambar 3. Restriction Fragment Length Polymorphism (RFLP)

4. Random Amplified Polymorphic DNA (RAPD)

Metode RAPD (*Random Amplified Polymorphic DNA*) merupakan salah satu dari beberapa metode pembuatan penanda berbasis DNA dengan melibatkan penggunaan mesin PCR (*Polymerase Chain Reaction*). Metode PCR-RAPD digunakan untuk mengidentifikasi perbedaan genotip normal dan abnormal berdasarkan perbedaan pada pita DNA. Pita DNA yang berbeda selanjutnya dianalisis lebih lanjut untuk mengetahui perbedaan urutan basa DNA antara genotip normal dan abnormal (Azizah, 2009). RAPD merupakan salah satu pendekatan untuk mengetahui keragaman genetik dan hubungan kekerabatan serta mendeteksi pohon induk yang berproduksi tinggi. RAPD merupakan marka molekuler yang lebih cepat, lebih murah, dan lebih mudah dalam mempelajari keragaman genetik, hubungan kekerabatan antar genotipe, dan identifikasi varietas (Samal et al., 2003). Metode RAPD memiliki kemampuan yang cepat dalam mendeteksi polimorfisme pada sejumlah lokus (Soemantri et al., 2002). Analisis RAPD, perlu dilakukan pemilihan primer yang dapat mengamplifikasi fragmen DNA dan menghasilkan polimorfisme (Martida & Made, 2016). Gambaran mengenai RAPD dapat dilihat pada Gambar 4.

Cetakan DNA



Gambar 4. Random Amplified Polymorphic DNA (RAPD)

Randriani *et al.*, (2012) melakukan penelitian mengenai penanda molekuler yang dapat digunakan sebagai indikator seleksi tanpa dipengaruhi lingkungan, juga dapat digunakan mengidentifikasi aksesori-aksesori pada jambu mete koleksi plasma nutfah. Materi-materi genetik hasil persilangan perlu dilakukan evaluasi dalam upaya penemuan varietas unggul produksi tinggi. Teknik RAPD telah banyak diaplikasikan dalam kegiatan pemuliaan tanaman antara lain untuk analisis keragaman plasma nutfah tanaman jambu mete (Samal *et al.*, 2003).

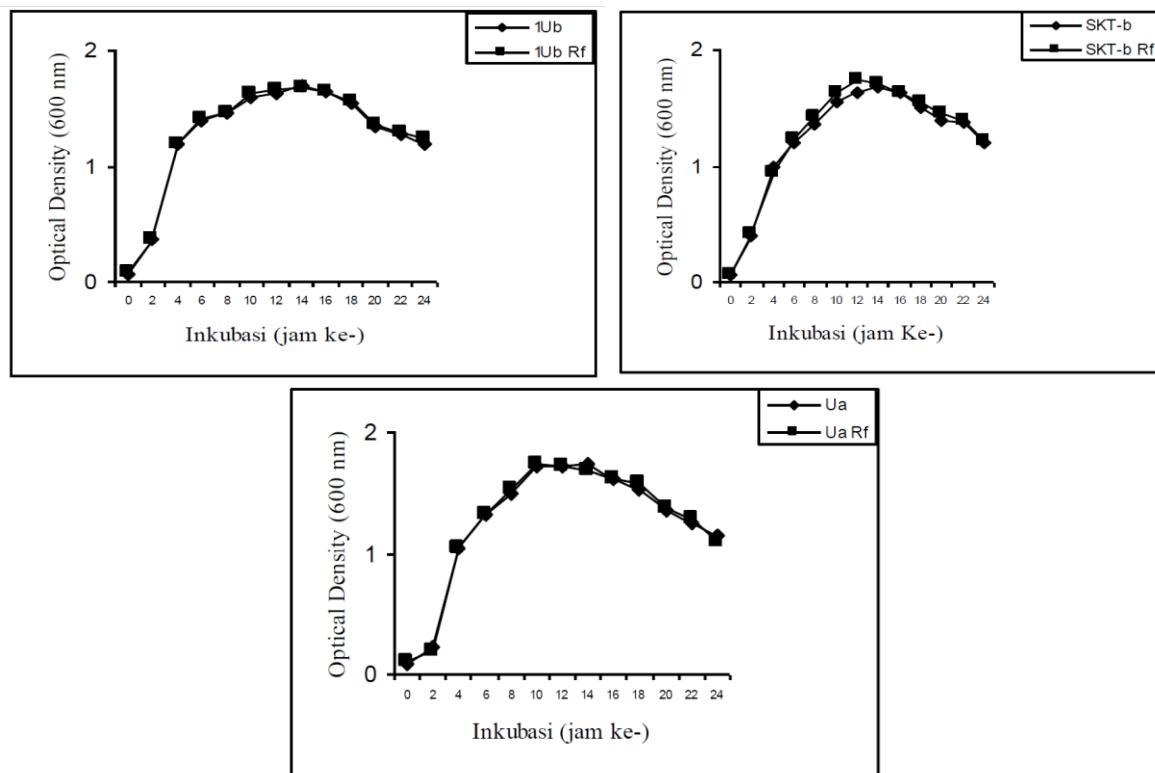
Penanda Molekuler pada Probiotik

Penanda molekuler bakteri probiotik dilakukan dengan cara penyisipan gen penanda molekuler kedalam DNA bakteri probiotik tersebut. Penanda molekuler yang umum dilakukan adalah penyisipan gen resistensi terhadap antibiotik. Antibiotik yang sering digunakan yaitu antibiotik jenis rifampisin. Gen penanda resisten antibiotik rifampisin (Rf^R) biasanya digunakan dalam penelitian probiotik atau penelitian yang melibatkan aktifitas antibiotik. Menurut Tendencia & de la Pena (2001) menjelaskan penggunaan gen penanda (Rf^R) digunakan untuk membedakan antara bakteri kandidat probiotik dengan bakteri alami yang telah ada pada tubuh udang. Umumnya kelompok *Vibrio* bersifat sensitif terhadap antibiotik rifampisin. Gen penanda (Rf^R) yang terkandung di dalam bakteri kandidat probiotik dapat dibedakan dengan bakteri alami yang ada di dalam tubuh udang, sehingga proses penghambatan *V. harveyi* dapat diamati.

Penelitian Widanarni *et al.*, (2008) memberikan gen penanda molekuler pada ketiga probiotik yang telah diuji mampu menghambat pertumbuhan *V. harveyi*. Ketiga isolat tersebut diberi gen penanda resisten rifampisin (Rf^R) dengan cara mutasi spontan. Penanda molekuler diberikan pada bakteri probiotik yang berfungsi untuk penanda keberadaan bakteri probiotik pada larva udang dan mempelajari mekanisme penghambatannya pada larva udang windu. Pemberian gen penanda molekuler ini juga

digunakan sebagai pembeda agar dapat dibedakan dengan bakteri-bakteri lain yang terdapat pada udang maupun media tumbuh udang. Faktor utama menggunakan gen penanda (Rf^R) yaitu bakteri yang berasal dari air laut tidak tahan terhadap antibiotik rifampisi. Bakteri yang berasal dari laut akan mati apabila terdapat kandungan antibiotik rifampisin dan penggunaan probiotik yang mengandung marka antibiotik memiliki sifat yang lebih stabil (Widanarni *et al.*, 2008).

Berdasarkan penelitian Widanarni *et al.*, (2008) dan Sasanti (2008) pembuatan bakteri probiotik Rf^R dilakukan melalui mutasi spontan dengan cara menyebarkan 1 ml suspensi bakteri probiotik sensitif rifampisin pada media seawater complete (SWC) broth. Komposisi media SWC broth terdiri dari 5 g *bactopeptone*, 1 g yeast extract, 3 ml gliserol, 15 g agar, 750 ml air laut, dan 250 ml aquades yang mengandung rifampisin 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (SWC+Rf). Koloni yang tumbuh pada media SWC+Rf merupakan mutan bakteri probiotik Rf^R . Penggunaan Penanda Rf^R pada bakteri probiotik dilakukan dengan menumbuhkan kurang lebih 10^8 CFU/ml bakteri probiotik tipe liar sensitif rifampisin pada media SWC-agar yang mengandung rifampisin 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Hasil uji pertumbuhan bakteri (probiotik tipe liar maupun diberi gen penanda resisten rifampisin (Rf^R)) yang dilakukan oleh Widanarni *et al.*, (2008) dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Perbandingan pertumbuhan bakteri probiotik mutan dengan tipe liarnya

Diperoleh hasil mutan resisten rifampisin sebanyak 48–110 koloni. Morfologi koloni dan pendarannya sama seperti tipe liarnya. Mutan probiotik Rf^R sebelum digunakan dalam uji mekanisme penghambatan probiotik pada larva udang, maka mutan Rf^R yang telah diperoleh ini diuji pertumbuhannya dan dibandingkan dengan tipe liarnya. Penggunaan bakteri probiotik tipe liar yang dibandingkan dengan tipe mutannya didasarkan untuk mengetahui apakah terdapat perbedaan laju pertumbuhan pada bakteri probiotik yang sudah disisipkan oleh gen resisten rifampisin. Sangat perlu dibandingkan terlebih dahulu dengan tipe liarnya sebelum dapat diaplikasikan ketahap berikutnya.

Hasil penelitian Widanarni *et al.*, (2008) menunjukkan pertumbuhan ketiga strain bakteri probiotik (1Ub, SKT-b, Ua) tipe liar maupun mutannya memiliki laju pertumbuhan yang relatif sama. Pertumbuhan tertinggi dari ketiga strain bakteri probiotik dicapai pada durasi jam ke 10 – 14, dan akan menurun setelahnya. Hasil ini menunjukkan bahwa mutasi resisten rifampisin pada ketiga bakteri tersebut tidak mempengaruhi laju pertumbuhannya setelah dibandingkan dengan tipe liarnya. Laju pertumbuhan yang relatif sama ini memberikan keuntungan dikarenakan bakteri probiotik tipe mutan lebih mudah diamati. Hasil laju diatas menunjukkan bahwa gen penanda tersebut dapat digunakan sebagai penanda untuk memonitoring keberadaan bakteri tersebut pada larva udang, media pemeliharaan, dan penelitian lainnya.

DAFTAR RUJUKAN

- Ahmadi, H., Iskandar, & Kurniawati, N. 2012. Pemberian Probiotik dalam Pakan terhadap Pertumbuhan Lele Sangkuriang (*Clarias gariepinus*) pada Pendederan II. *Jurnal Perikanan dan Kelautan*. 3(4):99-107.
- Astuti, F. K., Busono, W., Sjofjan, O. 2015. Pengaruh Penambahan Probiotik Cair dalam Pakan terhadap Penampilan Probiotik pada Ayam Pedaging. *Jurnal-PAL*.6(2):99-104.
- Azizah, A. 2009. Perbandingan Pola Pita Amplifikasi Dna Daun, Bunga Kelapa Sawit Normal dan Abnormal. Skripsi. Bogor : Institut Pertanian Bogor
- Azrai, M. 2006. Sinergi Teknologi Marka Molekuler dalam Pemuliaan Tanaman Jagung. *Jurnal Litbang Pertanian*. 25(3):81-89.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). 2001. *Health and Nutritional Properties of Probiotics in Food including Powder Milk with Live Lactic Acid Bacteria*. In the Joint FAO/WHO Expert Consultation report on Evaluation of Health and Nutritional Properties of Probiotics in Food Including Powder Milk with Live Lactic Acid Bacteria.
- Gunarto, Mansyur, A., Muliani. 2009. Aplikasi Dosis Fermentasi Probiotik Berbeda Pada Budidaya Udang Vaname (*Litopenaeus vannamei*) Pola Intensif. *J. Ris. Akuakultur*. Vol. 4 No. 2: 241-255.
- Hendre, P. S., & Aggarwal, R. K. 2007. DNA markers: Development and application for genetic improvement of coffee. In R.K. Varshney & R. Tuberosa (Eds.), *Genomics Assisted Crop Improvement, Genomics Applications in Crops* (pp. 399-434). Springer.
- Hikmah, R. U. 2013. Keanekaragaman Molekuler Durian Berdasarkan Fragmen Internal Transcribed Spacers (ITS) DNA Ribosomal Melalui Analisis PCR-RFLP Skripsi. Semarang: Jurusan Biologi Universitas Negeri Semarang.
- Huda, K., Lokapirnasari, W. P., Soeharsono, Hidanah, S., Harijani, N., Kurnijasanti, R. 2019. Pengaruh Pemberian Probiotik *Lactobacillus acidophilus* dan *Bifidobacterium* terhadap Produksi Ayam Petelur yang Diinfeksi *Escherichia coli*. *Jurnal Sain Peternakan Indonesia*. Volume 14 Nomor 2
- Irianto, A. & Austin, B. 2002. Probiotics in aquaculture. *Journal of Fish diseases*. 25:633-642.
- Isnansetyo, A. 2005. Bakteri antagonis sebagai probiotik untuk pengendalian hayati pada akuakultur. *Jurnal Perikanan (Journal Fisheries Sciences)*. VII(I):1-10.
- Kalia, R. K., Rai, M. K., Kalia, S., Singh, R., & Dhawan, A. K. 2011. Microsatellite Markers: An overview of the recent progress in plants. *Euphytica*. 177:309-334.
- Kompiang, I. P. 2009. Pemanfaatan Mikroorganisme sebagai Probiotik untuk Meningkatkan Produksi Ternak Unggas Di Indonesia. *Pengembangan Inovasi Pertanian*. 2(3):177-191.
- Lee, G. A., Koh, H. J., Chung, H. K., Dixit, A., Chung, J. W., Ma, K. H., Park, Y. J. 2009. Development of SNP-based CAPS and dCAPS markers in eight different genes

- involved in starch biosynthesis in rice. *Mol Breeding.* 24:93-101.
- Mansyur, A., Abdul, M. T. 2008. Probiotik: pemanfaatannya untuk pakan ikan berkualitas rendah. *Media Akuakultur,* 3(2).
- Martida, V., Pharmawati, M. 2016. Pemilihan Primer RAPD (Random Amplified Polymorphic DNA) pada PCR (Polymerase Chain Reaction) Tanaman Kamboja (*Plumeria* sp.). *Jurnal Simbiosis.* IV(1):16-18.
- Muliani, Suwanto, H.S., & Hala, Y. 2003. Isolasi dan karakterisasi bakteri asal laut Sulawesi untuk biokontrol penyakit Vibriosis pada larva udang windu (*Penaeus monodon* Fab.). *Jurn. Hayati.* 10(1):6-11.
- Parida, S. K., Yadava, D. K. & Mohapatra, T. 2010. Microsatellites in *Brassica unigenes*: Relative abundance, marker design, and use in comparative physical mapping and genome analysis. *Genome.* 53:55-67.
- Pashley, C. H., Ellis, J. R., McCauley, D. E., & Burke, J. M. 2006. EST Databases as a Source for Molecular Markers: Lessons from *Helianthus*. *J. Hered.* 97:381-388.
- Rafalski, A. 2002. Applications of single nucleotide polymorphisms in crop genetics. *Curr Opin Plant Biol.* 5:94-100.
- Rakhfid, A., Halida, W. O., Rochmady, Fendi. 2018. Aplikasi probiotik untuk pertumbuhan dan kelangsungan hidup udang vaname *Litopenaeus vannamei* pada padat tebar berbeda. *Jurnal Akuakultur.* Vol. 2 No. 2: 41-48.
- Rakoczy-Trojanowska M. 2004. Characteristics and a comparison of three classes of microsatellite- based markers and their application in plants. *Cellular & Molecular Biology Letters.* 9:221-238.
- Randriani E., Tresniawati. C., & Syafaruddin. 2012. Pemanfaatan Teknik Random Amplified Polymorphic DNA (RAPD) Untuk Pengelompokan Secara Genetik Plasma Nutfah Jambu Mete (*Anacardium occidentale* L.). *Buletin RISTRI.* 3(1):1-6.
- Robinson A. J., Love C. G., Batley J., Barker G., Edwards D. 2004. Simple sequence repeat marker loci discovery using SSR primer. *Bioinformatics Application Note.* 20(9):1475-1476.
- Rungis, D., Berube, Y., Zhang, J., Ralph, S., Ritland, C. E., Ellis, B. E., Ritland, K. 2004. Robust simple sequence repeat markers for spruce (*Picea* spp.) from expressed sequence tags. *Theor. Appl. Genet.*, 109: 1283-129
- Samal, S., G. R. Rout & P. C. Lenka. 2003. Analysis of genetic relationship between populations of cashew (*Anacardium occidentale* L.) by using morphological characterization and RAPD markers. *Plant Soil Environment.* 49(4):176-182.
- Sasanti, A. D. 2008. Penapisan Bakteri Probiotik Asal Terumbu Karang untuk Pengendalian Vibriosis pada Larva Udang Windu (*Penaeus monodon*). Tesis. Bogor :Institut Pertanian Bogor.
- Soemantri, H.I, T.J. Santoso, Minantyorini, A.D. Ambarwati, Sisharmini, A. Apriana. 2002. Karakterisasi molekuler plasma nutfah tanaman pangan. *Prosiding Seminar Hasil Penelitian Rintisan dan Bioteknologi Tanaman.*
- Sulistyowati, Y., Lestari, A. P., & Mulyaningsih, E. S. 2018. Hubungan kekerabatan padi gogo pada kondisi ternaungi berdasarkan analisis RAPD. *Journal of Biological Diversity.* 5(3):43-78.
- Susianingsih, E., Nurbaya, Atmomarsono, M. 2012. Pengaruh Kombinasi Jenis Bakteri Probiotik Berbeda Terhadap Sintasan Dan Produksi Udang Windu Di Tambak Semi-Intensif. *J. Ris. Akuakultur.* Vol. 7 No. 3 Tahun 2012: 485-498.
- Tampangallo, B. R., & Nurhidayah. 2010. Pemantauan populasi bakteri pada beberapa jenis rumput laut. *Prosiding Seminar Perikanan Nasional.* Surabaya, Universitas Hang Tuah.
- Tendencia E. A., de la Pena L. D. 2001. Antibiotic resistance of bacteria from shrimp ponds Aquaculture. 195:193-204.

- Thiel, T., Michalek, W., Varshney, R. K., & Graner, A. 2003. Exploiting EST databases for the development of cDNA derived microsatellite markers in barley (*Hordeum vulgare* L.). *Theor. Appl. Genet.* 106:411-422.
- Trick, M., Long, Y., Meng, J., & Bancroft, I. 2009. Single Nucleotide Polymorphism (SNP) discovery in the polyploid *Brassica napus* using Solexa transcriptome sequencing. *Plant Biotechnology Journal*. 7:334-346.
- Varshney, R. K., Thudi, M., Aggarwal, R., & Borner, A. 2007. Genic molecular markers in plants: development and applications. In R.K. Varshney & R. Tuberosa (Ed.), *Genomics assisted crop improvement: Genomics approaches and platforms* (pp. 13-29). Dordrecht: Springer.
- Verschueren, L., Rombaut, G., Sorgeloos, P., & Verstraete, W. 2000. Probiotic bacterial as biological control agents in aquaculture. *Microbial Mol. Biol. Rev.* 64(4):655-671.
- Vijayakumaran, M. 2001. *Probiotics in aquaculture*. Chennai : Madras Research Centre of Central Marine Fisheries Research Institute.
- Wang, Y. B., Xu, Z. R. and Xia, M. S. 2005. The effectiveness of commercial probiotics in northern white shrimp (*Penaeus vannamei* iL) ponds. *Fisheries Science*. 71:1034-1039.
- Weising, Kurt. 2005. *DNA Fingerprinting in Plant: Principles, Methods, and Applications*. Florida : CRS press.
- Wei, W. L., Qi, X. Q., Wang, L. H., Zhang, Y. X., Hua, W., Li, D. H., Zhang, X. R. 2011. Characterization of the sesame (*Sesamum indicum* L.) global transcriptome using Illumina paired-end sequencing and development of EST-SSR markers. *BMC Genomics*. 12, 451.
- Widanarni, E. A., Sukenda. 2008. Mekanisme Penghambatan Bakteri Probiotik Terhadap Pertumbuhan *Vibrio harveyi* pada Larva Udang Windu (*Penaeus monodon*). *Jurnal Akuakultur Indonesia*. 7(2):179-188.
- Yeung, P. S. M., M. E. Sanders, C. L. Kitts, R. Cano, & P. S. Tong. 2002. Species-Specific Identification of Commercial Probiotic Strains. *J. Dairy Sci.* 85:1039-1051.
- Yi, G., Lee, J. M., Lee, S., Choi, D., & Kim, B. D. 2006. Exploitation of pepper EST-SSRs and an SSRbased linkage map. *Theor. Appl. Genet.* 114:113-130.

KARAKTERISTIK FUNGSIONALITAS DAN MIKROSTRUKTUR KOMPOSIT ASPAL-SILIKA-KARBOSIL

Lady Permatasari^{*}, Simon Sembiring¹, Posman Manurung¹

⁽¹⁾Jurusan Fisika, Universitas Lampung, Bandar Lampung, Indonesia, 35141
Email : ^(a*)permatasarilady@yahoo.co.id, ^(b)simon.sembiring@fmipa.unila.ac.id,
^(c)reip65@yahoo.com

ABSTRACT

Synthesis and characterization of asphalt have been modified with silica and carbosil composite. This research was conducted to determine the functionality and microstructure of the asphalt-silica-carbosil composite with a weight composition ratio of 0:50:50; 15:42.5:42.5; 20:40:40; 25:37.5:37.5; 30:35:35; 35:32.5:32.5. Silica is obtained from rice husk using the sol gel method and carbosil was obtained by the pyrolysis method. The results of FTIR analysis obtained that the functional groups formed from each composition variation were O-H, C-H, C≡C, C=O, Si-O-Si, and Si-O. The results of microstructural analysis showed the presence of lumps scattered on the surface. The composition of the elements formed is dominated by elements of C, Si, O, N, and a little Na, K and S. The results of the physical test showed that there were variations in the composition of the sample so the density, absorption, and hardness value decreased.

Keywords: asphalt, silica, carbosil, FTIR, and SEM

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi aspal yang dimodifikasi dengan komposit silika dan karbosil. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui fungsionalitas dan mikrostruktur komposit aspal-silika-karbosil dengan perbandingan komposisi berat 0:50:50; 15:42.5:42.5; 20:40:40; 25:37.5:37.5; 30:35:35; 35:32.5:32.5. Silika diperoleh dengan menggunakan metode alkalis dan karbosil diperoleh dengan metode pirolisis. Hasil analisis FTIR diperoleh gugus fungsi yang terbentuk dari setiap variasi komposisi yaitu O-H, C-H, C≡C, C=O, Si-O-Si, dan Si-O. Hasil analisis mikrostruktur menunjukkan adanya gumpalan yang mengindikasikan sebagai silika-karbosil yang tersebar di permukaan. Komposisi unsur yang terbentuk adalah didominasi unsur C, Si, O, N, dan sedikit Na, K dan S. Hasil uji fisis menunjukkan dengan adanya variasi komposisi sampel maka nilai densitas, nilai daya serap air, dan nilai kekerasan menurun.

Kata kunci: aspal, silika, karbosil, FTIR, dan SEM

PENDAHULUAN

Aspal merupakan hasil olahan minyak bumi yang diperoleh secara alami melalui proses distilasi [1]. Aspal berwarna cokelat tua berbentuk semipadat sampai berwarna hitam berbentuk padat [2]. Aspal mengandung komposisi yang terdiri dari karbon (82-88%), hidrogen (8-11%), sulfur (0-6%), oksigen (0-1,5%), dan nitrogen (0-1%) [1]. Aspal pada umumnya digunakan pada perkerasan jalan [3]. Dari hasil pengamatan selama ini penggunaan aspal mengalami keretakan dan kerusakan sebelum waktunya karena suhu dan lalu lintas yang tinggi sehingga mengakibatkan berkurangnya kekuatan aspal dan agregat. Oleh karena itu, perlu dilakukan campuran pada aspal menggunakan berbagai

pengubah untuk memodifikasi dan meningkatkan kinerja aspal. Beberapa pengubah yang menjadi objek peneliti adalah bahan komposit seperti silika dan karbosil.

Beberapa bahan nabati yang dapat digunakan sebagai sumber silika antara lain daun bambu [4], rumput gajah [5], tongkol jagung [6] dan sekam padi [7]. Silika sekam padi dapat diperoleh dengan metode alkalis (sol-gel) [8]. Penelitian mengenai ekstraksi silika sekam padi dengan metode alkalis memperoleh kemurnian silika sebesar 98,589 [9].

Silika memiliki sifat fisis antara lain densitas 2,2-2,65 g/cm³, titik didih 2230 °C, titik lebur 1740 °C, berbentuk padat, dan berwarna putih [10]. Sifat kimia silika antara lain tidak larut dalam air, sebagai adsorben, dan tahan terhadap zat kimia. Sehingga silika sekam padi berpotensi sebagai campuran pada aspal dengan memanfaatkannya sebagai bahan pengisi [11].

Selain silika, bahan komposit lain yang dapat digunakan yaitu karbosil. Karbosil adalah material gabungan dari komposit silika dan karbon [12]. Karbosil juga dapat diperoleh dengan bahan dasar sekam padi melalui metode pirolisis [13]. Karbosil memiliki energi absorpsi tinggi 44,4 kJ/mol sehingga berpotensi sebagai absorben [14].

Penelitian terkait komposit aspal telah dilakukan Yao dkk. (2012) dengan menambahkan nanosilika pada aspal menunjukkan hasil bahwa partikel nanosilika tersebar dengan baik dalam matriks aspal dan tersebarnya nanosilika dapat memperbaiki modulus campuran aspal hingga meningkatkan ketahanan aspal terhadap keretakan suhu tinggi [15].

Berdasarkan uraian di atas, peneliti tertarik untuk melakukan modifikasi aspal berbahan komposit silika dan karbosil dari sekam padi, untuk mengetahui karakteristik gugus fungsi, mikrostruktur, densitas, daya serap air, dan kekerasan komposit aspal-silika-karbosil.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah alat pirolisis, hydraulic press, beaker glass, gelas ukur, neraca digital, alumunium foil, pH indikator, kompor listrik, spatula, mortar dan alu, corong buchner, hot plate stirrer, stopwatch, kertas saring, oven, pengayak (mes) nomor 200, stainless steel bowl, dan botol sampel. Adapun bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sekam padi, NaOH 1,5%, HNO₃ 10%, akuades, bensin, serta aspal sebagai bahan pengikat.

Metode Penelitian

Sekam padi yang telah bersih ditimbang sebanyak 50 gram dimasukkan ke dalam beaker glass. Berikutnya penambahan larutan NaOH 1,5 % dipanaskan selama 30 menit kemudian ditutup dengan alumunium foil dan didiamkan selama 24 jam. Diperoleh filtrat sol silika hasil penyaringan menggunakan corong buchner. Sol silika ditetesi larutan HNO₃ 10% hingga pH 7 dan terbentuk gel. Gel dikalsinasi pada suhu 110 °C selama 4 jam hingga diperoleh silika padatan. Silika padatan dihaluskan dan diayak menggunakan mes nomor 200 diperoleh silika serbuk berwarna putih. Sementara, karbosil berwarna hitam diperoleh dari proses pembakaran sekam padi pada suhu 450 °C selama 6 jam.

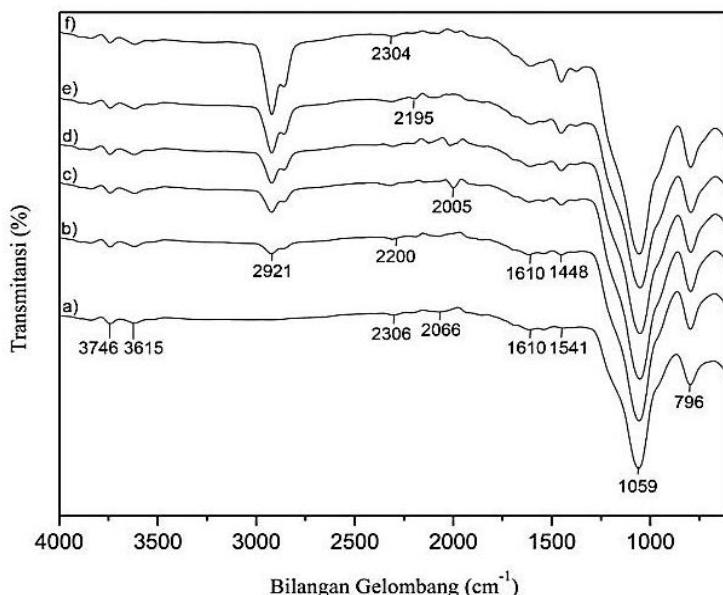
Paduan aspal-silika-karbosil dilakukan dengan mencairkan aspal, ditambahkan serbuk silika dan serbuk karbosil dipanaskan hingga tercampur merata. Berikutnya dilakukan pemanasan pada suhu 100 °C selama 4 jam. Paduan aspal-silika-karbosil dihaluskan dan diayak menggunakan ayakan mes nomor 200. Selanjutnya, serbuk paduan aspal-silika-karbosil dibentuk menjadi pelet menggunakan alat hydrolic press.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Karakterisasi FTIR

Hasil analisis spektrum FTIR sampel komposit aspal-silika-karbosil dengan perbedaan komposisi dapat dilihat pada **Gambar 1(a-f)**. Pada **Gambar 1(a)** merupakan spektrum FTIR sampel silika dan karbosil tanpa aspal dan **Gambar 1(b-f)** merupakan spektrum FTIR sampel komposit aspal-silika-karbosil dengan komposisi yang berbeda-beda. Pada **Gambar 1(a)** menunjukkan bahwa pada puncak serapan dengan bilangan gelombang 3746 cm^{-1} mengindikasikan gugus hidroksil ($\text{O}-\text{H}$), didukung munculnya bilangan gelombang 3615 cm^{-1} . Keberadaan gugus hidroksil ($\text{O}-\text{H}$) telah terjadi penyerapan molekul air pada silika (Si) yang teroksidasi membentuk gugus silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) [16].

Berikutnya terdapat vibrasi ulur pada bilangan gelombang 2306 cm^{-1} mengindikasikan kehadiran gugus fungsi ($\text{C}\equiv\text{C}$). Kehadiran gugus ($\text{C}\equiv\text{C}$) didukung dengan munculnya bilangan gelombang 2066 cm^{-1} . Keberadaan gugus fungsi ($\text{C}\equiv\text{C}$) mengindikasikan terjadi proses karbonisasi dari pembakaran bahan organik sekam padi menghasilkan unsur karbon [17].



Gambar 1. Spektrum FTIR sampel aspal-silika-karbosil dengan perbandingan (a)0:50:50; (b)15:42,5:42,5; (c)20:40:40; (d)25:37,5:37,5; (e)30:35:35; dan (f)35:32,5:32,5

Kemudian, kehadiran gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) pada puncak serapan dengan bilangan gelombang 1610 cm^{-1} didukung adanya bilangan gelombang 1541 cm^{-1} yang mengindikasikan terjadi proses karbonisasi dari pembakaran sekam padi menghasilkan unsur karbon. Maka, kehadiran gugus fungsi ($\text{C}\equiv\text{C}$) dan gugus fungsi ($\text{C}=\text{O}$) menandakan komponen organik sekam padi terkarbonisasi menjadi unsur karbon yang kemudian tersimpan di dalam pori-pori silika menghasilkan komposit silika karbon yang dikenal dengan karbosil [12].

Pada bilangan gelombang 1059 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur gugus siloksan ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) [9]. Kehadiran gugus siloksan ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) didukung adanya vibrasi ulur pada bilangan gelombang 796 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus fungsi siloksi ($\text{Si}-\text{O}$) [18]. Berdasarkan **Gambar 1(a-f)**, puncak serapan yang terkait dengan sampel (a) yang juga muncul pada sampel (b-f) yaitu pada bilangan gelombang $3746, 3615, 2200, 1610$, dan 1448 cm^{-1} .

Masing-masing bilangan gelombang tersebut secara berturut-turut menunjukkan adanya gugus O-H, C≡C, C=O, Si-O-Si, dan Si-O. Sementara, pada sampel (b-f) muncul puncak serapan baru yang sebelumnya tidak ada pada sampel (a) yaitu pada bilangan gelombang 2921 cm^{-1} [15] dan 1448 cm^{-1} [11]. Puncak serapan pada bilangan gelombang 2921 cm^{-1} dan 1448 cm^{-1} menunjukkan gugus fungsi C-H yang mengindikasikan sebagai gugus utama pembentuk aspal pada sampel.

Tabel 1. Puncak serapan gugus fungsi aspal-silika-karbosil dengan perbandingan (a) 0:50:50; (b) 15:42,5:42,5; (c) 20:40:40; (d) 25:37,5:37,5; (e) 30:35:35; dan (f) 35:32,5:32,5

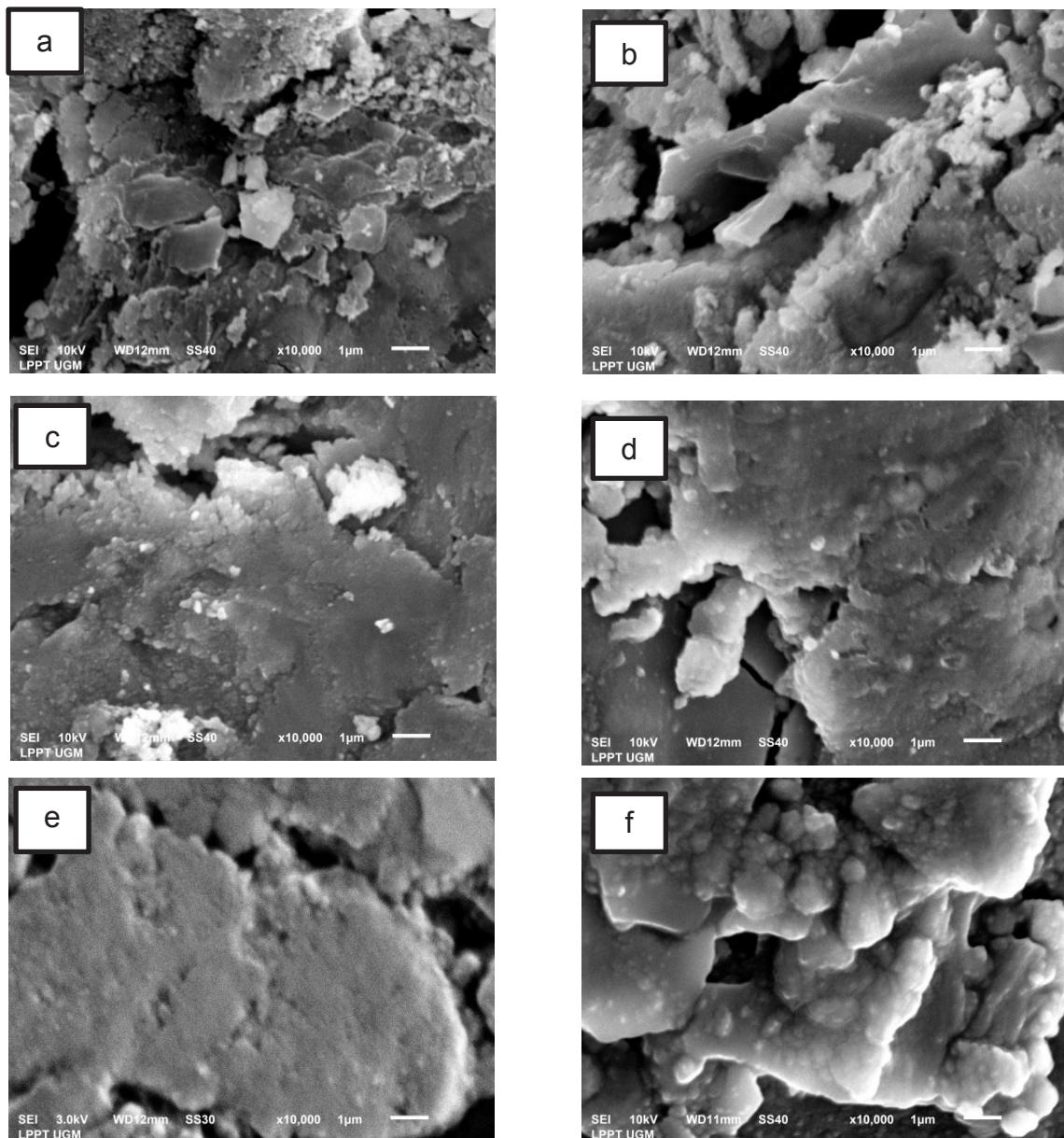
Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang pada Sampel (cm^{-1})					
	(a) 0:50:50	(b) 15:42,5:42,5	(c) 20:40:40	(d) 25:37,5:37,5	(e) 30:35:35	(f) 35:32,5:32,5
O-H	3746	3745	3745	3745	3745	3745
O-H	3615	3615	3615	3615	3615	3615
C-H	-	2921	2921	2922	2922	2922
C≡C	2306	2200	2005	2013	2195	2304
C=O	1610	1610	1610	1610	1610	1610
C-H	-	1448	1448	1448	1449	1453
Si-O-Si	1059	1059	1056	1056	1055	1055
Si-O	796	796	795	795	793	793

Berdasarkan **Gambar 1(b-f)** terlihat bahwa dengan adanya penambahan komposisi aspal mengakibatkan terjadinya pergeseran puncak serapan. Pergeseran puncak serapan karena adanya interaksi yang kuat antara gugus fungsi silika-karbosil dengan aspal yang dipengaruhi oleh struktur molekul dan penambahan komposisi aspal [19].

Hasil Karakterisasi SEM-EDS

Hasil analisis SEM-EDS menampilkan mikrostruktur meliputi topografi, morfologi, dan komposisi unsur yang terkandung dalam sampel. **Gambar 2(a)** sampel tanpa aspal-silika-karbosil hasil topografi memperlihatkan adanya gumpalan yang tidak seragam dengan distribusi tidak merata di permukaan dan terdapat retakan. Berdasarkan penelitian Kasinathan dkk. (2010) menyatakan bahwa gumpalan yang tidak beraturan menandakan sebagai partikel silika [20].

Hasil morfologi menunjukkan adanya warna gelap sebagai unsur karbon bermomor atom rendah, dan warna terang mengindikasikan unsur silika bermomor atom tinggi [21]. Hasil EDS menunjukkan unsur C, Si, O, dan sedikit N dan Na. Sementara, dengan adanya penambahan komposisi aspal menunjukkan adanya perubahan mikrostruktur pada sampel aspal-silika-karbosil (b-f). Pada **Gambar 2(b)** memperlihatkan adanya gumpalan membesar dan retakan semakin sedikit. Berdasarkan Yao dkk. (2012) menyatakan bahwa gumpalan yang terbentuk berupa partikel silika tersebar dengan baik menutupi matriks aspal [15]. Pada **Gambar 2(c)** dan **Gambar 2(d)** menunjukkan adanya gumpalan semakin meningkat dan retakan semakin samar. Pada **Gambar 2(e)** dan **Gambar 2(f)** menunjukkan adanya gumpalan melebar besar tersebar di permukaan serta tidak ada retakan.



Gambar 2. Hasil SEM dengan perbandingan (a) 0:50:50; (b) 15:42,5:42,5; (c) 20:40:40; (d) 25:37,5:37,5; (e) 30:35:35; dan (f) 35:32,5:32,5

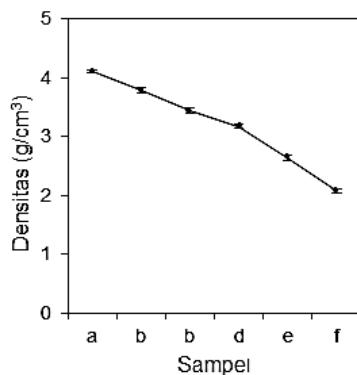
Berdasarkan **Gambar 2(b-f)** terlihat bahwa dengan penambahan komposisi aspal mengindikasikan adanya gumpalan partikel silika-karbosil tersebar semakin lebar menutupi aspal [15]. Kandungan unsur-unsur pada sampel yang lain dapat dilihat pada **Tabel 2**. Berdasarkan komposisi unsur penyusun sampel komposit aspal-silika-karbosil menunjukkan adanya pengaruh penambahan komposisi aspal yakni terjadi perubahan kandungan silika dan kandungan karbon pada masing-masing sampel.

Tabel 2. Komposisi penyusun sampel aspal-silika-karbosil

Unsur (%)	% Massa					
	(a) 0:50:50	(b) 15:42,5:42,5	(c) 20:40:40	(d) 25:37,5:37,5	(e) 30:35:35	(f) 35:32,5:32,5
C	29,61	38,90	42,42	42,81	45,11	46,31
Si	18,53	12,81	12,91	18,96	13,70	17,11
O	44,35	38,25	33,77	28,00	30,66	25,98
N	7,06	9,63	10,63	9,31	10,07	9,33
Na	0,45	0,41	0,27	0,45	0,46	0,56
K	-	-	-	0,47	-	-
S	-	-	-	-	-	0,71

Hasil Densitas

Hasil analisis uji densitas pada sampel komposit aspal-silika-karbosil dengan perbandingan berbeda ditunjukkan pada **Gambar 3**. Pada sampel (a) tanpa aspal-silika-karbosil menghasilkan nilai densitas sebesar 4,113 g/cm³. Sementara, pada sampel (b-f) dengan pengaruh penambahan komposisi aspal menghasilkan nilai densitas yang semakin meningkat. Pada sampel (b) menghasilkan nilai densitas sebesar 3,786 g/cm³, sampel (c) nilai densitas sebesar 3,441 g/cm³, sampel (d) sebesar 3,174 g/cm³, sampel (e) sebesar 2,637 g/cm³, dan sampel (f) sebesar 2,074 g/cm³. Peningkatan nilai densitas karena telah terjadi proses pemanasan yang memungkinkan adanya perubahan mikrostruktur yakni ukuran partikel menjadi lebih besar kemungkinan ukuran partikel besar menutupi permukaan sampel. Sehingga jumlah pori berkurang dan mengakibatkan porositas menurun [22].

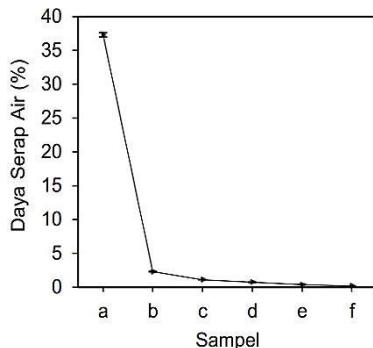
**Gambar 3.** Hasil Densitas

Hasil Daya Serap Air

Hasil analisis uji daya serap air ditunjukkan pada **Gambar 4** yang menunjukkan bahwa nilai daya serap air semakin menurun karena dipengaruhi oleh sifat dari aspal sebagai pengikat dan silika-karbosil sebagai agregat [23]. Maka, pada penelitian ini terdapat perbedaan yang signifikan yakni pada sampel tanpa aspal-silika-karbosil dengan perbandingan 0:50:50 **Gambar 4(a)** menunjukkan nilai daya serap air paling besar yakni 37,28 % yang mengindikasikan silika dan karbosil bersifat hidrofilik sehingga dapat berikatan dengan molekul air.

Sementara, pada sampel aspal-silika-karbosil **Gambar 4(b-f)** memiliki nilai daya serap air yang semakin menurun yakni sampel (b) nilai daya serap air sebesar 2,30 %, sampel (c) sebesar 1,12 %, sampel (d) sebesar 0,75 %, sampel (e) sebesar 0,38 %, dan sampel (f) sebesar 0,18 %. Penurunan nilai daya serap air mengindikasikan adanya pengaruh penambahan aspal yang bersifat hidrofobik sehingga aspal sukar berikatan dengan molekul air. Nilai daya serap air yang kecil mengakibatkan pori-pori di permukaan semakin sedikit dan rapat.

Sehingga dapat dinyatakan bahwa semakin besar nilai densitas (kerapatan) maka semakin kecil nilai daya serapnya terhadap air [23].



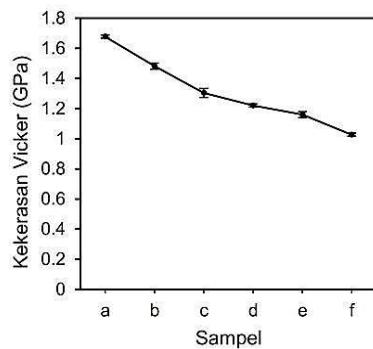
Gambar 4. Hasil daya serap air

Hasil Kekerasan Vicker

Hasil uji kekerasan vicker untuk mengetahui sifat mekanik yang memiliki kaitan dengan densitas dan daya serap air disajikan pada Gambar 5. Hasil uji kekerasan vicker pada sampel (a) tanpa aspal-silika-karbosil perbandingan 0:50:50 menunjukkan nilai kekerasan sebesar 1,678 GPa.

Sementara, dengan adanya penambahan komposisi aspal mengindikasikan sampel mengalami penurunan nilai kekerasan seperti pada sampel (b) menunjukkan nilai kekerasan sebesar 1,482 GPa. Pada sampel (c) menunjukkan nilai kekerasan sebesar 1,304 GPa, berikutnya pada sampel (d) menunjukkan nilai kekerasan sebesar 1,221 GPa, selanjutnya sampel (e) menunjukkan nilai kekerasan sebesar 1,160 GPa dan pada sampel (f) nilai kekerasan sebesar 1,027 GPa yang semakin menurun.

Penurunan nilai kekerasan ini mengindikasikan aspal yang ditambahkan tidak mampu mengikat silika-karbosil sehingga pori-pori pada silika-karbosil tidak tertutup menyeluruh. Berdasarkan teoretis (Li dan Ren., 2011) menyatakan bahwa semakin besar densitas (kerapatan) maka semakin kecil porositas, dan semakin rendah kekerasan dengan demikian penyerapan air jadi lebih kuat [23].



Gambar 5. Hasil kekerasan vicker

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian maka dapat disimpulkan bahwa pada sampel komposit aspal-silika-karbosil gugus fungsi yang terbentuk adalah O-H, C-H, C≡C, C=O, Si-O-Si dan Si-O. Hasil analisis SEM-EDS menyatakan bahwa adanya gumpulan yang semakin besar tersebar di permukaan. Gumpalan besar mengindikasikan bahwa telah terjadi penyebaran partikel silika dan karbosil di permukaan aspal. Komposisi unsur yang terbentuk pada sampel komposit aspal-silika-karbosil adalah didominasi unsur C, Si, O, N, dan sedikit Na, K dan S. Penambahan kandungan aspal pada sampel menyebabkan nilai densitas menurun yang mengakibatkan nilai kekerasan dan nilai daya serap

terhadap air menurun karena pori-pori silika-karbosil telah tertutupi oleh aspal sehingga penyerapan air semakin berkurang.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] John Read and David Whiteoak, "Shell Bitumen Handbook." 2003.
- [2] E. Gasthauer and M. Maze, "Characterization of Asphalt Fume Composition by GC / MS and Effect of Temperature," vol. 87, pp. 1428–1434, 2008.
- [3] L. Loebera, G. Muller, J. Morel, O. C. Sutton, L. Havre, and L. Havre, "Bitumen in colloid science : a chemical , structural and rheological approach," vol. 77, no. 13, pp. 1443–1450, 1998.
- [4] N. Noveriana, "Sintesis Keramik Silika dari Daun Bambu dengan Teknik Sol- Gel dan Karakterisasi pada Suhu Kalsinasi 500 O C , " vol. 03, no. 01, pp. 17–23, 2015.
- [5] A. T. L. U. I. Vansyah, "Pemanfaatan Rumput Gajah Sebagai Sumber Silika Untuk Sintesis Zeolit T," vol. 4, no. 2, pp. 51–60, 2017.
- [6] G. A. P. K. Wardhani, "Karakterisasi Silika Pada Tongkol Jagung dengan Spektroskopi Infra Merah dan Difraksi Sinar-X," vol. 2, no. 1, pp. 37–42, 2017.
- [7] N. Yalc and V. Sevinc, "Studies on silica obtained from rice husk," vol. 27, pp. 219–224, 2001.
- [8] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, "Sol_Gel_Science_ the_Physics_ and_Chemistry." 1990.
- [9] J. A. Bonacin, R. R. Passos, and L. A. Pocrifka, "Rice Husk Reuse in the Preparation of SnO₂ / SiO₂ Nanocomposite," vol. 18, no. 3, pp. 639–643, 2015.
- [10] B. S. Todkar, O. A. Deorukhkar, and S. M. Deshmukh, "Extraction of Silica from Rice Husk," vol. 12, no. 3, pp. 69–74, 2016.
- [11] M. Enieb and A. Diab, "ScienceDirect Characteristics of asphalt binder and mixture containing nanosilica," Int. J. Pavement Res. Technol., 2017.
- [12] P. Valle-Vigón, M. Sevilla, and A. B. Fuertes, "Carboxyl-functionalized mesoporous silica-carbon composites as highly efficient adsorbents in liquid phase," vol. 176, pp. 78–85, 2013.
- [13] W. Simanjuntak, S. Sembiring, and K. Sebayang, "Effect of pyrolysis temperatures on composition and electrical conductivity of carbosil prepared from rice husk," Indones. J. Chem., vol. 12, no. 2, pp. 119–125, 2012.
- [14] A. Gieraka, F. Czechowskib, and R. Leboda, "Improvement of carbon-silica sorbent (carbosil) surface properties upon steam activation at 1073 K," vol. 36, pp. 264–270, 1994.
- [15] Z. You, D. Ph, and P. E. C. Author, "Properties and Chemical Bonding of Asphalt and Asphalt Mixtures Modified with Nanosilica," pp. 1–16, 2012.
- [16] U. Kalapathy, A. Proctor, and J. Shultz, "A simple method for production of pure silica from rice hull ash," Fuel Energy Abstr., vol. 42, no. 1, p. 45, 2001.
- [17] N. Claoston, "Waste Management & Research," 2014.
- [18] R. Abu, R. Yahya, and S. Neon, "Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk," pp. 189–195, 2016.
- [19] C. Ouyang, S. Wang, Y. Zhang, and Y. Zhang, "Silica Compound Modified Asphalts with High-Temperature Storage Stability," 2005.
- [20] A. Kasinathan, R. Rama, and G. Sivakumar, "Extraction Synthesis and Characterization of Nanosilica from Rice Husk Ash," 2010.
- [21] A. V Gira, G. Caputo, M. C. Ferro, and C. Outline, "Application of Scanning Electron Microscopy e Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy," vol. 75, 2017.
- [22] S. Sembiring, "Structural Characterisation of Asphalt-Rice Husk Silica Composites," Ceram. - Silikaty, vol. 65, no. 3, pp. 1–9, 2021.
- [23] Yan Li and Shuxia Ren, Building Decorative Materials-Woodhead Publishing In Materials. 2011.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LACR_{0.99}FE_{0.01}O₃ NANOMATERIAL

M Erianti¹, R Situmeang², S Sembiring³

¹ Graduate School of Chemistry Department, University of Lampung, Jl. Sumantri Brojonegoro no 1, Bandar Lampung, Indonesia

² Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Lampung, Jl. Sumantri Brojonegoro no 1, Bandar Lampung, Indonesia

³ Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Lampung, Jl. Sumantri Brojonegoro no 1, Bandar Lampung, Indonesia

email: mahlianie12@gmail.com¹, rudy.tahan@fmipa.unila.ac.id²

ABSTRACT

Perovskite compounds show great potential in a variety of applications due to their diverse and unique properties and can be modified. Nanomaterial LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O₃ has been prepared using sol-gel and freeze drying methods. The nanomaterial was then calcined at 700°C for 10 hours and characterized by the analysis techniques of X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR), Diffuse Reflectance UV-Vis Spectroscopy (DRS UV-Vis), and Transmission Electron Microscopy (TEM). The result of XRD analysis showed that two main crystal phases were formed from the ABO₃ perovskite structure, namely LaCrO₃ and LaFeO₃ which were superimposed and the crystalline phase size based on the Scherrer method was 23.5 nm. Furthermore, the TEM analysis result shows that there are various forms and hollows. Then, the FTIR spectrum states that there is an interaction between transition metals, and the band gap energy is 2.71 eV.

Keywords: perovskite, nanomaterial, hollow, bandgap energy

1. Introduction

Perovskite material is well known as a material with many benefits [1-4], and each year researchers publish more than 2000 articles in various applications [5] related to perovskite material. The uniqueness of perovskite compounds, especially the type of oxide, is due to the ease of controlling the valence of the cations at A and B sites through partial substitution as well as non-stoichiometry control through cationic or anionic vacancies in their oxide structure based on an electroneutralite point of view [6]. This control leads to the existence of various cationic oxidation states which have characteristics as catalysts [7-9], ferroelectricity [10, 11], piezoelectricity [12, 13], pyroelectricity

[14, 15], thermoelectricity [16], magnetism [17, 18], superconductivity [19, 20], sensors [21-23], optics [24, 25], and fuel cells [26] so that the application of oxide-type perovskite materials has proven to be very wide [27].

Oxide-type perovskites can be prepared from transition metal oxides or their salts using a variety of preparation methods such as hydrothermal [28-30], co-precipitation [31-33], and sol-gel [34, 35]. In general, the perovskite structure is ABO₃ although the cations at sites A and B can be modified such as A₁A₂BO₃ or AB₁B₂O₃. It can even be more complex A₁A₂B₁B₂O₃ and the structural model can be presented in Figure 1 below.

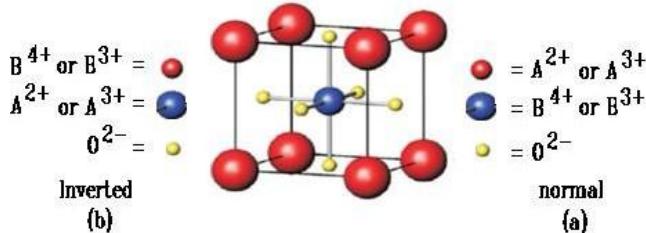


Figure 1. (a) normal dan (b) inverted Perovkite Structure

The success of preparing perovskite compounds depends also on the selection of cations for sites A and B, which generally follow the following rules,

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{r_A^2 + r_B^2}}$$

Where t is the Goldschmidt tolerance factor, r_A , r_B , and r_O are the radii of A, B, and oxygen ions, respectively. The value of the Goldschmidt tolerance factor must be in the range from 0.75 to 1.00 in order to obtain the perovskite structure [36]. Several combinations of A- and B-site cations can form a stable perovskite-like structure. Additionally, A- and B-site cations, as well as oxygen anions can be partially substituted by other suitable elements [37, 38].

Based on the unique characteristics and flexibility of its structure [39, 40], where the A cation and the B cation that fill the octahedral and tetrahedral positions can exchange even be replaced by other inorganic cations or organic molecules. So that the modified perovskite material provides the desired characteristics for its application [41, 42]. One of the most commonly known perovskite oxide types is lanthanum chromite, LaCrO_3 with a wide range of applications such as electronics, opto-electronics, energy storage, thermal catalysis, sensors and photocatalysts [43-46].

In the field of photocatalysis, one of the characteristics of the LaCrO_3 perovskite as a reference is the ease of promoting electrons from the valence band (HOMO) to the conductance band (LUMO). The smaller the energy required to move electrons from the valence band to the conductance band, the greater the chance that the electrons will initiate the target reaction. Based on the obtained references, the perovskite gap energy of LaCrO_3 and its modification is in the ≤ 3.0 eV range [47, 48] so that the perovskite of this type of oxide can function as a photocatalyst because it is semiconductor [49].

On this occasion, we reported the preparation and characteristics of perovskite oxide types of lanthanum chromites doped with Fe cation, $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ using the sol gel method and its possible application in photocatalytic reaction by analyzing the material using X-Ray Diffraction, Fourier Transform Infrared, Diffuse Reflectance UV-Vis Spectroscopy, and Transmission Electron Microscopy.

2. Experimental

2.1. Material

The materials used in this study include $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), NH_3 (Merck, 99%), pectin and distilled water.

2.2. Instruments

The instruments used for characterization include X-Ray Diffractometer (XRD) model PW 1710 with Cu-K α radiation for structure identification, Fourier Transform Infrared (FTIR) type Shimadzu Prestige-21 for functional group identification, Diffuse

Reflectance UV-Vis Spectroscopy (Agilent Cary 60) to determine the band-gap energy, and Transmission Electron Microscopy (TEM) JEOL JEM 1400 for identifying grain size distribution and crystallite morphology.

2.3. Preparation of $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$

The $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ nanocatalyst was prepared by the sol-gel method. The procedure was described in the previous work [50].

2.4. Characterization of $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$

2.4.1. X-Ray Diffraction Analysis. The X-ray diffraction pattern $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ was recorded at $2\theta = 10\text{-}90^\circ$ using a Philips diffractometer model PW 1710 Cu-K α radiation. Phase identification was carried out by matching the diffractogram of the sample to the standard diffractogram using the JCPDF published by ICCD PDF. The particle size was determined by the Scherrer method [51].

2.4.2. FTIR Analysis. After heating at 90°C , the samples were analyzed using FTIR spectroscopy. Spectroscopic analysis is performed by grinding the sample with KBr and scanning it at a wave number $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ [52].

2.4.3. UV-Vis DR Spectroscopy Analysis. Determination of the $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ band-gap energy, a number of samples were analyzed using UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and scanned at a wavelength of $200\text{-}800 \text{ nm}$ [53].

2.4.4. Transmission Electron Microscope Analysis. To evaluate the surface morphology, the samples were characterized using TEM. The analysis was conducted on polished and thermally etched samples with different magnifications [54].

3. Results and Discussion

3.1. Structural Analysis of X-Ray Diffractogram

Based on the diffractogram shown in Figure 2, the diffraction pattern of $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ was compared with the standard using the JCPDF program. The results showed that two main crystalline phases were formed which is superimposed with each other, namely LaCrO_3 (PDF-24-1016) and LaFeO_3 (PDF-37-1493) with the highest intensity at $2\theta = 32^\circ$. The crystal size of the sample is determined by the following Scherrer equation:

Where K is the crystallite form factor, λ is the X-ray wavelength (1.5406 nm for CuK α), β is the width of the diffraction peaks, and θ is the Bragg angle. The average size of the crystalline phase of $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ was 23.5 nm.

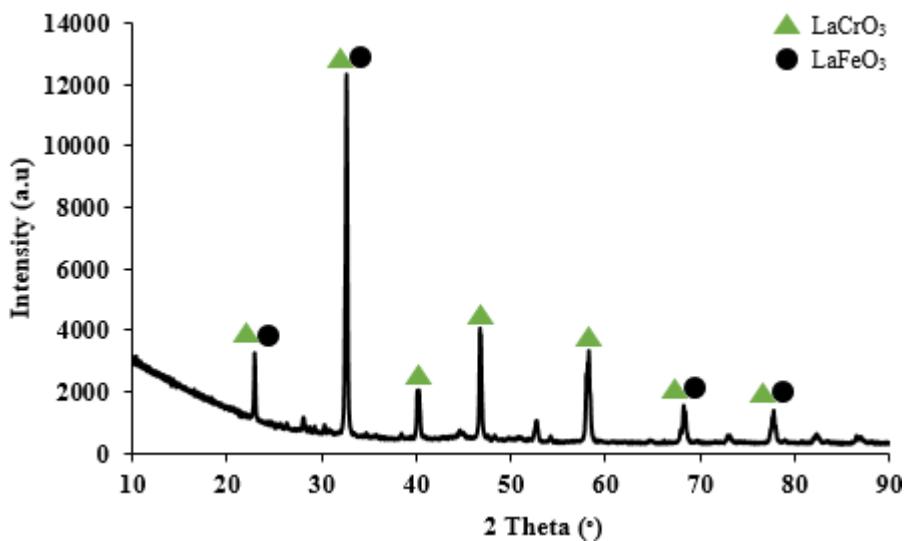


Figure 2. Diffractogram of $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ nanomaterial

3.2. Analysis of FTIR Spectrum

Figure 3 shows the FTIR spectra of the $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ nanomaterial prepared at a calcination temperature of 700°C in the wave number range 4000-400 cm^{-1} . The FTIR spectrum of $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ is shown in Figure 4. The broad band observed at 3445 cm^{-1} and 1636 cm^{-1} corresponds to the stretching vibration and bending vibration of O-H groups respectively. The symmetric stretching of carboxyl C=O bond was not observed at 2356 cm^{-1} due to the adsorption of atmospheric carbon dioxide, as the measurement was recorded with pretreatment. The weaker intense peak as a shoulder observed at around 500 cm^{-1} due to the presence of stretching vibration of Fe-O confirms the octahedral FeO_6 present in the $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ [55]. At the wave number 601 cm^{-1} , it shows the presence of Fe-O stretching vibrations [56] and La-O-La bending vibrations [57]. The presence of Cr-O and O-Cr-O stretching vibrations at 884 cm^{-1} absorption [58].

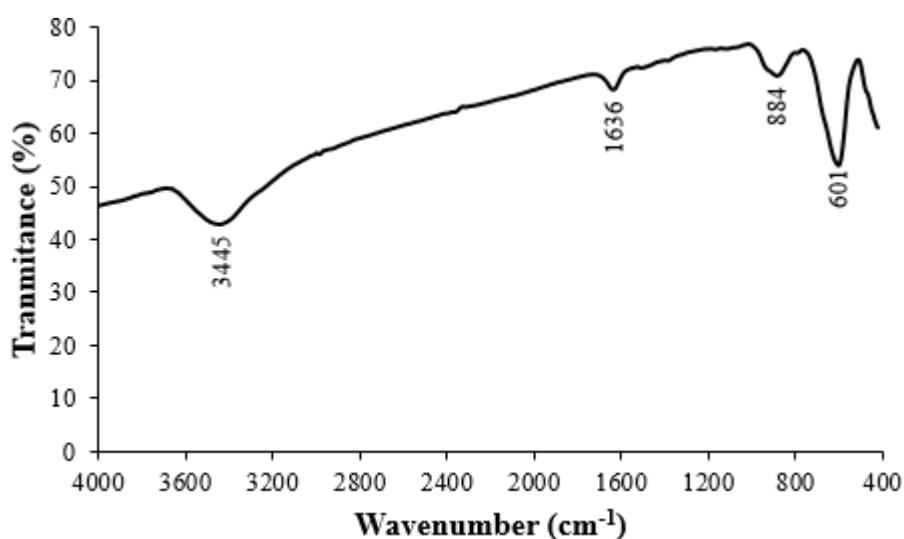


Figure 3. FTIR Spectrum of $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ nanomaterial

3.3. Analysis of DRS Spectrum

Optical absorption bands were detected on perovskite $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ through the % reflectance and absorbance spectra of the wavelength in Figure 4 above, where the four basins in Figure 4A at wavelengths of about 380, 450, 620, and 740 nm show absorption peaks in Figure 4B. The peaks indicate that there is an interaction between the 3d Fe^{3+} orbital and the 3d Cr^{3+} orbitals with the 2p O^{2-} orbitals, respectively, which are shown at the 380 and 450 nm wavelengths of absorption, respectively. Most probably weak absorption bands at 630 and 740 nm belongs to d-d transition in Fe^{3+} and Cr^{3+} ion in an octahedral symmetry [58], which is influenced by replacing Cr with Fe in $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ perovskite structure. Intra-atomic d-d transitions are of much lower intensity comparison to the inter- atomic transitions at region of fundamental absorption edge, which are mainly determining the color of iron-rich oxides [59].

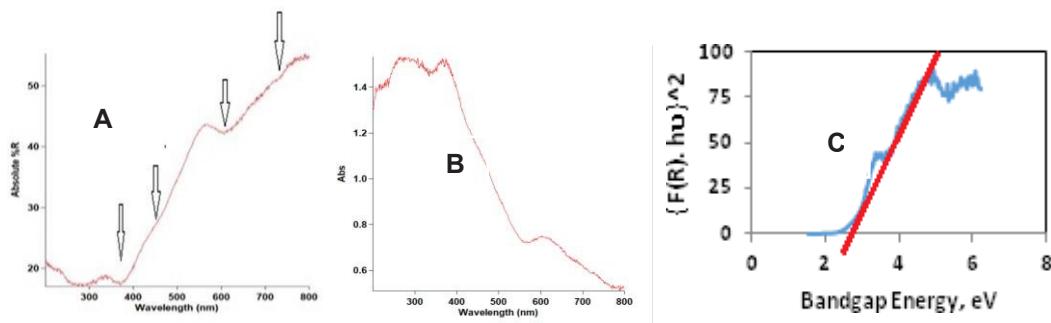


Figure 4. UV-Vis DR Spectra of $\text{LaCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Figure 4C shows the bandgap energy obtained graphically through extrapolation when $\{F(R)\cdot h\nu\}^2 \propto 0$ to bandgap energy (E_g) on the X-axis of 2.71 eV. Order 2 in the equation $\{F(R)\cdot h\nu\}^2$ denotes an electronic transition that occurs indirectly. Based on the E_g value obtained, it can be said that the $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ nanomaterial can function as a photocatalyst.

3.4. Morphological Analysis

Characterization of the samples using TEM produced the micrographs as presented in Figure 5 below. In general, there are several structural shapes identified such as cubic (brown arrow), circular (yellow arrow) and pipe (blue arrow). If focusing on perovskite structure, it displays, the existence of $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ crystalline phase as a unit cell since LaCrO_3 and LaFeO_3 is superimposed. However, in a certain area, the presence of a bigger perovskite structure can be observed, which confirms the existence of layers (red arrow) and hollow cubes (green arrow).

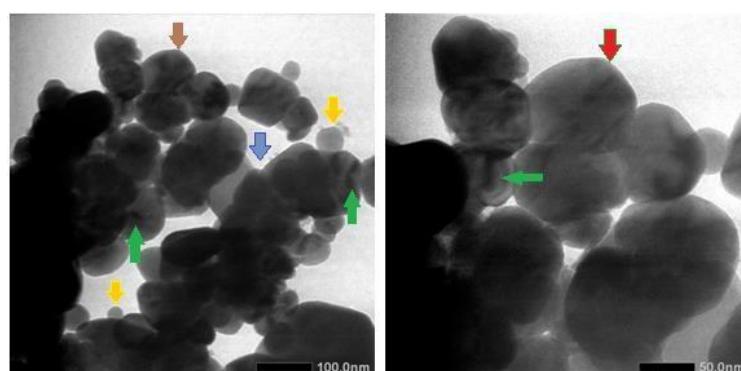


Figure 5. TEM Micrograph of $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$

Although various forms of perovskite appear to exist, the resulting sizes are mostly in the nano category. It seems that further analysis is needed regarding the hallow form. Based on the 50 nm scale (right-micrograph), it can be said that the grains are 50-100 nm in size. Few grains appeared to be in the planar connection so that they seem to be greater than 100 nm, and a few appear as circular with a size less than 50 nm. In addition, there was a tube with a diameter of 98 nm and its length of 163.3 nm. Overall result proved that the material prepared is nano size and hollow. The size result is smaller than that of LaCrO_3 modified by Fe and Co which is 168 nm [60].

4. Conclusion

Based on the analysis of $\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ material characteristics, it can be concluded that the prepared materials have the perovskite structure consisting of LaFeO_3 and LaCrO_3 which is superimposed and formed into layers or piles that stick together. In fact, the structure formed is various. It has nanopipes, nanocubes, nanocircular and hollow structures. So that the perovskites are nano hollow material. Furthermore, since its band-gap energy is around 3.0 eV, it is implied that this material could be used in photonic applications.

Acknowledgments

Our gratitude is announced to the Research Directorate and Social Services , Research Deputy and the Ministry of Research Development and Technology/National Research Institution and Innovation (BRIN) and the Research Institution of University of Lampung (LPPM) for research funding provided through the Competitive Research Grant, with research contract No. 289 / SP2H / LT / DRPM / 2020 and the Integrated Services Unit of Integrated Laboratory and the Technology Innovation Centre, the University of Lampung for analyzing the samples.

References

- [1] Theofylaktos L, Kosmatos K O, Giannakaki E, Kourti H, Deligiannis D, Konstantakou M and Stergiopoulos T 2019 Perovskites with d-block metals for solar energy applications *Dalton Trans.* **48**(26) 9516–9537
- [2] King G and Woodward P M 2010 Cation ordering in perovskites *J. Mat. Chem.* **20**(28) 5785–5796
- [3] Assirey E A R 2019 Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application *Saudi Pharm. J.* **27**(6) 817–829
- [4] Sangiorgi N, Aversa L, Tatti R, Verucchi R and Sanson A 2017 Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Opt. Mater.* **64** 18–25
- [5] Royer S and Duprez D 2011 Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides *ChemCatChem.* **3**(1) 24–65
- [6] Andreasson J, Holmlund J, Knee C S, Käll M, Börjesson L, Naler S, Bäckström J, Rübhausen M, Azad A K and Eriksson Sten-G 2007 Franck-Condon higher order lattice excitations in the $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.5, 0.9, 1.0$) perovskites due to Fe-Cr charge transfer effects *Phys. Rev. B* **75**(10) 104302
- [7] Foo G S, Polo-Garzon F, Fung V, Jiang D E, Overbury S H and Wu Z 2017 Acid–base reactivity of perovskite catalysts probed via conversion of 2-propanol over titanates and zirconates *ACS Catal.* **7**(7) 4423–4434
- [8] Situmeang R, Supriyanto R, Septanto M, Simanjuntak W, Sembiring S and Roger A C 2013 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_4$ nanocatalyst: preparation, characterization, and acitivity in CO_2/H_2 conversion proc The 2nd Int. Conf. Indones. Chem. Soc. (October 22–23th Yogyakarta: Universitas Islam Indonesia) pp 103–110

- [9] Chawla S K, George M, Patel F and Patel S 2013 Production of synthesis gas by carbon dioxide reforming of methane over nickel based and perovskite catalysts *Proc. Eng.* **51** 461–466
- [10] Weidenkaff A, Ebbinghaus S G, Lippert T, Montenegro M J, Soltmann C and Wessicken R 2002 Phase formation and phase transition of $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Er}$) applied for bifunctional air electrodes *Cryst. Eng.* **5**(3-4) 449–457
- [11] Weidenkaff A 2004 Preparation and application of nanostructured perovskite phases *Adv. Eng. Mater.* **6**(9) 709–714
- [12] Kim Yun-J, Dang Tran-V, Choi Hyung-J, Park Byeong-J, Eom Ji-H, Song Hyun-A, Seol D, Kim Y, Shin Sung-H, Nah J and Yoon Soon-G 2016 Piezoelectric properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films and their applications in piezoelectric generators *J. Mater. Chem. A* **4**(3) 756–763
- [13] Zheng T, Wu J, Xiao D and Zhu J 2018 Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials *Prog. Mat. Sci.* **98** 552–624
- [14] Li S, Zhao Z, Zhao J, Zhang Z, Li X and Zhang J 2020 Recent advances of ferro-, piezo-, and pyroelectric nanomaterials for catalytic applications *ACS Appl. Nano Mater.* **3**(2) 1063–1079
- [15] Moalla R, Cueff S, Penuelas J, Vilquin B, Saint-Girons G, Baboux N and Bachelet R 2018 Large anisotropy of ferroelectric and pyroelectric properties in heteroepitaxial oxide layers *Scientific Reports* **8** 4332
- [16] Weidenkaff A, Robert R, Aguirre M, Bocher L, Lippert T and Canulescu S 2008 Development of thermoelectric oxides for renewable energy conversion technologies *Renew. Energy* **33**(2) 342–347
- [17] Raveau B 2007 The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high TC superconductivity *Prog. Solid State Chem.* **2**(35) 171–173
- [18] Sun B, Liu Xiao-F, Li Xiang-Y, Cao Y, Yan Z, Fu L, Tang N, Wang Q, Shao X, Yang D and Zhang Hao-L 2020 Reversible thermochromism and strong ferromagnetism in two-dimensional hybrid perovskites *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 203–208
- [19] Ma X, Firdous A, Zhang L, Wu S, Zhang J, Liu L, Wang Y, Geng J, Sun J, Li G, Liao F and Lin J 2019 Superconductivity in perovskite $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi}_{0.30}\text{Pb}_{0.70}\text{O}_{3-\delta}$. *Chem. Select* **4**(11) 3135–3139
- [20] Vaitheeswaran G, Kanchana V, Svane A, and Delin A 2007 Elastic properties of MgCNi_3 —a superconducting perovskite *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**(32) 326214 (6pp)
- [21] Thuy N T, Minh D L, Giang H T and Toan N N 2014 Structural, electrical, and ethanol-sensing properties of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ nanoparticles *Adv. Mater. Sci. Eng.* 685715
- [22] Bektas M, Hanft D, Schönauer-Kamin D, Stöcker T, Hagen G and Moos R 2014 Aerosol-deposited $\text{BaFe}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ for nitrogen monoxide and temperature-independent oxygen sensing *J. Sens. Sens. Syst.* **3**(2) 223–229
- [23] Josephine B A, Jeseentharani V, Teresita V M, George M and Antony S A 2013 Humidity sensing properties and temperature conductivity studies of sol-gel derived novel nanomaterials of lanthanum strontium chromites *Sens. Trans.* **156**(9) 304
- [24] Chen C W, Hsiao S Y, Chen C Y, Kang H W, Huang Z Y and Lin H W 2015 Optical properties of organometal halide perovskite thin films and general device structure design rules for perovskite single and tandem solar cells *J. Mater. Chem. A* **3**(17) 9152–9159
- [25] Liu B, Soe C M M, Stoumpos C C, Nie W, Tsai H, Lim K, Mohite A D, Kanatzidis M G, Marks T J and Singer K D 2017 Optical properties and modeling of 2D perovskite

- solar cells *Solar RRL* **1**(8) 1700062
- [26] Yang Y and You J 2017 Make perovskite solar cells stable *Nature* **544**(7649) 155–156
- [27] Cao Shao-W, Zhu Ying-J, Cheng Guo-F and Huang Yue-H 2009 $ZnFe_2O_4$ nanoparticles: microwave-hydrothermal ionic liquid synthesis and photocatalytic property over phenol *J. Hazard. Mater.* **171**(1-3) 431–435
- [28] Li J, Wu Q and Wu J 2015 *Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods* (Switzerland: Springer international publishing) Handbook of nanoparticles pp 1–28
- [29] Rivas-Vázquez L P, Rendón-Angeles J C, Rodríguez-Galicia J L, Gutiérrez Chavarria C A, Zhu K J and Yanagisawa K 2006 Preparation of calcium doped $LaCrO_3$ fine powder by hydrothermal method and its sintering. *J. Euro. Ceram. Soc.* **26**(1–2) 81–88
- [30] Kumar S, Teraoka Y, Joshi A G, Rayalu S and Labhsetwar N J 2011 Ag promoted $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ type perovskite catalyst for N_2O decomposition in the presence of O_2 , NO and H_2O . *J. Mol. Catal.* **348**(1–2) 42–54
- [31] Junwu Z, Xiaojie S, Yanping W, Xin W, Xujie Y and Lude L. 2007 Solution-phase synthesis and characterization of perovskite $LaCoO_3$ nanocrystals via a co-precipitation route. *J. Rar. Ear.* **25**(5) 601–604
- [32] Doggali P, Rayalu S, Teraoka Y and Labhsetwar N 2015 Effect of A-site substitution in perovskites: catalytic properties of $PrMnO_3$ and Ba/K/Ce substituted $PrMnO_3$ for CO and PM oxidation. *J. Envir. Chem. Engine.* **3**(1) 420–428
- [33] Adole V A, Pawar T B, Koli P B and Jagdale B S 2019 Exploration of catalytic performance of nano- La_2O_3 as an efficient catalyst for dihydropyrimidinone/thione synthesis and gas sensing. *J. Nanost. Chem.* **9** 61–76
- [34] Situmeang R, Manurung P, Sulistiyo S T, Hadi S, Simanjuntak W, Sembiring S 2015 Sol-gel method for preparation of nanosize $NiFe_{2-x}Co_xO_4$ using egg white *Asian. J. Chem.* **27**(3) 1138–1142
- [35] Girish H N, Shao G Q and Basavalingu B 2016 Well-monocrystallized $LaCrO_3$ Particles from $LaCrO_4$ precursor by supercritical hydrothermal technique *Roy. Soci. Chem.* **6**(83) 79763–79767
- [36] Goldschmidt V M 1926 Die gesetze der krystallochemie *Die Naturwissenschaften* **14**(21) 477–485
- [37] Ebbinghaus S G, Abicht H P, Dronkowski R, Müller T, Reller A and Weidenkaff A 2009 Perovskite-related oxynitrides—Recent developments in synthesis, characterisation and investigations of physical properties *Progr. Solid State Chem.* **37** (2–3) 173–205
- [38] Yoon S, Maegli A E, Karvonen L, Matam S K, Shkabko A, Riegg S, Großmann T, Ebbinghaus S G, Pokrant S and Weidenkaff A 2013 Bandgap tuning in $SrTi(N,O,F)_3$ by anionic-lattice variation *J. Solid State Chem.* **206** 226–232
- [39] Yang D, Yang R, Priya S and Liu S 2019 Recent advances in flexible perovskite solar cell: Fabrications and applications *Angew. Chemie Int. Ed.* **58**(14) 4466–4483
- [40] Nakanishi T, Masuda Y and Koumoto K 2004 Site-Selective deposition of magnetite particulate thin films on patterned self-assembled monolayers *Chem. Mater.* **16**(18) 3484–3488
- [41] Taffa D H, Dillert R, Ulpe A C, Bauerfeind K C, Bredow T, Bahnemann D W and Wark M 2016 Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites ($M_xFe_{3-x}O_4$) for water splitting: A mini-review *J. Photon. Energy* **7**(1) 012009
- [42] Acik M and Darling S B 2016 Graphene in perovskite solar cells: Device design, characterization and implementation. *J. Mater. Chem. A* **4**(17) 6185–6235
- [43] Park J W and Lee K T 2018 Enhancing performance of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ d-in filtrated

- $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ cathodes via controlling wettability and catalyst loading of the precursor solution for IT-SOFCs *J. Ind. Eng. Chem.* **60** 505–512
- [44] Giang H T, Duy H T, Ngan P Q, Thai G H, and Toan N N 2013 Effect of 3d transition metals on gas sensing characteristics of perovskite oxides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ *Anal. Methods* **5**(16) 4252–4257
- [45] Pereñiguez R, Caballero A and Ferri D 2017 Preferential oxidation of CO on a La-Co-Ru perovskite-type oxide catalyst *Catal. Commun.* **92** 75–79
- [46] Saddique M B, Rashid M, Afzal A, Ramay S M, Aziz F and Mahmood A 2017 Ground state opto-electronic and thermoelectric response of cubic XSnO_3 ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Sr}$) compounds *Curr. Appl. Phys.* **17**(8) 1079–1086
- [47] Situmeang R, Sembiring S, Simanjuntak W, Sembiring Z and Yuwono S D 2019 Characteristics of LaCrO_3 nanomaterial : the effect of the calcination temperature *J.Chem. Technol. Metall.* **54**(4) 715–720
- [48] Naseem S, Khan W, Saad A A, Shoeb M, Ahmed H, Husain S and Naqvi A H 2014 Variation in band gap of lanthanum chromate by transition metals doping $\text{LaCr}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{O}_3$ (A:Fe/Co/Ni) *AIP Conf. Proc.* **1591**(1) 259–261
- [49] Situmeang R 2020 Pectins: Extraction, Purification, Characterization and Applications, Edited by Martin Masuelli Chapter 5: *Pectins as an emulsifying agent on the Preparation, Characterization, and Photocatalysis of nano-LaCrO₃* (London-UK: IntechOpen Publisher) ISSN 2632-0003
- [50] Djayasinga R and Situmeang R 2015 Preparation and characterization of nanosize spinel $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_2\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ using pectin as binding agent *Proc. IConSSE FSM SWCU BC48-55*
- [51] Cullity B D 1978 *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. (London: Addison-Wesley) p.102
- [52] Ryczkowski J 2001 IR spectroscopy in catalysis *Catal. Today* **68**(4) 263–381
- [53] Sangiorgi N, Aversa L, Tatti R, Verucchi R and Sanson A 2017 Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Opt. Mater.* **64** 18–25
- [54] Sridhara Rao D V, Muraleedharan K, Humphreys C J, in A. Méndez-Vilas, Díaz J (Eds.) 2010 *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education* (Spain: Formatex)
- [55] Vijayaraghavan T, Sivasubramanian R, Hussain S and Ashok A 2017 A facile synthesis of LaFeO_3 -Based perovskites and their application towards sensing of neurotransmitters *Chem. Select* **2**(20) 5570–5577
- [56] Situmeang R, Romiyati R, Saputra A A and Sembiring S 2020 $\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanophotocatalyst: Preparation, characterization and its activity on remazol golden yellow degradation under sunlight irradiation *Key Eng. Matter.* **840** 71–78 Trans Tech Publications Ltd.
- [57] Situmeang R, Supryanto R, Kahar L N A, Simanjuntak W and Sembiring S 2017 Characteristics of nano-size LaCrO_3 prepared through sol-gel route using pectin as emulsifying agent. *Orient. J. Chem.* **33**(4) 1705–1713
- [58] Situmeang R, Tamba M, Simarmata E, Yuliarni T, Simanjuntak W, Sembiring Z and Sembiring S 2019 LaCrO_3 nano photocatalyst: the effect of calcination temperature on its cellulose conversion activity under UV-ray irradiation *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. and Nanotechnol.* **10**(1) 015009
- [59] Virden A E and O'Grady K 2006 The temperature dependence of magnetization in ferrofluids *J. Appl. Phys.* **99**(8) 08S106
- [60] Rativa-Prada W, Gomez-Cuaspud J A, Vera-Lopez E, and Carda J B 2017 Structural and electrical study of LaCrO_3 modified with Fe and Co. *J. Phys. Conf. Series* **786** 012029

PENGARUH PERLAKUAN TERMAL TERHADAP KARAKTERISTIK ASPAL KOMPOSIT BERBASIS SILIKA SEKAM PADI

NitaSusanti^{(1)*},Juniati Br Simbolon, SimonSembiring, PosmanManurung

Jurusen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA),
Universitas Lampung, Bandar Lampung,35141

*email:nitasusanti2711@email.com,junilsim94@email.com

ABSTRACT

Synthesis and characterization of asphalt has been modified with silica rice husk with temperaturevariations of 200, 250, and 300°C. Silica is obtained from rice husk using the sol gel method. Further more asphalt and silica are solid ifiedat 110°C. Thee xperiment was conducted to determine the effect of temperatureon the microstructure, structure, and functional groups of modified asphalt. SEM analysis shows asphaltmodification with a temperature of 300°C in the form of different clumps. XRD analysis showed the phaseformed from each temperature was an amorphous phase. The result of the FTIR analysis showed that thefunctional groups seen in the modified asphalt samples were Si-OH, Si-O-Si, Si-O, and C-H. The compressive strength carried out showed thestrength of asphalt again cracks became stronger as thetemperature in creased.

Keywords:asphalt,composite,ricehusk,silica,temperature

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi aspal yang dimodifikasi dengan silika sekam padi dengan variasi suhu 200, 250, dan 300°C. Silika didapatkan dari sekam padi dengan menggunakan metode sol gel. Selanjutnya, aspal dan silika di padatkan pada suhu 110°C. Penelitian dilakukan untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap mikrosuktur, struktur dan gugus fungsi aspal modifikasi. Analisis SEM memperlihatkan aspalmodifikasi dengan suhu 300°C berbentuk gumpalan yang berbeda-beda dan Spektrum EDS menunjukkan kandungan Silikon yang tertinggi. Analisis XRD diperoleh fasa yang terbentuk dari setiap suhu adalah fasa amorf. Hasil analisa FTIR menunjukkan bahwa gugus fungsi yang terlihat pada sampel aspal modifikasi yaitu Si-OH, Si-O-Si, Si-O dan C-H. Uji sisis kuat tekan yang dilakukan menunjukkan bahwa kekuatan aspal terhadap keretakan semakin kuat seiring bertambahnya suhu.

Katakunci: aspal, komposit, sekam padi, silika, suhu

PENDAHULUAN

Aspal merupakan bahan hidrokarbon yang berwarna hitam atau coklat tua dan sangat kental, sifatnya yang adhesive dantahan terhadap air sehingga aspal digunakan sebagai bahan pengikat ataupun sebagai pelapis permukaan.

Selain tahan terhadap air, aspal dapat mengalami perubahan terhadap temperatur/ suhu. Pada suhu ruang aspal yang berbentuk cair akan menjadi padat dan akan mencair

Kembali jika aspal diberikan suhu tinggi. Sifat aspal inilah yang di sebut *thermo plastic* [1]. Seiring bertambahnya waktu aspal akan mengalami peningkatan viskositas, sehingga aspal yang digunakan sebagai bahan pengikat ataupun pelapis permukaan akan cenderung keras dan rapuh. Beberapa penelitian memanfaatkan sifat kedap air pada aspal. Peningkatan bahan aspal sebagai bahan pengikat atau pelapis dengan campuran bahan lain, seperti campuran aspal dengan bahan komposit.

Bahan komposit paling banyak digunakan dalam campuran aspal adalah silika [2,3]. Silika merupakan senyawa karbon yang memiliki kemampuan penyerapan yang tinggi. Tingginya kandungan silika yang terdapat pada sekampa dimenjadi acuan untuk memanfaatkan sekampa disebagai bahan baku alternatif dalam pembuatan silika.

Pengaruh suhu pada campuran aspal mengakibatkan kepadatan pada sampel. Semakin tinggi suhu maka campuran aspal akan menjadi semakin padat seiring volumenya yang semakin kecil.

Aspal

Aspal merupakan senyawa berwarna hitam atau coklat tua yang mengandung karbon, hidrogen, nitrogen, sulfur, dan oksigen. Berdasarkan struktur pembentuk aspal terdiri dari *asphaltene* dan *maltene* [4]. *Asphaltene* merupakan unsur kimia aspal yang padat berwarna hitam atau coklat tua dan tidak larut dalamn-heptan. Semakin tinggi kandungan *asphaltene*, maka aspal semakin keras dan semakin kental, sehingga titik lembek aspal akan semakin tinggi dan menyebabkan nilai viskositasnya semakin tinggi.

Selain, *asphaltene* unsur kimia yang terdapat pada aspal yaitu *maltene*. Unsur *maltene* terbagi menjadi *resin*, *aromatic*, dan *saturate*. Didalam aspal *resin* berfungsi sebagai zat pendispersi bagi *asphaltene*. *Aromatic* merupakan unsur pelarut pada *asphaltene* yang paling dominan di dalam aspal. *Saturate* adalah bagian molekul *maltene* yang berupa minyak kental yang berwarna putih atau kekuning-kuningan yang bersifat non-polar[5].

Silika

Silika atau silikon dioksida (SiO_2) merupakan senyawa kimia yang terbentuk dari atom silikon dan oksigen. Silika murni terdapat dalam dua bentuk yaitu kuarsa dan kristobalit. Silikon dikelilingi empat atom oksigen yang saling mengikat.

Silika dibuat dengan mencampurkan larutan natrium silikat dengan suatu asam mineral. Reaksi ini menghasilkan suatu dispersipeka yang memisahkan partikel dari silika terhidrat, yang dikenal dengan silikahydrosol atau asam silikat yang kemudian dikeringkan agar terbentuk silika gel [6].

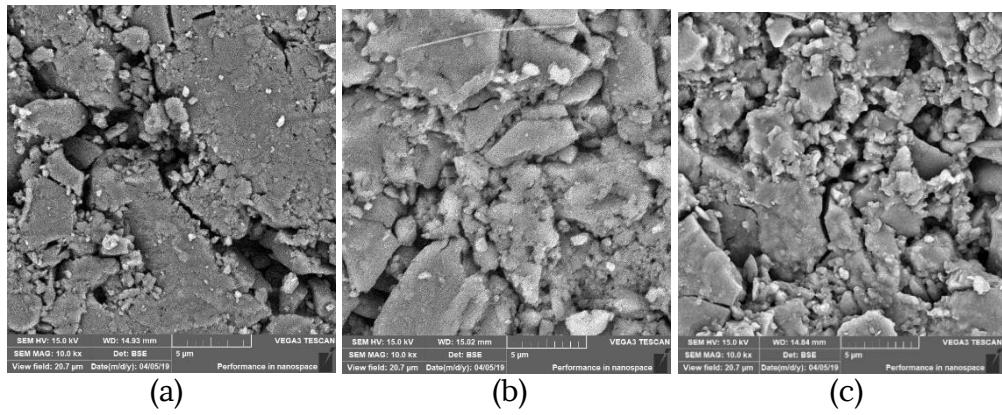
Silika merupakan material penting dalam kehidupan sehingga banyak sekali dimanfaatkan dalam bidang perkembangan ilmu pengetahuan dan bidang industri antara lain; menjadi katalis heterogen, insulator listrik, dan menjadi bahan dasar komposit.

Metode alkalis (solgel) merupakan metode yang dapat dilakukan untuk memperoleh silika [7,8]. Melalui metode solgel, silika dihasilkan dengan ukuran partikel yang yang terkandung sekitar 99%, sedangkan jika dilakukan dengan metode pengabuan dihasilkan silika sebanyak 94% [9].

Aspal Komposit

Penelitian terkait aspal komposit seperti modifikasi aspal dengan bahan komposit dengan mencampurkan bahan nano clay pada aspal dapat meningkatkan viskositas dan kerentanan suhu terhadap aspal [10]. Selain nanoclay, batu, dan serbuk abu bahan komposit yang sering digunakan untuk perpaduan aspal yaitu silika [11,12]. Penggunaan silika sebagai perekat aspal dikarenakan bahan silika yang mudah didapat. Penelitian aspal komposit berbasis silikafume, menunjukkan bahwa penambahan silikafume pada

aspal meningkatkan kekuatan geser, komponen jenuh pada aspal diserap kedalam pori-pori silikafume sehingga aspal menjadi lebih tebal [13]. Penambahan silika fume mampu mempertahankan ketahanan aspal terhadap suhu tinggi. Peningkatan suhu menyebabkan nilai modulus geser menurun. Sekampadi memiliki komposisi kandungan silika terbesar 94–96%[14,15]. Bahan yang telah dicampurkan kemudian Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah aspal, sekam padi, NaOH, HNO₃, dan aquades.



Gambar 1.MorfologiAspal(a)200°C(b)250°C (c)300°C

METODE PENELITIAN Ekstraksi Silika Sekam Padi

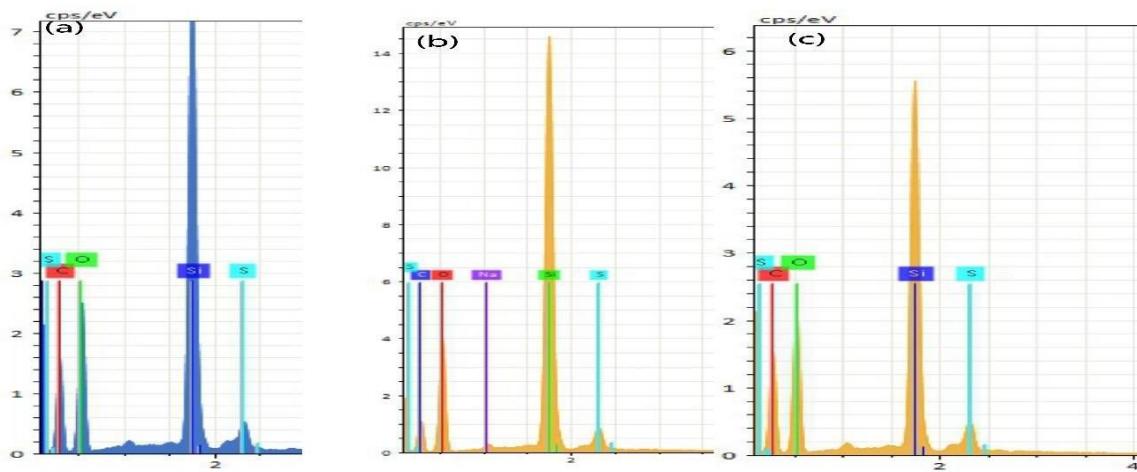
Sekam padi yang telah dipreparasi, sebanyak 50g, kemudian dimasukkan kedalam beaker glass 500 ml, ditambahkan NaOH 1,5 %, dipanaskan selama 30 menit dengan menggunakan kompor listrik 600 watt hingga mendidih selama 30 menit kemudian ditutup aluminium foil dan dilakukan proses penuaan selama 24 jam. Setelah itu filtrat silika disaring dan kemudian ditetesi HNO₃ 10% hingga pH sol mencapai 7 dan berubah menjadi gel. Kemudian gel dikalsinasi dengan suhu 100°C selama 4 jam hingga diperoleh serbuk silika. Aspal murni sebanyak 20g dicairkan dengan bensin sebanyak 40ml. Silika yang telah dipreparasi sebanyak 40g ditambahkan kedalam aspal yang telah dicairkan. Kedua diaduk hingga homogen kemudian dikeringkan menggunakan oven pada suhu 100°C selama 4 jam. Kemudian paduan aspal dan silika yang telah kering digerus dan disaring untuk mendapatkan serbuk aspal silika yang homogen. Kemudian sampel diambil sebanyak 2g dan dicetak kedalam bentuk pelet.

Karakterisasi

Karakterisasi yang dilakukan pada penelitian ini adalah SEM EDS, XRD, FTIR, densitas, porositas dan kuat tekan.

HASIL DAN PEMBAHASAN Hasil Karakterisasi SEM-EDS

Pengujian SEM-EDS pada penelitian ini dilakukan untuk mengetahui mikro struktur serta komposisi unsur yang terkandung pada aspal berbasis silika sekam padi ini. Hasil analisis SEM-EDS terlihat pada **Gambar 1**.



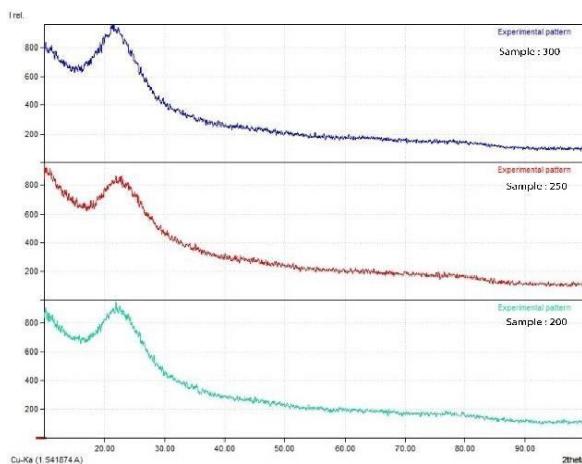
Gambar2.Grafik EDS(a)200°C(b)250°C(c)300°C

Gambar 1 (a) menunjukkan morfologi aspal modifikasi yang disintering pada suhu 200°C. Struktur permukaan aspal tampak gumpalan-gumpalan besar, memiliki celah yang lebih besar dan tidak merata di setiap permukaan. Ukuran gumpalan yang berbeda menunjukkan bahwa sampel tidak homogen.

Gambar 1 (b) morfologi sampel yang disintering pada suhu 250°C, gumpalan terlihat sedikit lebih kecil. Sedangkan, **Gambar 1 (c)** perbedaan sangat signifikan. Permukaan tampak menunjukkan ukuran partikel yang lebih kecil dari ukuran pada suhu yang lebih rendah dan partikel terlihat lebih homogen. Semakin homogen sampel tersebut maka akan semakin tinggi nilai densitasnya. Unsur yang terkandung pada sampel dapat ditunjukkan oleh hasil EDS seperti pada **Gambar 2**. Ketiga hasil analisis EDS menunjukkan bahwa spektrum unsur silikon (Si) memiliki puncak tertinggi. Kandungan sampel lainnya terdiri dari karbon (C), sulfur(S), dan oksigen (O). Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya bahwa sekam padi memiliki kandungan silika yang tinggi [16]. Pada **Gambar2**. Terlihat semakin tinggi suhu semakin sedikit silika yang terkandung didalam sampel.**Gambar 2 (b)** merupakan Grafik EDS pada suhu 250°C yang menunjukkan adanya unsur lain sebagai komposi simenor yaitu sodium.

Hasil Karakterisasi XRD

Karakterisasi XRD dilakukan untuk mengetahui fasa yang terbentuk pada sampel. Pengujian menunjukkan hasil analisis XRD seperti pada**Gambar3**.



Gambar 3. Spektrum XRD 200°C, 250°C dan300°C

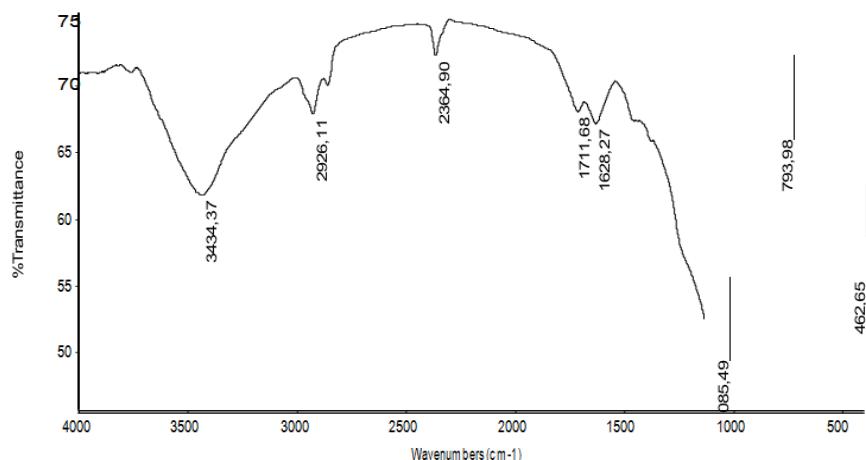
Gambar 3. Spektrum XRD menunjukkan sampel dalam fasa amorf. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan [17] menyatakan bahwa aspal memiliki kandungan amorf. Sampel aspal modifikasi pada suhu 300°C memiliki puncak asphaltene. Puncak 2Θ terletak pada 21,39° dengan nilai FWHM yang didapatkan adalah 0,7488. Silika yang di sintering pada suhu 250°C berfase tridimit, sedangkan untuk silika 300°C berfase kristobalit.

Hasil Karakterisasi FTIR

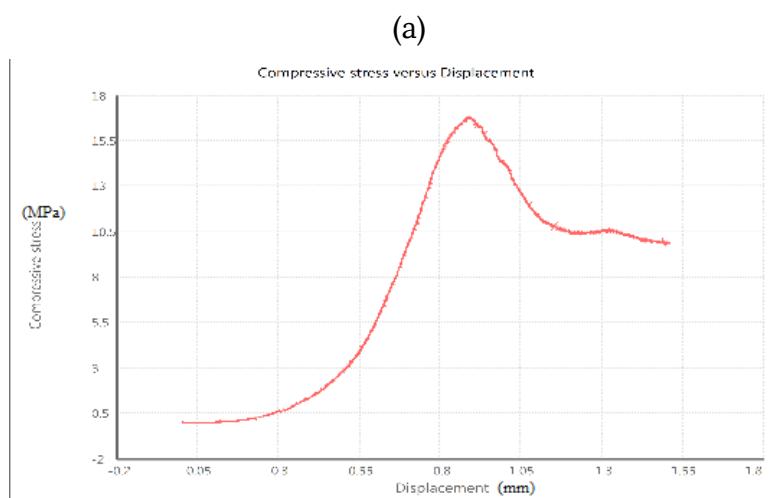
Pengujian dengan FTIR telah dilakukan terhadap sampel campuran aspal dengan silika sekam padi. Grafik campuran aspal pada sekam padi dilakukan terhadap variasi suhu. Pada **Gambar 4.** Grafik tersebut menunjukkan adanya intensitas yang berubah-ubah pada bilangan gelombang 3434,37 menandakan adanya gugus O-H.

Tabel1. Pengukurandensitasdanporositasaspal berbasissilika sekam padi

Suhu	Massa	Massa jenuh	Massa udara	Densitas	Porositas
200	1.878	1.927	1.479	4.192	0.1094
250	1.860	1.991	1.535	4.079	0.2873
300	1.876	1.936	1.391	3.442	0.1101



Dimana variasi suhu terbaik pada campuran aspal tersebut yaitu pada suhu 300°C.

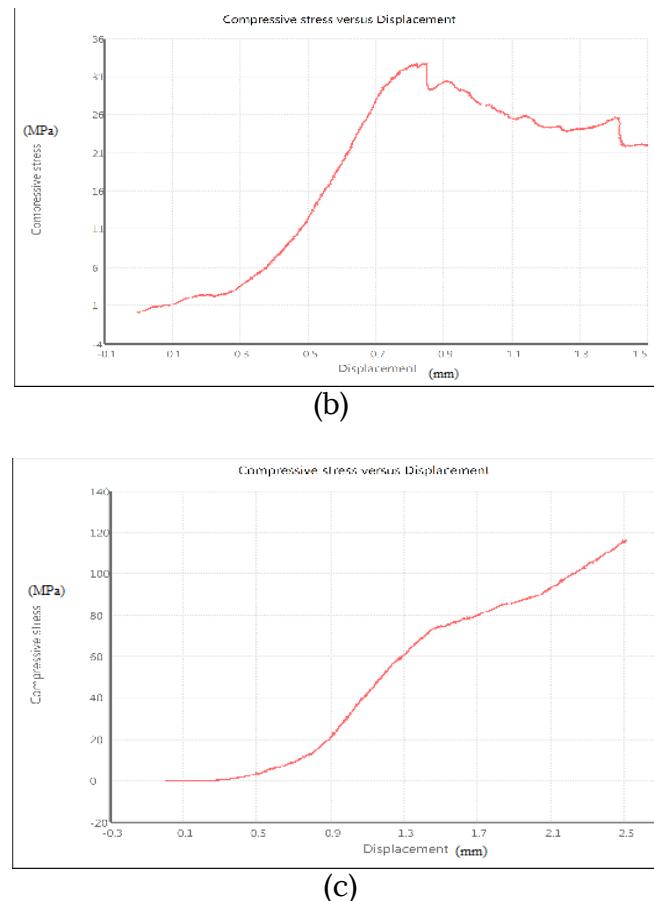


Gambar 4. Grafik Pengujian FTIR

Pada **Gambar 4** terlihat serapan melebar tajam dan memiliki intensitas yang kuat pada bilangan gelombang $1085,49\text{cm}^{-1}$ menandakan adanya gugus hidroksil C-O.

Hasil Uji Fisis Kuat Tekan

Pengujian kuat tekan telah dilakukan terhadap sampel dengan memberikan beban sebesar 5,279k N dan kecepatan 0,1 mm/menit. Hasil pengujian ditampilkan pada **Gambar 5**. Dari gambar tersebut dapat diketahui hubungan Antara kuat tekan aspal modifikasi yang dinyatakan pada gambar,



Gambar 5. Grafik Kuat Tekan

Semakin besar suhu yang digunakan terjadi peningkatan kuat tekan. Sehingga aspal yang dicampur dengan silika sekam padi memiliki ketahanan yang lebih baik terhadap keretakan dengan suhu 300°C .

Hasil Uji Fisis Densitas dan Porositas

Pengujian sampel terhadap densitas dan porositas seperti ditunjukkan pada **Tabel 1**. Dimana semakin bertambahnya suhu berturut-turut terjadi penurunan nilai densitas sebagai berikut 4,192; 4,079; 3,442. Sebaliknya dengan menurunnya nilai densitas maka akan terjadi peningkatan nilai porositas seperti terlihat pada suhu 250°C .

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian maka dapat disimpulkan bahwa perbedaan variasi suhu menunjukkan aspal modifikasi berbentuk gumpalan-gumpalan. Semakin tinggi suhu yang digunakan semakin besar celah antar gumpalan. Melalui SEM didapatkan

bahwa silikon yang terkandung pada aspal modifikasi merupakan senyawa tertinggi. Berdasarkan hasil XRD terlihat puncak asphaltene menyebabkan adanya puncak amorf karbon dan amorphsilika. Gugus fungsi yang ditemukan pada aspal modifikasi yaitu Si-OH, Si-O-Si, Si-O, dan C-H. Pada pengujian fisis kuat tekan, semakin suhu tinggi semakin besar kekuatan yang dimiliki oleh sampel aspal berbasis silika sekam padi ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Wang Shifeng, Wang Q., X.Wu, and Y. Zhang," Asphalt modified by thermo plastic elastomer based on recycle drubber," Construction and Building Materials., Vol 93, 2015.
- [2] I.A. Rachman and V. Padavettan, "Synthesis of silicon an oparticles by Sol-Gel: Size dependent properties, surface modification and application of silica-polymer nano composites," Journal of Nano materials, 2012.
- [3] Shi, L. Cai, W. Xu, J. Fan and Wang, "Effect of nano-silica and rock asphalt on rheological properties of modified bitumen," Construction Building Material, 2018.
- [4] R. Permana and Imam, "Studi sifat-sifat reologi aspal yang dimodifikasi limbah tas plastik," Simposium XIIFSTPT, 2009.
- [5] Shell, "The Shell Bitumen Hand Book," Shell Bitumen United Kingdom, 2003.
- [6] Sembiring, S., Simanjuntak, W., Asmi, D., "Synthesis and characterisation of Gel-derived Mullite Precursors from Rice Husk Silica Ceramic International," Vol. 40, 2014.
- [7] Kalaphaty .U., Proctor. A., and Schulz. J, "An improved method for production of silica from rice huskash," Bioresource Technology, Vol 85, 2002.
- [8] Adam, F., Chew, T.S. and Andas, J., "A simple Template Free Sol Gel Synthesis of Spherical Nanosilica From Agricultural Biomass," Sol Gel Science Technology, Vol. 59, 2011.
- [9] Sembiring, S., and Simanjuntak, W., "Silica Sekam Padi, Potensinya sebagai Bahan Baku Keramik Industri," Plantaxia, 2015.
- [10] Behnoor Ali and Maha M.G, "Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders," European Polymer Journal, Vol 112, 2019.
- [11] H.Ezzat, S.El-Badawy, and T. Breakah, "Evaluation of Asphalt Binders Modified With Nano clay and Nano silica," Procedia Engineering, 2016.
- [12] M.D. Nazzal, S. Kata, Gunay, and P. Ahmedzade, "Fundamental Characterization of Asphalt Clay Nano composites," Nano mechanics Micromechanics, 2012.
- [13] Chandrasekhar, S., Pramada, and Satyanarayana, K., "Microsilica from rice husk as a possible substitute for condensed silica fume for high performance concrete," Journal of Materials Science Letters, Vol. 21, 2002.
- [14] Sembiring, S., and Karo Karo, P., "Pengaruh Suhu Kalsinasi Terhadap Karakteristik Termal dan Mikro struktur Silika Sekam Padi," Jurnal Sains dan Teknologi, Vol. 13, 2007.
- [15] Zulkifli, N. S., Rahman, I. A., Moh.D., and Hussein, " a Green Sol Gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk as a composite filler," Journal of Ceramics International, V
- [16] Lasheva, V., Valchev, I., Tzolov, T.Z. and Josifov, N., "Silica Product From Rice Hulls," Jurnal Of Chemical Engineering and Metallurgy, Vol. 44, 2009.
- [17] Haslinawati, M.M., Matori, K.A., Wahab, H.A., and Zaina, "Effect Of Temperature Of Ceramic From Rice Husk Ash," International Journal of Basic and Applied Science, 2011.

MODIFICATION OF ACTIVATED CARBON FROM RUBBER FRUIT SHELLS WITH MAGNETITE COATING AND ADSORPTION OF BRILLIANT BLUE IN AQUEOUS SOLUTION

Pina Budiarti Pratiwi^{1a}, Buhani^{2b}, Suharso², and Laili Puji Lestari²

¹Postgraduate Student of Master Program in Chemistry, Department of Chemistry, University of Lampung, Jl. Sumantri Brojonegoro No 1, Bandar Lampung, Indonesia

²Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, University of Lampung, Jl. Soemantri Brojonegoro No. 1 Bandar Lampung, Indonesia

Email: ^{a)}pinabprt@gmail.com

Corresponding author: ^{b)}buhani@fmipa.unila.ac.id

ABSTRACT

In this research, the synthesis and characterization of activated carbon from rubber fruit shells was carried out through physical-chemical activation (RS-AC) followed by magnetite coating to produce magnetite-physical-chemical activated carbon (RS-MAC) as a Comassie Brilliant Blue (CBB) adsorbent. Activation of carbon was carried out physically by heating at 700 °C and chemically using a 10% H₃PO₄ solution as activating agent. The magnetite coating was carried out by the co-precipitation method. Characterization of RS-AC and RS-MAC were carried out using XRD to identify the crystallinity level of adsorbent and SEM-EDX to determine morphology properties and identify elemental composition. The result show that RS-MAC had the maximum sorption for CBB (91.98%) at acidic condition (pH 3) and contact time of 90 minutes.

Keywords: activated carbon, rubber fruit shells, magnetite coating, adsorption, Brilliant Blue.

INTRODUCTION

The rapid development of the industry, especially the textile industry, is one of the characteristics that currently it has entered the era of modernization. Global production of all textile fiber apparel amounts to over 110 million tons per year, leading to the production of large amounts of textile waste [1]. The growth in consumer demand for textiles in various applications increases the use of textile dyes. Textile dyes are dyes that are synthesized through a mixture of various chemicals to give a particular appearance and acquire the desired color in textiles. Most of the textile industry waste is in liquid form resulting from the rinsing/washing process. Most dyes and chemicals used in textile industry are synthetic and not readily biodegradable. So, the wastewater generated during these processes is highly polluted, dangerous and discharged into water bodies without appropriate treatment. This disturbs the aquatic life and threatens millions of people health who are dependent on the water for their day-to-day life [2].

Coomassie Brilliant Blue (CBB) is a triphenyl methane colorant widely used in the fabric production and analysis of proteins in analytical biochemistry laboratory that represents an important class of toxic and steady organic pollutants [3]. It is stated in the literature that consumption of water containing this dye causes severe eye problems, poisons aquatic life, and causes irritation of the mucous membranes and upper respiratory tract of living organisms. So today treatment technologies are used to remove contaminant dyes and organic wastes that are discharged into water such as adsorption [4], precipitation, oxidation-ozonation, coagulation-flocculation, ion exchange [5] and biological methods. Among the various methods published, adsorption on activated carbon is one of the most successively used methods to diminish dye contamination levels because it has several advantages, namely high efficiency, fairly simple process, low cost, and environmental friendliness [6-8].

Regrettably, although activated carbon is an effective adsorbent, it has restrictions such as long process of separating the adsorbent from the solutions and limitations of regeneration for repeated use [9]. Thus, many researchers intensively have sought innovations on elevating and developing new alternative adsorbents with high adsorption capacities and low costs to overcome the problem described. Coating using Fe_3O_4 particles on activated carbon has received considerable attention due to its simple synthesis procedure. In addition, magnetic separation offers faster separation capabilities and reuse of the adsorbent for multiple adsorption cycles [10-13]. To meet demand and reduce preparation costs, activated carbon is produced from agricultural waste, which is a widely available low cost lignocellulosic material. The hard rubber fruit shell construction proves that it contains an active compound in the form of lignin, so that this part is potential enough to be processed into a very useful activated carbon product [14]. In this present investigation, activated carbon preparation was carried out from rubber fruit shells coated with Fe_3O_4 particles to adsorb CBB dye. By using this technique, an adsorbent that has maximum adsorption capacity and removal efficiency of the CBB dyes is obtained. Moreover, it also can isolate from solution quickly and eco friendly. This is a solution to utilize rubber fruit shells as agro-industrial waste into materials that have economic value. That way, the field of wastewater treatment will develop and solve environmental issues due to rubber fruit shells waste.

MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

Rubber fruit shell from rubber plantations in Lampung, Indonesia was used as the precursor of activated carbon, Comassie Brilliant Blue R-250, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl, NaOH. 10 mmol/L Comassie Brilliant Blue stock solution was prepared by dissolved 8.258 g of CBB dye in 1 L distilled water. The absorbance of CBB dye was determined at a wavelength of 551 nm (UV-Vis spectrophotometer, Multiskan SkyHigh Microplate Spectrophotometer, Thermo Fisher). The initial pH of each solution was adjusted by adding 0.1 M HCl or NaOH solution before interacting with activated carbon. Deionized water was used throughout the experiments.

2.2 Activated carbon preparation

The rubber fruit shells were first washed then dried and placed in carbonization furnace. The carbonization process was carried out at 600 °C for one hour. The char was crushed and sifted with a 150 micron sieve. Powder carbon is activated in 2 ways, that are physical activation and chemical activation. The activated carbon of rubber fruit shells that had been refined was burned at 700°C for 1 hour and then chemically activated using 10% H_3PO_4 solution according to the procedure performed [15] to generate activated carbon from rubber fruit shells (RS-AC).

2.3 Magnetite coating of activated carbon with Fe₃O₄

The synthesis of magnetite activated carbon was performed by co-precipitation method with iron (II) and (III) ions in alkaline medium. The ratio of activated carbon, iron (II) and (III) ions 2 : 2: 1, which was 6.483 grams of RS-AC was put into 300 mL of distilled water and then heated to a temperature of 70°C. Furthermore, the mixture was added to the iron salt mixture consisting of 7.57 grams of FeCl₃·6H₂O and 3.89 grams of FeSO₄·7H₂O which have been dissolved in 300 mL of distilled water. Then the mixture was stirred with a magnetic stirrer for 30 minutes while dropping ± 23 mL of 5 M NaOH solution up to a black precipitate is formed. The black precipitate was washed with distilled water and then dried in an oven at 100°C for about 3 hours, so that the activated carbon with magnetite coating (RS-MAC) was obtained [16,17].

2.4 Adsorbent Characteristics

The crystallinity level of the material (by use XRD; Shimadzu 6000, Japan) and surface morphology and constituent elemental analysis (by use SEM-EDX Zeiss MA10, Ger) were applied to investigated characteristics of RS-AC and RS-MAC.

2.5 Adsorption experiments

Batch method were used to studied the CBB adsorption process on the adsorbent. 25 mL of CBB solution was used with an initial concentration of 0.1 mmol/L. For each experiment, equal masses of 0.05 g RS-AC and RS-MAC were added to the CBB dye solution stirred using a shaker at a speed of 100 rpm for 60 minutes over ranges of pH from 3-12. Furthermore, the mixture is centrifuged to take the filtrate. The residual dye in the filtrate was measured photometrically. The amount of dye adsorption at equilibrium, q_e (mmol/g) and % removal, is calculated by where C₀ and C_e (mmol/L) are initial and equilibrium CBB concentrations, w is the mass of adsorbent (g), and v represents the volume of solution (L), q_e is the amount of CBB solution adsorbed per unit mass (mmol/g).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (1)$$

$$\text{Removal (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Synthesis and characterization of adsorbents

The adsorbents properties were characterized using XRD to identify crystal content. Surface morphology and constituent elements were examined by SEM-EDX. One of the adsorption ability of activated carbon is its surface morphology. This is because activated carbon is categorized as a porous material which in its function as an adsorbent. There is an interaction between the adsorbate and the pores on the surface of the activated carbon. Micrographs of adsorbent which chemically activated by H₃PO₄ (RS-AC) and magnetite activated carbon (RS-MAC) are showed in Figure 1.

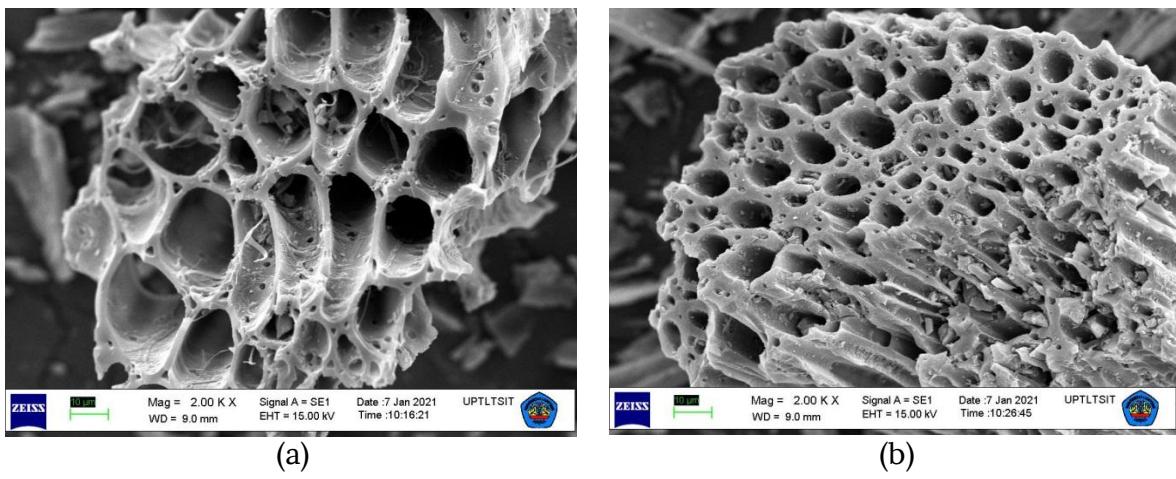


FIGURE 1. SEM images of (a) RS-AC and (b) RS-MAC

Based on Figure 1, it can be seen that there is a difference in morphological shape between RS-AC and RS-MAC which is seen at 2000x magnification. The visible pores on the surface of the activated carbon as observed from the SEM micrograph had a diameter in the micrometer (μm) range. From the figure, it can be seen that all of the adsorbents have heterogeneous surfaces and pore sizes that vary randomly. The pores are formed because the dirt on the surface of the charcoal has been lost during the activation process. During the activation process, H_3PO_4 as the activator reacts by oxidizing the charcoal and helps to remove impurities, tar and other compounds that stick to the surface of the charcoal so that the pores on the surface of the charcoal open up, forming new pores and increasing the diameter and volume of pores on the surface of the charcoal.

TABLE 1. Carbon composition from (RS-AC) and (RS-MAC).

Element	RS-AC (wt%)	RS-MAC (wt%)
C	94.30	46.02
O	05.70	19.37
Fe	-	34.61

The presence of magnetite in activated carbon can be verified through characterization with EDX that may be seen from Table 1 and supported by XRD patterns in Figure 2. The results obtained confirmed the presence of the elements C, O, and Fe with 46.02; 19.37; 34.61 (wt%) in the RS-MAC sample. The elements C and O are the main constituents of activated carbon while the Fe element which was not originally in the EDX spectrum from RS-AC indicates that the magnetite coating process on activated carbon has been successfully carried out.

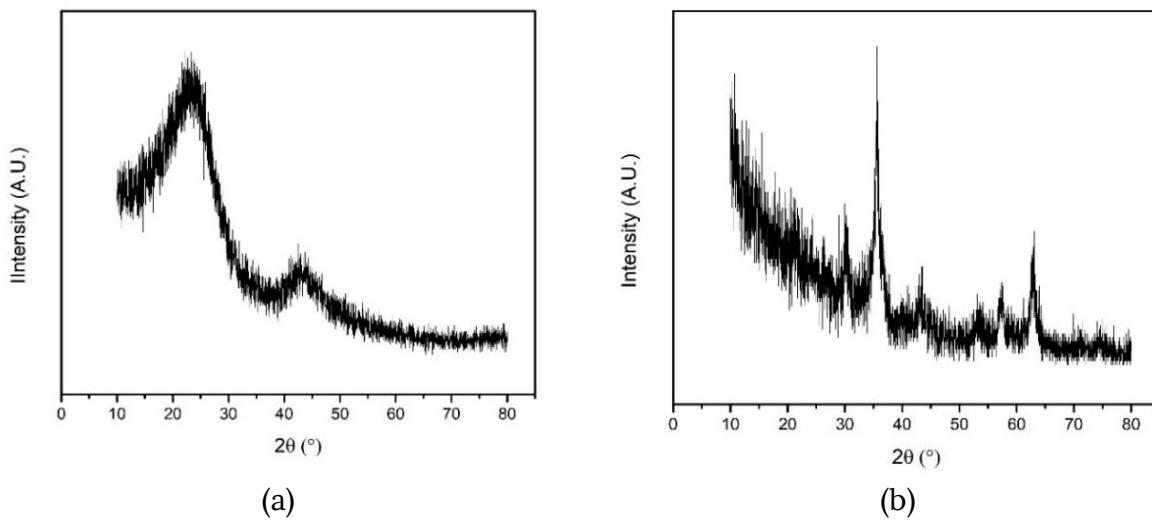


FIGURE 2. XRD patterns of (a) RS-AC and (b) (RS-MAC).

Based on Figure 2, RS-AC exhibits a typical amorphous carbon form and broad asymmetric peaks corresponding to $20\text{--}25^{\circ}$. Meanwhile, the RS-MAC diffractogram pattern appears at peak intensities of 30.18, 35.60, 43.22, 57.36 and 62.87 which correspond to the XRD pattern of the cubic crystalline structure of the magnetite (Fe_3O_4) phase. This supports EDX data that the outer surface of activated carbon has been coated with magnetite [13,18].

3.2 Influence of solution pH

The correlation between pH and the percentage of CBB dye adsorbed on RS-AC and RS-MAC obtained can be seen in Figure 3. One of an important factor in adsorption dye and contaminants is pH solution. The results obtained from this study indicate that the adsorption efficiency decreases with the increase in pH value and the highest adsorption efficiency value obtains at pH 3 [18,19]. At pH 3, the maximum dye removal rates for RS-AC and RS-MAC were 59.651% and 77.920%, respectively, after 1 hour.

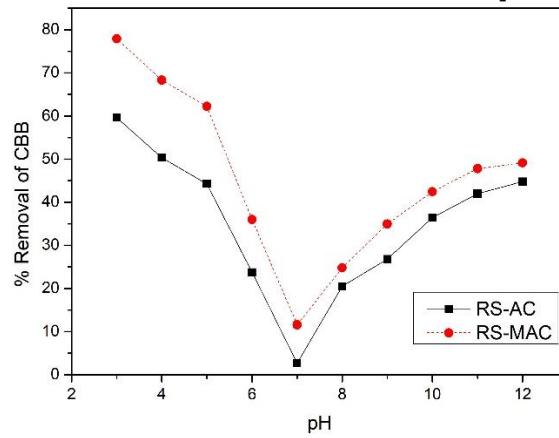


FIGURE 3. Consequence of pH on removal capacity of CBB to RS-AC and RS-MAC (contact time 60 minutes, CBB 0.1 mmol/L, and temperature 27 °C).

The pK_a of the CBB dye is less than 2.0, then at $\text{pH} > 2$ the CBB molecule is found in anionic form and the sulfonated functional group CBB ($-\text{SO}_3$) undergoes ionization [3]. When number of protons increases as the pH value decreases to the acidic range, these protons are adsorbed onto the adsorbent, and consequently, induce a positive electric

charge on the adsorbent which attracts the dye functional group which carries a negative charge [19]. After number of protons decrease by increasing the pH of the solution, consequently, the long-distance repulsive interactions between the negative charges become dominant, causing abate in the adsorption capacity. However, at pH values > 7 , considerable dye removal was observed. This shows that the adsorption process includes not only the impact of simple electrostatic interactions but also through other mechanisms. Electron donor-acceptor interactions, hydrogen bond, and hydrophobic interactions are various types of short-range interactions that support the adhesion of non-ionic molecules to positively charged surfaces [21].

3.3 Influence of contact time

The optimum contact time of adsorption process between the activated carbon and the dye molecules in this study was seen by intermixing 0.05 grams of adsorbent with 25 mL of CBB 0.1 mmol/L with variations in contact time of 0, 15, 30, 60, 90 and 120 minutes.

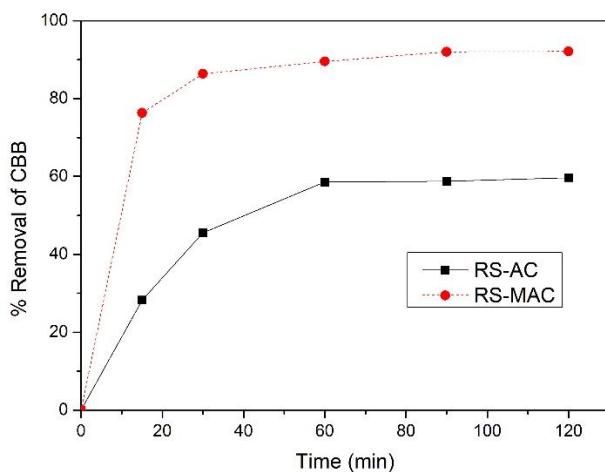


FIGURE 4. Consequences of contact time on removal capacity of CBB on RS-AC and RS-MAC (pH 3, 0.1 mmol/L CBB and temperature 27°C).

Based on Figure 4, it can be seen that the longer contact time between the adsorbate and the adsorbent, the higher adsorption capacity will increase. The adsorption process occurs as soon as the CBB solution mixed with RS-AC and RS-MAC adsorbent where 28.24 and 76.35% CBB removed within 15 min. This occurs because in the initial state, more empty sites are available for CBB adsorption. After the fast preliminary period, the enhancement CBB adsorption observed slowly along with longer agitation time. The optimal removal efficiency was reached within about 90 minutes with the proportion of adsorbed CBB dye for RS-AC and RS-MAC, respectively 58.75 and 91.98%. The longer contact in the adsorption process, the greater the frequency of particle collisions between the adsorbent and the adsorbate. So the amount of adsorbate absorbed will be greater [22]. However after the passage of time; the remaining empty sites are difficult to fill up due to the repulsive force between the CBB molecules to the adsorbent and the liquid phase.

CONCLUSIONS

In this research, modification of activated carbon through magnetite coating by co-precipitation method has been successfully carried out. This adsorbent has been characterized by XRD and SEM-EDX techniques. Based on the results, it shows that the adsorption ability of the dye is good ~ 0.00368 mmol CBB per gram of solid with a removal efficiency of 91.98% in acidic conditions (pH 3) for 90 minutes. Applications of the rubber fruit shell activated carbons with this technique as adsorbent are expected to

be economical and obtained new adsorbent which has high adsorption capacity for CBB in solution, eco-friendly and fast isolation.

ACKNOWLEDGEMENT

We are thankful to the Ministry of Research and Technology/Institute of Research and National Innovation of the Republic of Indonesia (Kemenristek/Brin), Ministry of Education and Culture of Republic of Indonesia (Kementerian Pendidikan Kebudayaan, Riset, dan Teknologi), and Research and Community Service Institute of the University of Lampung (LPPM Universitas Lampung) for the support this project.

REFERENCES

1. B. Utebay, P. Celik and A. Cay, "Textile Wastes: Status And Perspectives"(InTech, 2020), pp 1-19.
2. G. R. Chaudhary, P. Saharan, A. Kumar, S. K. Mehta, S.Mor and U. Umar, "Adsorption Studies Of Cationic, Anionic And Azo-Dyes Via Monodispersed Fe₃O₄ Nanoparticles", (*J. Nanosci. Nanotechnol* **13**, 2013), pp 3240–3245.
3. B. M. Thamer, A. Aldalbah, M. M. Abdulhameed, E. H. HamsharyHany, M. A. E. Abdullah, and H. E.N Mohamed, "Effective Adsorption Of Coomassie Brilliant Blue Dye Using Poly (Phenylenediamine) Grafted Electrospun Carbon Nanofibers As A Novel Adsorbent", (*Mater. Chem. Phys.* **2** , 2019), pp 1-43.
4. Buhani, F. Hariyanti, Suharso, Rinawati, and Sumadi, "Magnetized Algae-Silica Hybrid From Porphyridium Sp. Biomass With Fe₃O₄ Particle And Its Application As Adsorbent For The Removal Of Methylene Blue From Aqueous Solution", (*Desalination Water Treat.* **142**, 2019),pp 331-340.
5. C. S. D. Rodrigues, L. M. Madeira and R. A. R. Boaventura, "Synthetic Textile Dyeing Wastewater Treatment By Integration Of Advanced Oxidation And Biological Processes Performance Analysis With Costs Reduction", (*J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 2014), pp 1027-1039.
6. Buhani, Suharso and H. Satria, "Hybridization Of Nannochloropsis Sp Biomass-Silica Through Sol-Gel Process To Adsorb Cd (II) Ion In Aqueous Solutions", (*Eur. J. Sci. Res.* **51** (4), 2011), pp 467-476.
7. A. I. A. Sherlala, A. A. A. Raman, M. Bello and A. Ashgar, "A Review Of The Applications Of Organo-Functionalized Magnetic Graphene Oxide Nanocomposites For Heavy Metal Adsorption", (*Chemosphere.* **193**, 2018), pp 1004-1017.
8. M. O. Prakash, G. Raghavendra, S. Ojha and M. Panchal, "Characterization Of Porous Activated Carbon Prepared From Arhar Stalks By Single Step Chemical Activation Method", (*Mater. Today* **39**, 2020), pp 1-5.
9. Buhani, Musrifatun, D. S. Pratama, Suharso and Rinawati, "Modification Of Chaetoceros Sp. With Silica-Magnetite Coating And Adsorption Studies Towards Cu(II) Ions In Single And Binary System", (*Asian J. Chem.* **29** (12), 2017), pp 2734-38.
10. M. H. P. Wondracek, A. O. Jorgetto, A. C. P. Silva, J. R. Ivassechen, J. F. Schneider, M. J. Saeki, V. A. Pedrosa, W. K. Yoshito, F. Colauto, W. A. Ortiz and G. R. Castro, "Synthesis Of Mesoporous Silica-Coated Magnetic Nanoparticles Modified With 4-Amino-3-Hydrazino-5-Mercapto-1,2,4-Triazole And Its Application As Cu(II) Adsorbent From Aqueous Samples", (*App. Surf. Sci.*, **367**, 2016), pp 533-41.
11. I. Mohmood, C. B. Lopes, I. Lopes, D. S. Tavares, A. M. V. M. Soares, A. C. Duarte, T. Trindade, I. Ahmad and P. Eduarda, "Remediation Of Mercury Contaminated Saltwater With Functionalized Silica Coated Magnetite Nanoparticles", (*Sci. Total Environ.* **557-558**, 2016), pp 712-21.

12. Q. Zhang, T. Lu, D. M. Bai, D. Q. Lin, S. J. Yao, "Self-Immobilization Of A Magnetic Biosorbent And Magnetic Induction Heated Dye Adsorption Processes", (Chem. Eng. J., **284**, 2016), pp 972-79.
13. Buhani, Suharso, F. Luziana, M. Rilyanti, Sumadi, "Production Of Adsorbent From Activated Carbon Of Palm Oil Shells Coated By Fe_3O_4 Particle To Remove Crystal Violet In Water", (Desalination and Water Treat. **171**, 2019), pp 281-93.
14. A. Borhan and A. F. Kamil, "Preparation And Characterization Of Activated Carbon From Rubber Seed Shell By Chemical Activation", (J. Appl. Sci. **12**, 11, 2012), pp 1124-1129.
15. Buhani, M. Puspitarini, Rahmawaty, Suharso, M. Rilyanti and Sumadi, "Adsorption Of Phenol And Methylene Blue In Solution By Oil Palm Shell Activated Carbon Prepared By Chemical Activation", (Oriet. J. Chem. **34**(4), 2018), pp 2043-2050.
16. L. C. A. Oliviera, V. R. A. R. Rios, J. D. Fabris, V. Garg, K. Sapag, R. M. Lago, "Activated Carbon/Iron Oxide Magnetic Composites For The Adsorption Of Contaminant In Water", (Carbon. **40**, 2002), pp 2177-2183.
17. Buhani, Suharso, M. Rilyanti, M. Sari, Sumadi, "Removal Of Cd(II) Ions In Solution By Activated Carbon From Palm Oil Shells Modified With Magnetite", (Desalination Water Treat. **218**, 2021), pp 352-362.
18. K. T. Wong, N. C. Eu, S. Ibrahim, H. Kim, Y. Yoon and M. Jang, "Recyclable Magnetite-Loaded Palm Shell-Waste Based Activated Carbon For The Effective Removal Of Methylene Blue From Aqueous Solution", (J. Clean. Prod. **115**, 2016), pp 337-42.
19. S. Ata, M. I. Din, A. Rasool, I. Qasim and I. U. Mohsin, "Equilibrium, Thermodynamics, And Kinetic Sorption Studies For The Removal Of Coomassie Brilliant Blue On Wheat Bran As A Low-Cost Adsorbent", (J. Anal Methods Chem. **2012**, 2012.), pp 1-8.
20. R. Sujitha and K. Ravindhranath, "Removal Of Coomassie Brilliant Blue Dye From Waste Waters Using Active Carbon Derived From Barks Of *Ficus Racemosa* Plant", (Sch. Res. J. **8**(10), 2016), pp 72-83.
21. L. Spessato, K. C. Bedin, A. L. Cazetta, I. P. A. F. Souza, V. A. Duarte, L. H. S. Crespo, M. C. Silva, R. M. Pontes and V. C. Almeida, "KOH-Super Activated Carbon From Biomass Waste: Insights Into The Paracetamol Adsorption Mechanism And Thermal Regeneration Cycles", (J. Hazard. Mater. **371**, 2019), pp 499-505.
22. M. N. Idris, Z. A. Ahmad and M. A. Ahmad, "Adsorption Equilibrium Of Malachite Green Dye Onto Rubber Seed Coat Based Activated Carbon", (Int. J. Basic Appl. Sci. **11**(3), 2011), pp 38-43.

IDENTIFIKASI ISOLAT STREPTOMYCES HYGROSCOPICUS INACC A497 SEBAGAI ANTI MALARIA : UJI PENDAHULU

Rosa Salsabila Reza^{1*}, Endah Setyaningrum¹, Nismah Nukmal¹, Achmad Arifiyanto¹

¹Program Studi Magister Biologi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
* corresponding author : rosasalsabila24@gmail.com

ABSTRACT

Streptomyces sp is known as a bacterium that is able to produce secondary metabolites that act as antiparasitic, antitumor, anti-oxidant, plant growth, herbicide, pesticide, and many others so that it is often used as an antibiotic in the form of drugs. This study aims to identify the bacteria InaCC A497 *Streptomyces hygroscopicus* subsp *Jinggangensis* collection from the Indonesian Culture Collection (InaCC) Lipi Cibinong which will be used as an antimalarial. The tests carried out were biochemical tests (sugar test, indole test, and motile test), and observation of growth curves for 6 consecutive days using a UV-VIS Spectrophotometer. The results showed that the bacteria InaCC A497 *Streptomyces hygroscopicus* subsp *Jinggangensis* has the potential as an anti-malarial.

Keywords: *Streptomyces hygroscopicus*, Anti-malaria, UV-VIS Spectrophotometer, Secondary metabolites, Bacteria

ABSTRAK

Streptomyces sp. dikenal sebagai bakteri yang mampu menghasilkan metabolit sekunder yang berperan sebagai antiparasit, antitumor, antioksidan, pertumbuhan tanaman, herbisida, pestisida, dan lain-lain sehingga sering digunakan sebagai antibiotik dalam bentuk obat. Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi bakteri InaCC A497 *Streptomyces hygroscopicus* sub sp. Jinggangensis koleksi. Koleksi Kultur Indonesia (InaCC) LIPI Cibinong yang akan digunakan sebagai antimalaria. Pengujian yang dilakukan adalah uji biokimia (uji gula, uji indol, dan uji motil), dan pengamatan kurva pertumbuhan selama 6 hari berturut-turut menggunakan Spektrofotometer UV-VIS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa bakteri InaCC A497 *Streptomyces hygroscopicus* sub sp. Jinggangensis berpotensi sebagai antimalaria.

Kata kunci: *Streptomyces hygroscopicus*, Antimalaria, Spektrofotometer UV-VIS, Metabolit sekunder, Bakteri

PENDAHULUAN

Malaria merupakan penyakit menular yang masih menjadi masalah di Indonesia, karena Indonesia memiliki iklim tropis. Penularan malaria disebabkan oleh protozoa genus Plasmodium melalui gigitan nyamuk *Anopheles* sp. betina kemudian bereproduksi dalam sel darah manusia. Parasit Plasmodium memiliki ciri siklus hidup terjadi dalam dua tahap yaitu aseksual dan seksual. Berdasarkan jenisnya, malaria dikelompokkan menjadi 5 parasit yaitu *P. falciparum*, *P. vivax*, *P. malariae*, *P. ovale*, dan *P. Knowlesi* (Febriani et al., 2019). Spesies yang membahayakan bagi manusia yaitu *P. falciparum*

karena dapat menyebabkan infeksi akut pada ginjal, hati, dan otak sehingga berdampak kematian. Selain itu dapat juga ditemukan gejala lain seperti nyeri kepala, mual, muntah, diare, pegal - pegal, dan nyeri otot. (Prabowo et al., 2019).

Kasus malaria sepanjang tahun 2019 di Indonesia tercatat sebanyak 250.644 kasus. Berdasarkan data trend kasus positif malaria API (Annual Parasite Incidence), masih banyak ditemukan daerah endemis malaria, di Indonesia, diantaranya Kawasan Timur Indonesia, seperti Papua, Papua Barat, dan Provinsi Nusa tenggara Timur, dan Provinsi Kalimantan Timur. Namun, kasus tertinggi yaitu sekitar 86% terjadi di Provinsi Papua sebanyak 216.380 kasus. Selanjutnya, disusul oleh Provinsi Nusa tenggara Timur sebanyak 12.909 kasus dan Provinsi Papua Barat sebanyak 7.079 kasus (Kemenkes RI, 2019).

Peningkatan kasus malaria yang terus bertambah setiap tahunnya membuat peneliti tertarik untuk melakukan penelitian tentang pemanfaatan mikroorganisme sebagai antimalaria. Sebelumnya telah dilakukan penelitian tentang pemanfaatan mikroorganisme sebagai antimalaria, salah satunya adalah kelompok bakteri *Streptomyces* sp.

Genus *Streptomyces* termasuk dalam golongan ordo Actinomycetes dan famili Streptomycetaceae yaitu bakteri dengan struktur khas karena memiliki kemampuan pembentukan hifa atau filamen, sehingga sekilas tampak seperti jamur. Akan tetapi, genus *Streptomyces* bersifat selayaknya prokariota lainnya karena tidak memiliki membran pada inti selnya (Kawuri, 2016).

Penelitian sebelumnya telah dilakukan mengenai penghambatan pertumbuhan *P.falciparum* oleh metabolit sekunder *Streptomyces* sp. karena terdapat kandungan senyawa kimia aktif yang berperan sebagai inhibitor protease pada tripsin, kimotripsin, dan proteinase. Genus *Streptomyces* memiliki kemampuan untuk menghasilkan metabolit sekunder termasuk. Metabolit sekunder yang dihasilkan oleh *S. hygroscopicus* terdapat kandungan eponemycin sebagai aktivitas anti tumor dengan cara menghambat fungsi proteasom dan selanjutnya mengganggu kerja sistem ubiquitin- proteasome (Fitri et al., 2019). Sehingga diharapkan hasil penelitian ini dapat diketahui kandungan ekstrak metabolit sekunder *S. hygroscopicus* strain INA CC A47 yang dapat dikembangkan sebagai antimalaria terhadap *P. falciparum*.

METODE PENELITIAN

Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Mikrobiologi FMIPA, Universitas Lampung pada bulan Mei-Juli 2020.

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah magnetic stirrer, hot plate, rotary evaporator (Buchii Rotary Evaporator), peralatan kromatografi kolom, spektrofotometer (Uv-Vis 1800), LAF (Laminar air flow Forma Scientific), inkubator (Heraeus). Mikroskop binokular (Axioskop, Zeiss), kaca objek, pipet mikro dan peralatan gelas laboratorium. Identifikasi senyawa menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Tripton, ekstrak ragi, agar, H₂O, pepton, ferri sitrat amoniakal, natrium tiosulfat, K₂HPO₄, (NH₄)₂SO₄, MgSO₄, substrat gula (Laktosa, manitol, galaktosa, dan sukrosa), pelarut etil asetat, DMSO (Dimetil Sulfokida).

Metode Penelitian Tes Karakterisasi

Bakteri *S. hygroscopicus* INACC A497 diremajakan pada media yang telah disiapkan (ISP 1, ISP 4, ISP6, ISP9, ISP 9+Mannitol, ISP 9+Galaktosa, ISP 9+Laktosa, ISP 9+Sukrosa, SCA, dan Strepto). Seluruh media disterilisasi dengan menggunakan autoklaf suhu 121°C dengan tekanan 15 Psi selama 15 menit. Sebanyak 15 mL media dituangkan ke dalam cawan petri dan dibiarkan memadat. Pengamatan dilakukan selama 3 hari berturut-turut (Yasjudani, 2017).

Uji Biokimia

Mengambil 1 ose isolat bakteri kemudian diinokulasikan ke dalam media NB (Nutrient Broth) yang ditambahkan gula sukrosa 1%, laktosa, fruktosa, galaktosa, glukosa dalam tabung reaksi. Sebelumnya, media telah diberi indikator bromothymol blue sebagai indikator fermentasi. Kemudian tabung dihomogenkan kemudian diinkubasi selama 72 jam pada suhu 25-28°C. Hasil positif ditunjukkan ketika terjadi perubahan warna dan juga terdapat gelembung gas (Hayati et al., 2019).

Pengujian indol dilakukan dengan mengambil satu koloni isolat bakteri kemudian diinokulasikan ke dalam media SIM dan diinkubasi selama 24 jam pada suhu 37°C. Pengamatan hasil uji indol dilakukan dengan menambahkan 10-12 tetes pereaksi Kovac. Uji motilitas dilakukan dengan mengambil satu koloni isolat bakteri ke dalam media SIM kemudian diinkubasi selama 48 jam pada suhu 37°C. Pertumbuhan bakteri di sekitar tusukan menunjukkan hasil tes negatif (Datta et al .,2019).

Kurva Pertumbuhan

Pengujian spektrofotometer dilakukan dengan mengambil suspensi bakteri yang telah diseimbangkan dengan standar kekeruhan McFarland 1 sebanyak 0,5 ml dimasukkan ke dalam tabung reaksi kemudian diukur nilai absorbansi awal dengan panjang gelombang 600 hingga mencapai OD = 0,5 menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Penelitian dilakukan selama 6 hari berturut-turut pada jam yang telah ditentukan yaitu pukul 09:00, 12:00, 15:00 perlakuan diulang sebanyak 3 kali.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji Karakterisasi

Pengamatan uji karakterisasi ditunjukkan dengan warna miselium dan pertumbuhan isolat *Streptomyces hygroscopicus* INACC A497 pada berbagai media tumbuh yang sudah dibuat serta melihat ada atau tidaknya pigmen terlarut pada berbagai media tumbuh. Hasil pengamatan makroskopik meliputi pertumbuhan, bentuk, warna, margin, dan elevasi koloni bakteri. Permukaan koloni dapat dilihat dari samping, dan tepi koloni dapat dilihat dari atas cawan. Uji karakterisasi dilakukan pada 10 media yaitu Strepto, SCA, ISP 1, ISP 4, ISP 6, ISP 9, ISP 9+ manitol, ISP 9+ sukrosa, ISP 9+ laktosa, ISP 9+ galaktosa. Pengamatan dilakukan selama 3 hari. Hasil pengamatan koloni bakteri disajikan pada Tabel 1.

Table 1. Uji karakterisasi *S. hygrophilus* InaCC A497

Hari ke	Media	Growth	Arial Mycelium	Substrate mycelium	Pigmen
1	Strepto SCA ISP 1 ISP 4 ISP 6 ISP 9 ISP 9+Manitol ISP 9+Sukrosa ISP 9+Laktosa ISP 9+ Galaktosa			Tidak terjadi perubahan	
2	Strepto SCA	Poor Poor	White yellow White	to Dark yellow White	White White to yellow
	ISP 1 ISP 4 ISP 6 ISP 9 ISP 9+Manitol ISP 9+Sukrosa ISP 9+Laktosa ISP 9+ Galaktosa	Good Poor Poor Moderate Poor Poor Good Less	White White White Immature white White White White	White yellow Not developed White Moderate yellow Moderate yellow Moderate yellow Not developed	to Brown fully Moderate olive Black Moderate yellow White White Yellow Yellow
3	Strepto SCA ISP 1 ISP 4 ISP 6 ISP 9 ISP 9+Manitol ISP 9+Sukrosa ISP 9+Laktosa ISP 9+ Galaktosa	Poor Poor Very Good Less Less Good Poor Less Very Good Good	White yellow White White White White Immature white White White White White White	to Dark yellow White White White White to Yellow Moderate yellow Moderate yellow Moderate yellow	White White to yellow Brown Moderate olive Black Yellow Moderate yellow White to yellow White to yellow White to yellow

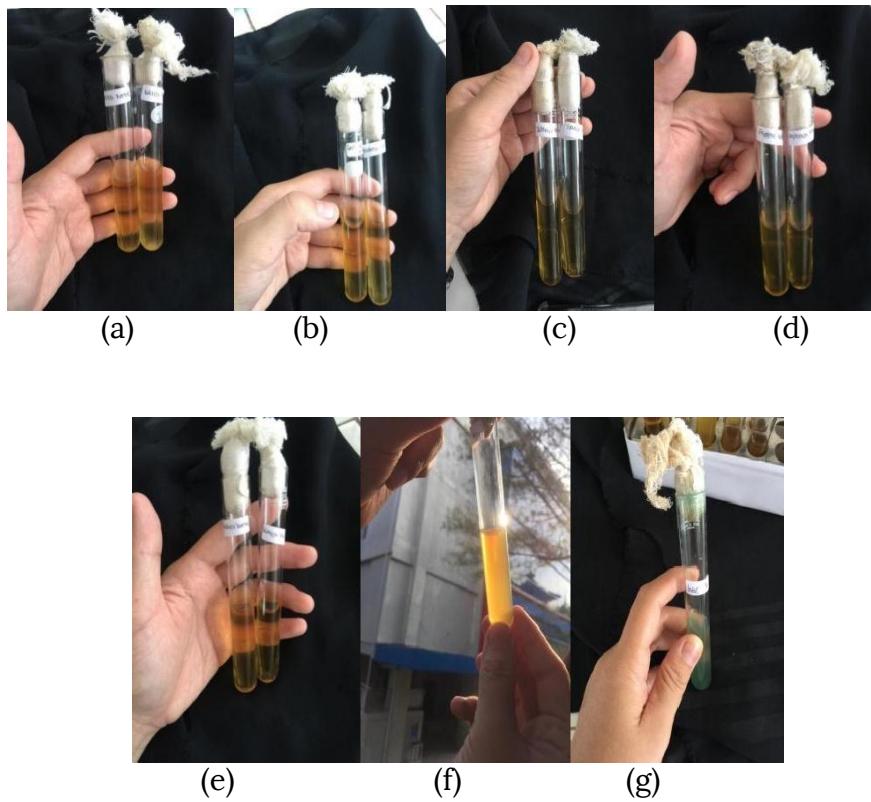
Berdasarkan hasil pengamatan yang dilakukan selama 3 hari didapatkan isolate *S. hygroscopicus* INA CC A497 pada hari pertama belum mengalami pertumbuhan pada seluruh media. Pengamatan hari ke-2 mulai terlihat pertumbuhan pada media ISP1 dan ISP9+. Lactosa yang tumbuh sangat baik, terlihat dari jumlah koloni yang hidup lebih banyak. Kemudian pada media ISP9 dan ISP9+ galaktosa memiliki pertumbuhan yang baik. Sedangkan pada media ISP4, ISP6, ISP 9+ sukrosa pertumbuhannya relative rendah karena pertumbuhannya hanya sedikit. Terakhir pada media yang tidak mengalami pertumbuhan sama sekali yaitu pada media SCA, dan ISP9+ strepto hal ini terlihat karena tidak ada koloni bakteri yang tumbuh. Selain dilihat dari pertumbuhannya juga diamati warna koloni, dari hasil diperoleh warna putih terdapat pada media SCA, ISP1, ISP4, ISP6, ISP9+ Sukrosa, ISP9+ Laktosa, dan ISP9+ Galaktosa. Media lainnya menghasilkan warna putih sampai kuning yaitu Strepto dan ISP9+ Mannitol, dan warna Immature White dihasilkan dari media ISP 9. Perbedaan warna pada media disebabkan karena adanya perbedaan kemampuan dalam mencerna komponen-komponen media, Selain itu disebabkan adanya kandungan pigmen pada sel dan rantai spora pada *Streptomyces hygroscopicus* INACC A497, hifa akan berubah menjadi warna tertentu apabila terjadi pembentukan spora, sehingga diperoleh warna yang berbeda (Sari et al., 2019). Salah satu ciri khas genus *Streptomyces* yaitu permukaan koloni tidak licin, ukuran diameter koloni antara 1-10 mm, memiliki miselium aerial yang mengarah dari permukaan koloni ke udara. Miselium pada awalnya berwarna putih sampai coklat , namun seiring berjalannya waktu berubah menjadi berwarna tertentu. Miselium aerial bakteri *Streptomyces* sp. memiliki warna yang berbeda-beda seperti putih, abu-abu, kuning, oranye, lavender, biru, hijau, sampai hitam (Lestari et al., 2019).

Uji Biokimia

Uji biokimia pada penelitian ini meliputi uji gula-gula, Indol, dan Motil. Pengujian gula-gula dilakukan bertujuan mengidentifikasi apakah bakteri *Streptomyces hygroscopicus* INA CC A497 mampu memfermentasi karbohidrat. Pengujian positif ditandai dengan terjadinya perubahan warna dari warna ungu menjadi warna kuning dan adanya pembentukan gelembung gas pada tabung Durham. Perubahan warna yang terjadi menandakan bahwa bakteri ini membentuk asam dari fermentasi glukosa dan fermentasi sukrosa (Panjaitan et al., 2020). Uji motilitas bertujuan untuk melihat pergerakan bakteri di dalam media tumbuh. Hasil pengamatan uji Biokimia disajikan pada Tabel 2 dan disajikan dalam bentuk Gambar 1.

Tabel 2. Uji Biokimia

No	Uji	Hasil	Keterangan
1	Sukrosa	+	Ada sedimen
2	Laktosa	+	Ada endapan, warnanya lebih keruh
3	Fruktosa	+	Ada sedimen
4	Galaktosa	-	Tidak ada perubahan
5	Glukosa	+	Ada sedimen
6	Indol	-	Warna hijau, tidak ada cincin
7	Motil	+	Bentuk rizoid/bercabang



Gambar 1. Uji Biokimia strain INA CC A497

Keterangan : (a) Uji Lactosa, (b) Uji Galaktosa, (c) Uji Sukrosa, (d) Uji Fruktosa
 (e) Uji Glukosa , (f) Uji Motil, (g) Uji Indol

Hasil pengujian gula-gula diketahui bahwa hanya gula laktosa, sukrosa, fruktosa dan glukosa menunjukkan hasil positif, sementara gula galaktosa menunjukkan hasil negatif. Energi yang dihasilkan dari fermentasi gula oleh bakteri akan membentuk asam piruvat dan asam asetat, disertai oleh gelembung gas CO₂ dalam media (Putri dan kurnia, 2019). Uji indol menunjukkan hasil negatif karena tidak mengalami perubahan warna dan tidak terbentuk cincin dikarenakan bakteri tidak melakukan pergerakan yang ditandai dengan tidak muncul penyebaran pertumbuhan bakteri sepanjang permukaan tusukan pada media SIM.apabila bakteri positif indol maka bakteri tersebut memiliki kandungan enzim triptofanase yang merupakan katalis untuk menguraikan gugus indol yang terdapat pada asam amino triptofan (Mogea et al., 2019). Karakterisasi kimia bakteri kelompok Actinomycetes khususnya genus *Streptomyces* sp. memiliki spora non-motil dan menghasilkan enzim katalase, tidak menghasilkan gas, H₂S dan indol (Barka et al., 2016).

KURVA PERTUMBUHAN

Pembuatan kurva pertumbuhan isolat diperlukan untuk menentukan umur starter terbaik yang dibutuhkan untuk produksi etanol. Ada beberapa tahapan dalam pertumbuhan bakteri, yaitu: fase lag, fase log (pertumbuhan dipercepat), fase stasioner (laju pertumbuhan tetap) dan fase kematian (pertumbuhan lebih lambat dan beberapa sel mati). Metabolit sekunder dihasilkan mikroorganisme pada akhir fase pertumbuhan yakni fase stasioner, dimana sel yang tumbuh jumlahnya sama dengan sel yang mati. Sintesis metabolit sekunder akan dihasilkan saat nutrient pada media pertumbuhan mikroorganisme telah habis, keterbatasan jumlah nutrient media pertumbuhan

menyebabkan terakumulasinya induser enzim metabolit sekunder dan terlepasnya gen-gen untuk sintesis metabolit sekunder(Wahyuningsih dan Zulaika, 2019). Hasil pengamatan selama 6 hari terlihat isolat mengalami fase pertumbuhan yang semakin hari semakin baik. Pengamatan kurva pertumbuhan menggunakan spektrofotometer UV-Vis ditunjukkan pada grafik di bawah ini



Gambar 2. Kurva Pertumbuhan *Streptomyces hygroscopicus* INA CC A497

Hasil pengamatan kurva pertumbuhan ditunjukkan pada grafik yang menunjukkan bahwa pada hari ke-6 Ina CCA497 mengalami pertumbuhan yang optimal. Sedangkan nilai absorbansi mengalami penurunan yang besar pada hari berikutnya dimungkinkan karena regangan tidak lagi tumbuh pada media cair. Salah satu faktor yang harus dimaksimalkan agar mendapatkan metabolit sekunder yang baik yaitu waktu fermentasi (Zhang dan Liu, 2016). Laju pertumbuhan bakteri sangat bervariasi menurut jenis bakteri serta kondisi lingkungannya. Laju pertumbuhan ditentukan dengan cara membuat kurva pertumbuhan antara waktu inkubasi dengan absorbansi yang dihasilkan. Berdasarkan penelitian ini dapat disimpulkan bahwa waktu efektif pengujian aktivitas antibakteri adalah pada hari ke-6, karena strain masih mengalami pertumbuhan yang baik. Ada beberapa faktor yang mempengaruhi pertumbuhan bakteri yang tidak stabil antara lain pH lingkungan, komponen benih bakteri, stabilitas zat aktif, ukuran inokulum, waktu inkubasi dan aktivitas metabolisme bakteri.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Kepala Laboratorium Mikrobiologi dan Kepala Laboratorium Botani Universitas Lampung atas dukungannya dalam menyediakan tempat penelitian serta bimbingan dalam melaksanakan pekerjaan dan bimbingannya sehingga penelitian ini dapat terlaksana dengan lancar.

DAFTAR PUSTAKA

- Barka, E, A. Vatsa, P. Sanchez, L. Vaillant, N, G. Jacquard, C. Klenk, H, P. Clément, C, 2016, Taxonomy, Physiology, and Natural Products of Actinobacteria, *Microbiology and Molecular Biology Review*, Vol. 80 No.1.
- Datta, F, U. Anggela, D,N. Imanuel, B. Anytha, I, R. Detha. Nancy, D, F, K. Nemay A. Ndaong. 2019. Uji Aktivitas Antimikroba Bakteri Asam Laktat Cairan Rumen Terhadap Pertumbuhan *Salmonella Enteritidis*, *Bacillus Cereus*, *Escherichia Coli* Dan *Staphylococcus Aureus* Menggunakan Metode Difusi Sumur Agar. Prosiding Seminar Nasional VII FKH Undana Swiss Bel-inn Kristal Kupang. ISBN: 978-602-

- 6906-55-7. Universitas Nusa Cendana.
- Febriani, I, D. Muhammam, I. Lusiyana, N. 2020. Identifikasi Stadium *Plasmodium Vivax* untuk Penegakan Diagnosis Penyakit Malaria dengan Sistem Berbantuan Komputer. Universitas Islam Indonesia.
- Fitri, L, E. Alkarimah, A. Cahyono, A, W. Lady, W, N. Endharti, A, T. Rivo, Y. 2019. Effect of Metabolite Extract of *Streptomyces Hygroscopicus Subsp. Hygroscopicus* on *Plasmodium Falciparum* 3D7 In vitro. Iranian Journal of Parasitology.
- Hayati, L, N. Wiwiek, T. Ratih, N, P. Sri, C. Maya, N, Y. Prima, A, P. 2019. Isolasi dan Identifikasi *Staphylococcus aureus* pada Susu Kambing Peranakan Etawah Penderita Mastitis Subklinis di Kelurahan Kalipuro, Banyuwangi. Jurnal Medik Veteriner DOI: 10.20473/jmv.vol2.iss2.2019.76-82.
- Vol.2 No.2 : 76-82.** Universitas Airlangga.
- Kawuri, R. 2016. Isolasi Dan Identifikasi Streptomyces Sp. Pada Rhizosfer Tanaman Pisang (*Musa paradiasica*) Di Desa Pendem Jembrana Bali. *Jurnal Metamorfosa Vol III No 2: 140-148.* ISSN: 2302- 5697. Laboratorium Mikrobiologi Jurusan Biologi F-MIPA Universitas Udayana.
- Kemenkes RI. 2019. Profil Kesehatan Indonesia 2018. Dinas Kesehatan Republik Indonesia.
- Lestari, S. Mukarluna. Rikhsan, R. 2019. Identifikasi dan Deteksi Aktivitas Daya Hambat Bakteri Actinomycetes yang diisolasi dari Tanah Gambut di Desa Tajok Kayong Kalimantan Barat. *Jurnal Protobiont Vol. 8 (1) : 13 – 19.* Universitas Tunjung Pura.
- Mogea, R, A. Waode, I, C, L, H, P. Hermawaty, A. 2020. Isolasi Bakteri Penghasil Indole Acetic Acid pada Tanaman Hortikultura di Perkebunan Prafi SP 1, Manokwari. *Jurnal Ilmu Pertanian Indonesia (JIPI). Vol. 27 (1)* 1:6 ISSN 0853- 4217 EISSN 2443-3462
- Panjaitan, F, J. Taufiq, B. Irsyana, A. Onesimus, K, L. Whaersima, I. 2020. Karakterisasi Mikroskopis Dan Uji Biokimia Bakteri Pelarut Fosfat (Bpf) Dari Rhizosfer Tanaman Jagung Fase Vegetatif. *Ciwal Jurnal Ilmu Pertanian dan Lingkungan. Vol 1, No 1.* Unika Santu Paulus Ruteng. NTT.
- Prabowo, A, Y. Hotman, S. Fajar, Y. 2019. Profil Penyakit Malaria Pada Rumah Sakit Tk.IV TNI AD Bandar Lampung. **Volume 3 No 1.** Universitas Lampung.
- Putri, A, M. Kurnia, P. 2018. Identifikasi Keberadaan Bakteri Coliform Dan Total Mikroba Dalam Es Dung- Dung Di Sekitar Kampus Universitas Muhammadiyah Surakarta. *Media Gizi Indonesia, 13(1).*
- Sari, F, A. Ali, A. Junda, M. 2019. Isolasi Dan Karakterisasi Actinomycetes Dari Beberapa Sentra Perkebunan Bawang Antagonis *Fusarium Oxysporum* F.Sp Cepae Dan Uji Kemampuan Perkecambahan Tanaman Bawang Merah (*Allium ascalonum* L.) Varietas Tuktuk Super. Jurusan Biologi. FMIPA. Universitas Negeri Semarang.
- Wahyuningsih, N. Zulaika, E. 2019. Perbandingan Pertumbuhan Bakteri Selulolitik pada Media Nutrient Broth dan Carboxy Methyl Cellulose. *Jurnal seni da sains. Instititut Teknologi Sepuluh November.*
- Yusjadani. 2017. Uji Aktivitas Antimikroba Fraksi Ekstrak Daun Mahoni (*Swietenia mahagoni* L.) Terhadap Beberapa Mikroba Patogen. Univeristas Islam Negeri Alaudin. Makassar
- Zhang, Q.Liu, Y. 2016. The Strategies for Increasing Cordycepin Production of *Cordyceps Militaris* by Liquid Fermentation. *Fungal Genomics & Biology, 6(1).* <http://doi.org/10.4172/2165- 8056.1000134>

PENENTUAN GEN SUPRESOR (P53) PADA PEMBERIAN TAURIN DAN EKSTRAK ETANOL *Padina* sp. SERTA *Sargassum* sp. TERHADAP SEL HeLa SECARA IN-VITRO

Endang Linirin Widiastuti¹⁾, Indah Yusni^{2*)}, Sabti Martini²⁾, Nuning Nurcahyani³⁾

¹⁾ Jurusan Biologi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Jl. Prof. Dr Sumantribrojonegoro No. 1. Bandar Lampung, Indonesia 35145.

²⁾ Jurusan Biologi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Jl. Prof. Dr Sumantribrojonegoro No. 1. Bandar Lampung, Indonesia 35145.

³⁾ Jurusan Biologi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Jl. Prof. Dr Sumantribrojonegoro No. 1. Bandar Lampung, Indonesia 35145.

*Email: indahyusni2@gmail.com

ABSTRACT

Cervical cancer is a type of cancer that often attacks women and is the cause of death. Various attempts have been made to find anticancer drugs, including by exploring anticancer compounds from natural materials originating from the marine environment. *Sargassum* sp. and *Padina* sp. potential as anticancer because it contains bioactive compounds that are believed to be able to overcome several health problems including as antioxidants, anti-inflammatory and anticancer. The purpose of this study was to determine the activity of the ethanol extract of *Sargassum* sp., *Padina* sp. and taurine on cytotoxic, antiproliferative, and p53 expression tests on HeLa cervical cancer cells.

Extraction of *Sargassum* sp and *Padina* sp was carried out by maceration method, using ethanol analyse as solvent. The concentrations used were 625 ppm, 1250 ppm, 1875 ppm, and 2500 ppm. Evaluation of cell viability using IC50 values obtained from the MTT Assay method. The antiproliferation test was determined by the doubling time value. Measurement of p53 gene expression using RT-PCR.

The results showed that the ethanolic extracts of *Sargassum* sp., *Padina* sp., and taurine were cytotoxic, anti-proliferative and able to increase p53, as evidenced by the decreased percentage of cell viability, longer doubling time than control and increased p53 gene expression in each treatment. So it can be concluded that the ethanolic extracts of *Sargassum* sp., *Padina* sp., and taurine have the potential to be developed as anticancer agents in HeLa cervical cancer.

Keywords: *Sargassum* sp., *Padina* sp., cytotoxic, anti-proliferative, P53, HeLa cells

ABSTRAK

Kanker serviks merupakan jenis kanker yang sering menyerang wanita dan menjadi penyebab kematian. Berbagai usaha dilakukan untuk mencari obat antikanker, diantaranya dengan mengeksplorasi senyawa antikanker dari bahan alam yang berasal dari lingkungan laut. *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. berpotensi sebagai antikanker karena memiliki kandungan senyawa bioaktif yang dipercaya dapat mengatasi beberapa kesehatan diantaranya sebagai antioksidan, antiinflamasi dan antikanker. Tujuan dari

penelitian ini untuk mengetahui aktivitas ekstrak etanol *Sargassum* sp., *Padina* sp. serta taurin terhadap uji sitotoksik, antiproliferatif, dan ekspresi p53 pada sel kanker serviks HeLa.

Ekstraksi *Sargassum* sp dan *Padina* sp dilakukan dengan metode maserasi, menggunakan pelarut etanol analyse. Konsentrasi yang digunakan 625 ppm, 1250 ppm, 1875 ppm, dan 2500 ppm. Evaluasi viabilitas sel menggunakan nilai IC₅₀ yang diperoleh dari metode MTT Assay. Uji antiploriferasi ditentukan dengan nilai doubling time. Pengukuran ekspresi gen p53 menggunakan RT-PCR.

Hasil penelitian menunjukkan ekstrak etanol *Sargassum* sp., *Padina* sp., serta taurin bersifat sitotoksik, antiploriferasi dan mampu meningkatkan p53, dibuktikan dengan menurunnya persentase viabilitas sel, waktu doubling time lebih lama dari kontrol dan peningkatan ekspresi gen p53 pada setiap perlakuan. Sehingga dapat disimpulkan bahwa ekstrak etanol *Sargassum* sp., *Padina* sp., serta taurin memiliki potensi dikembangkan sebagai agen antikanker pada kanker serviks HeLa.

Kata Kunci : *Sargassum* sp., *Padina* sp., sitotoksik, antiploriferasi, P53, sel HeLa

PENDAHULUAN

Saat ini penyakit kanker masih menjadi masalah utama kesehatan di seluruh dunia karena merupakan penyakit penyebab kematian terbesar kedua setelah kardiovaskuler. Menurut laporan WHO tahun 2002, ada 10 juta lebih kasus kanker setiap tahunnya di dunia (Surh, 2003). Oleh sebab itu banyak usaha yang dilakukan untuk mencari obat-obatan antikanker, salah satunya adalah dengan mengeksplorasi senyawa antikanker dari bahan alam yang berasal dari lingkungan laut (*marine natural product*) (Simmons et al., 2005). Beberapa studi telah dilakukan sebagai upaya untuk mencari alternatif pengobatan kanker dan salah satu tanaman yang berasal dari laut yang memiliki potensi sebagai obat antikanker adalah tanaman dari jenis alga coklat.

Kandungan metabolit sekunder yang ada di dalam alga coklat antara lain senyawa alkaloid, glikosida, tanin dan steroid juga bermanfaat bagi kesehatan dan banyak digunakan dalam industri farmasi untuk pengobatan (Jeeva et al., 2012) serta senyawa fenolik dan flavonoid yang memiliki aktivitas penghambat oksidasi LDL, Angiotensin Converting Enzyme (ACE), α -amilase, α -glukosidase (Nagappan et al., 2017) dan berpotensi memberikan efek terapeutik serta perlindungan terhadap beberapa penyakit degeneratif yang diantaranya adalah kanker (Padua et al., 2015).

METODE

Penelitian ini dilakukan pada bulan agustus-november 2021. Makroalga *Sargassum* sp., *Padina* sp., yang didapatkan dari pantai ketapang kecamatan pesawaran diambil dan dibersihkan dengan air mengalir, kemudian di ekstraksi dengan metode maserasi, simplisia direndam dalam pelarut etanol menggunakan perbandingan 1:10 dengan waktu 24 jam. Ekstrak etanol yang diperoleh diuapkan menggunakan rotary evaporator dengan suhu 50° sampai diperoleh ekstrak kental. Kemudian dilakukan uji fitokimia seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Prosedur Pengujian Fitokimia (Tasmin et al, 2014)

Jenis Uji	Perlakuan	Indikator
Saponin	0,5 mL sampel + 5 mL akuades, kemudian dikocok selama 30 detik	Terbentuk busa
Terpenoid	0,5 mL sampel + 0,5 mL asam asetat glacial + 0,5 mL H ₂ SO ₄	Warna sampel berubah menjadi merah atau Kuning
Tannin	1 mL sampel + 3 tetes larutan FeCl ₃	Warna larutan menjadi hitam kebiruan
Alkaloid	0,5 mL sampel + 5 tetes kloroform + 5 tetes pereaksi Mayer (1 g KI dilarutkan dalam 20 mL akuades dan ditambahkan 0,271 g HgCl ₂ hingga larut)	Warna larutan putih kecokelatan
Flavonoid	0,5 mL sampel + 0,5 gr serbuk Mg + 5 mL HCl pekat (ditambahkan tetes demi tetes)	Warna larutan merah atau kuning, terbentuk busa

Pembuatan media kultur sel HeLa. Sebanyak 5 ml larutan Fetal Bovine Serum (FBS) 10%, dan Pensterp (Penisilin Streptomisin) 0,5 ml yang sudah dicairkan di suhu ruang dicampur dalam botol steril kemudian ditambah media Rosewell Park Memorial Institute (RPMI 1640) hingga 50 ml (CCRC, 2009).

Perhitungan Sel. Media kultur sel HeLa dalam flaks dihisap dan dibuang kemudian dilakukan pembilasan menggunakan phosphate buffer saline (PBS). Kemudian PBS dibuang dan digantikan dengan tripsin sebanyak 3 ml kemudian di inkubasi di incubator CO₂ selama 5 menit dengan suhu 37° C. setelah sel terlepas, kedalam conical tube dan menambahkan media sebanyak 3 ml dan sel disentrifugasi. 10 µl sel dipipet ke dalam well plate dan ditambahkan 10 µl tripan blue. 10 µl campuran sel dan tripan blue kemudian dipipet pada hemocytometer untuk dilakukan perhitungan jumlah sel. Sel yang hidup tidak berwarna atau berwarna jernih sedangkan sel yang tidak hidup bewarna biru. Perhitungan dengan hemocytometer dilakukan dengan memilih 4 kamar hitung. Berikut adalah rangkaian perhitungan jumlah sel yang akan dikultur (CCRC, 2009).

$$\text{Rataan sel} = \frac{\text{Jumlah sel semua kamar hitung}}{4}$$

$$\text{Jumlah sel hitung/ml} = \text{Rataan sel} \times \text{faktor pengenceran} \times 10^4$$

$$\text{Jumlah total sel yang diperlukan} = \text{Jumlah sumuran} \times \text{jumlah sel per sumuran}$$

$$\text{Volume transfer panenan sel} = \frac{\text{Jumlah total sel yang diperlukan}}{\text{Jumlah sel hitung/ml}}$$

Preparasi sampel, dilakukan sebelum uji sitotoksitas dan antiproliferatif, Dengan membuat larutan stok yang masing-masing melarutkan ekstrak sebanyak 10 mg dengan 1 ml dimethyl sulfoxide (DMSO) 1%, sedangkan untuk taurin dengan masa 10 mg dilarutkan dengan akuades sebanyak 1 ml. Larutan stok kemudian diencerkan kembali hingga konsentrasi 625 ppm, 1250 ppm, 1875 ppm, 2500 ppm. Larutan ekstrak dan taurin dalam berbagai kadar yang telah siap tersebut kemudian diujikan pada sel (CCRC, 2009).

Uji Sitotoksik dengan Metode MTT (3-(4,5- Dimetiltiazol-2-il)-2,5-Difenil Tetrazolium bromida). Sebelum dilakukan uji sitotoksik dilakukan tahapan kultur sel terlebih dahulu masing-masing sumuran diisi dengan 100 µl suspensi sel. kemudian dilakukan inkubasi selama 24 iam dengan suhu 37°C di dalam inkubator CO₂. Proses inkubasi bertujuan agar sel menempel pada dinding flask (CCRC, 2009). Setelah diinkubasi selama 24 jam, media kultur dibuang dan sel dibilas dengan (PBS). Tiap sumuran diberi masing-masing ekstrak dan taurin dengan konsentrasi yang telah

ditentukan dan diinkubasi lagi selama 24 jam. Larutan uji kemudian dibuang, dan sumuran dibilas dengan PBS. Tambahkan 10 μ l MTT pada tiap sumuran dengan konsentrasi 5 mg/ml. Kemudian diinkubasi lagi selama 2 jam pada suhu 37°C di inkubator CO₂. Sel yang hidup akan memetabolisme MTT membentuk formazan yang berwarna ungu. Reaksi MTT dihentikan dengan reagen stopper dimethyl sulfoxide (DMSO) 100% sebanyak 100 μ l tiap sumuran. Serapan kemudian dibaca dengan ELISA reader pada panjang gelombang 550 nm (CCRC, 2013). Data dari uji sitotoksitas digunakan untuk menghitung kadar yang menyebabkan hambatan proliferasi sel 50% (IC50) dengan analisa probit. Persentase sel hidup setelah perlakuan pada masing-masing kadar dihitung dengan rumus:

$$\text{Presentase Viabilitas Sel} = \frac{(\text{Absorbansi perlakuan} - \text{Absorbansi kontrol media})}{(\text{Absorbansi kontrol Sel} - \text{Absorbansi kontrol media})} \times 100$$

Uji Antiproliferatif dengan Metode MTT, masing-masing sumuran diisi dengan 100 μ l suspensi sel, kemudian dinkubasi selama 24 jam dengan suhu 37°C di dalam inkubator CO₂ (CCRC, 2009). Sel yang sudah dikultur di dalam well plate selama 24 jam diberi masing-masing ekstrak dan taurin sebanyak 100 μ l dengan konsentrasi 0 ppm, 625 ppm, 1250 ppm, 2500 ppm, dan 5000 ppm. Kemudian dilakukan inkubasi dengan perlakuan waktu yang berbeda yaitu, 24 jam, 48 jam, dan 72 jam pada suhu 37°C di dalam inkubator CO₂. Setelah waktu perlakuan tercapai, larutan uji kemudian dibuang dan sumuran dibilas dengan larutan PBS dan ditambahkan 10 MTT dengan konsentrasi 5 mg/ml. Hasil tersebut kemudian diinkubasi lagi selama 2 jam pada suhu 37°C di inkubator CO₂. Sel yang hidup akan memetabolisme 3-(4,5-Dimetiltiazol-2-il)-2,5-Difenil Tetrazolium bromida (MTT) membentuk formazan yang berwarna ungu MTT dihentikan dengan reagen stopper DMSO 100% sebanyak 100 μ l. Masing-masing perlakuan diukur serapannya dengan ELISA reader panjang gelombang 550 nm dan dilakukan analisis statistik untuk mengetahui perbedaan jumlah sel hidup pada waktu inkubasi yang berbeda (CCRC, 2009). Untuk memperoleh nilai doubling time dibuat grafik perbandingan konsentrasi senyawa uji antara jumlah sel hidup dengan waktu inkubasi yaitu 24 jam, 48 jam, serta 72 jam. Setelah diperoleh persamaan regresi dilanjutkan dengan mencari perhitungan nilai doubling time menggunakan rumus berikut (Nurani, 2011):

$$\text{Doubling time} = \frac{Y-A}{B} \times 100\%$$

Keterangan : Y = Log (2 x Jumlah sel hidup awal)

A = Intersep

B = Slope

Uji Ekspresi P53 dengan Metode RT-PCR (Real Time-Polymerase Chain Reaction). Ada tiga tahapan untuk pemeriksaan ekspresi p53 yaitu : Desain Primer, isolasi RNA, Pengukuran konsentrasi RNA menggunakan NanoDrop.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil uji fitokimia *Sargassum sp.* dan *Padina sp.* dapat dilihat pada Tabel 4.

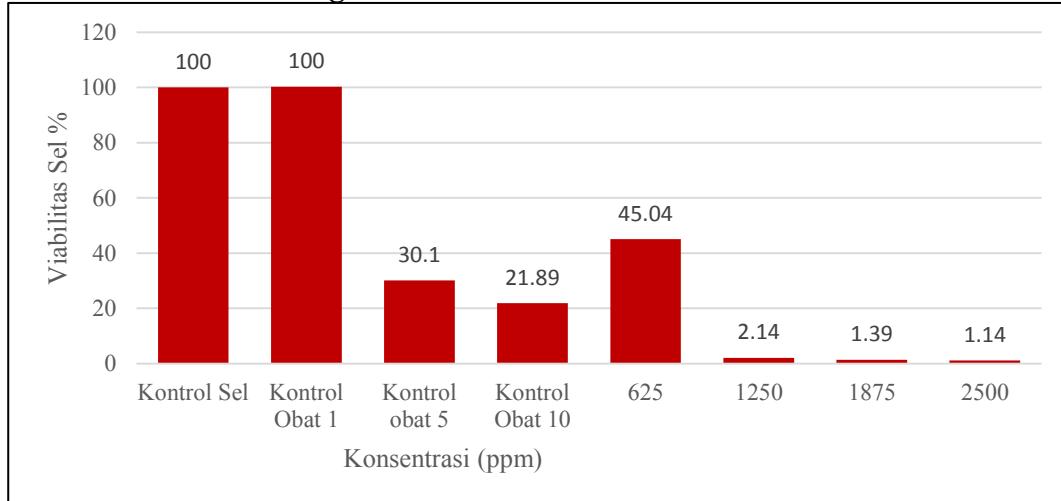
Tabel 4. Hasil uji Fitokimia *Padina sp.* dan *Sargassum sp.*

Uji fitokimia	<i>Sargassum sp</i>	<i>Padina sp</i>
Saponin	+	+
Terpenoid	+	+
Tannin	+	+
Alkaloid	+	+
Flavonoid	+	+

Keterangan: (+) = Mengandung senyawa uji

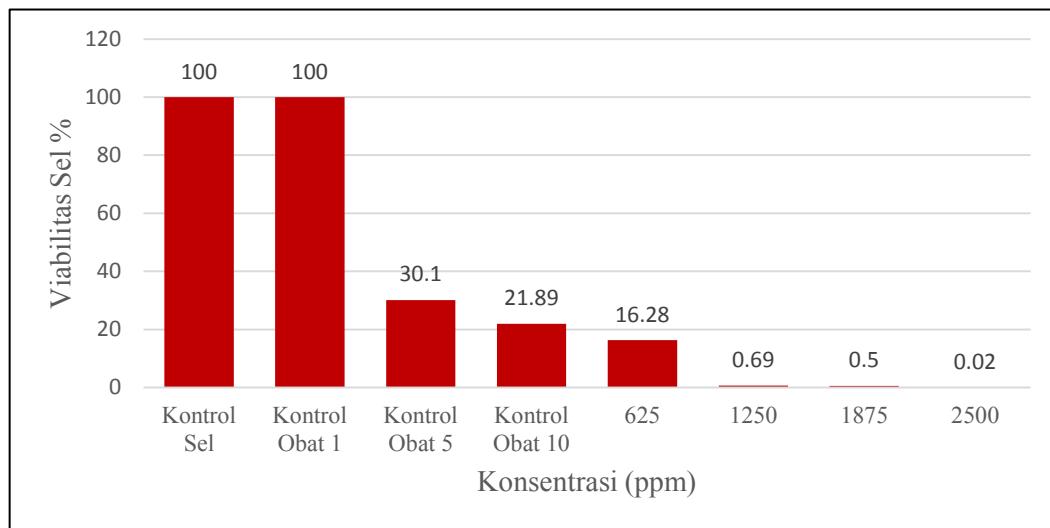
Tabel 4, menunjukkan bahwa ekstrak etanol *Sargassum* sp. dan *Padina* sp. menggunakan etanol memiliki kandungan saponin, terpenoid, tanin, alkaloid, flavonoid.

Uji Sitotoksik sel HeLa. Berdasarkan uji sitotoksik yang telah dilakukan diperoleh persentase viabilitas sel sebagai berikut.



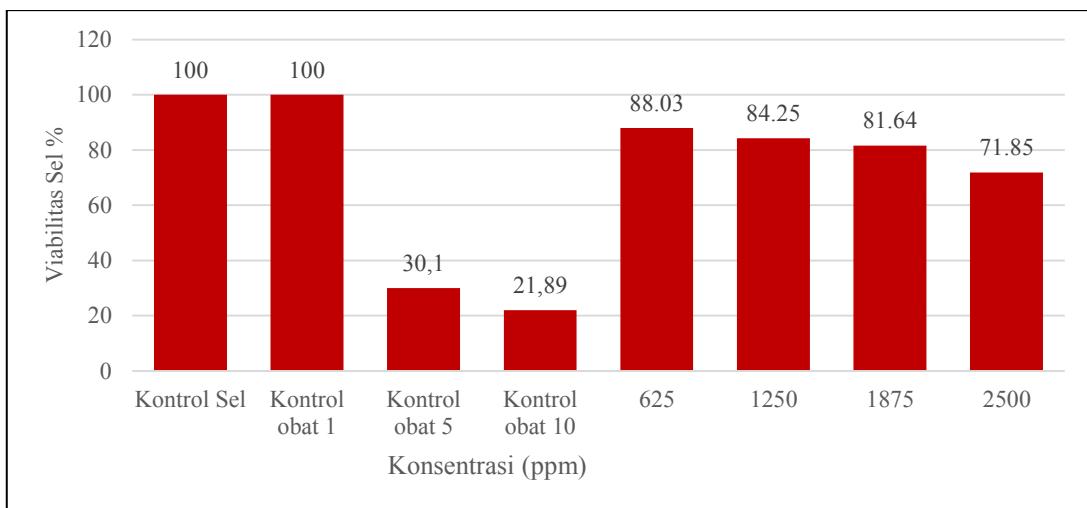
Gambar 1. Hasil uji sitotoksik pemberian beberapa konsentrasi ekstrak etanol *Sargassum* sp. pada kultul sel HeLa

Pada gambar 1, dapat dilihat bahwa pemberian ekstrak etanol *Sargassum* sp. mampu menurunkan persentase viabilitas sel *HeLa* secara signifikan dibandingkan dengan kontrol sel.



Gambar 2. Hasil uji sitotoksik pemberian beberapa konsentrasi ekstrak etanol *Padina* sp. pada kultul sel HeLa

Pada Gambar 8, dapat dilihat bahwa perlakuan dengan ekstrak etanol *Padina* sp. mampu menurunkan viabilitas sel kanker serviks *HeLa* secara signifikan bahkan dengan konsentrasi terendah yang digunakan yaitu 625 ppm persentase viabilitas sel mencapai 16,28%. Kemampuan tersebut di bawah dari penggunaan kontrol obat Doxorubicin dengan konsentrasi tertinggi yaitu 10 ppm. Dari hasil tersebut dapat dilihat bahwa ekstrak etanol *Padina* sp. memiliki sifat lebih toksik dibandingkan dengan kontrol sel maupun kontrol obat Doxorubicin. Pada konsentrasi 625 ppm - 2500 ppm dengan persentase hambatan pertumbuhan dalam 100% mencapai 83,71%-99,98% sel mengalami kerusakan.



Gambar 9. Hasil uji sitotoksik pemberian beberapa konsentrasi ekstrak etanol Taurin pada kultul sel HeLa

Pada Gambar 9, terlihat bahwa taurin mampu menurunkan viabilitas sel kanker serviks HeLa dibandingkan dengan kontrol sel dan kontrol obat Doxorubicin dengan konsentrasi 1 ppm. Hal tersebut menunjukkan bahwa taurin bersifat toksik, karena dalam 100% mampu merusak sel HeLa sebanyak 11,97% – 28,15% dengan konsentrasi 625 ppm – 2500 ppm, semakin tinggi konsentrasi taurin yang diberikan pada kultur sel HeLa viabilitas sel semakin menurun.

Untuk nilai IC_{50} ekstrak etanol *Padina* sp., *Sargassum* sp. serta taurin dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Aktivitas Sitotoksik Senyawa Uji Terhadap Sel Kanker Serviks HeLa Dalam Nilai IC_{50}

Senyawa Uji	Konsentrasi (ppm)	Viabilitas Sel (%)	IC_{50} (ppm)
<i>Padina</i> sp.	625	16,28	241
	1250	0,69	
	1875	0,50	
	2500	0,02	
<i>Sargassum</i> sp.	625	45,04	487
	1250	2,14	
	1875	1,39	
	2500	1,14	
Taurin	625	88,03	1521
	1250	84,25	
	1875	81,64	
	2500	71,85	
Doxorubicin ¹	1	100,03	6
	5	30,10	
	10	21,89	

Berdasarkan Tabel 5, dapat diketahui bahwa ekstrak etanol *Padina* sp., *Sargassum* sp. serta taurin dapat menurunkan persentase viabilitas sel HeLa. Dari hasil perhitungan regresi diperoleh nilai IC_{50} ekstrak etanol *Padina* sp. 241 ppm, *Sargassum* sp. dengan nilai IC_{50} 487 ppm dan taurin 1521 ppm yang artinya pada ekstrak etanol *Padina* sp. konsentrasi 241 ppm, ekstrak etanol *Sargassum* 487 ppm serta taurin pada konsentrasi 1521 ppm sudah dapat mematikan sel HeLa sebanyak 50%.

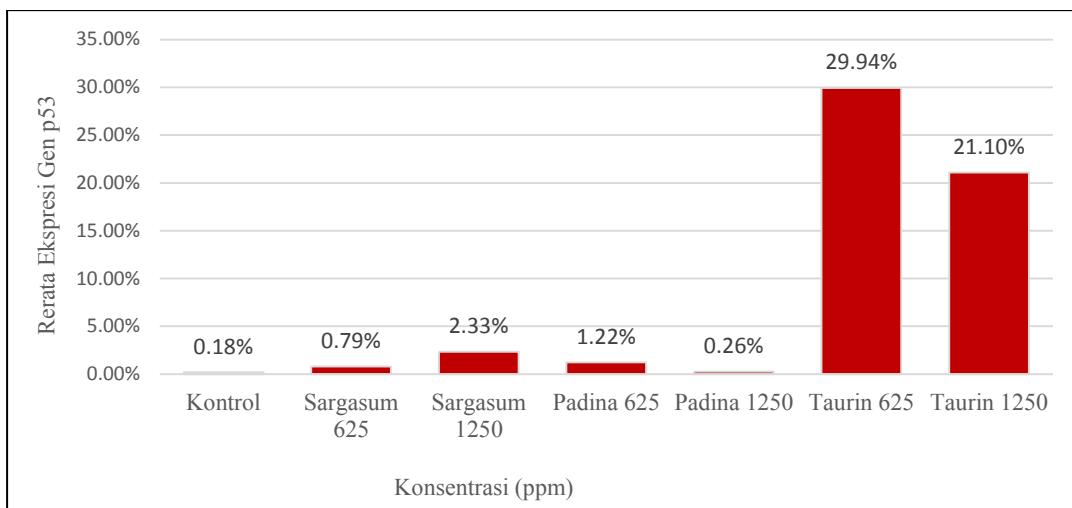
Uji Antiploriferasi. Cell cycle progression (perkembangan siklus sel) merupakan parameter utama dalam mengukur sifat proliferative suatu sel kanker, penghambatan cell cycle progression dilakukan dengan uji doubling time menggunakan metode MTT (CCRC, 2009). Semakin tinggi nilai doubling time yang diperoleh menunjukkan bahwa suatu senyawa semakin baik dalam menghambat perkembangan siklus sel, dan hambatan tersebut dapat diikuti dengan peristiwa apoptosis. Berikut hasil dari nilai Doubling Time yang diperoleh dari perlakuan ekstrak etanol *Padina* sp., *Sargassum* sp., serta Taurin dari beberapa konsentrasi.

Tabel 7. Nilai Doubling Time pada Perlakuan Senyawa Uji

Senyawa Uji	Konsentrasi (ppm)	Persamaan Garis waktu inkubasi dan log jumlah sel	Nilai Slope	Nilai Doubling Time (jam)
<i>Padina</i> sp.	625	-0,635x + 4,3515	-0,635	-
	1250	0,5028x + 1,6094	0,5028	596
	1875	-0,021x + 2,1171	-0,021	-
	2500	0,5878x + 0,3813	0,5878	718
<i>Sargassum</i> sp	625	0,7054x + 4,674	0,7054	667
	1250	-0,2528x + 2,8665	-0,2528	-
	1875	-0,2419x + 2,6647	-0,2419	-
	2500	-0,2426x + 2,6117	-0,2426	-
Taurin	625	25954x + -92695	25954	341
	1250	25151x + -89501	25151	352
	1875	23390x + -82250	23390	356
	2500	19153x + -65299	19153	357
Doxorubicin	1	12442x + -36475	12442	208
	5	3958,9x + -9539,5	3958,9	241
	10	2428,7x + -5049,4	2428,7	293
Kontrol Sel	0	0,0041x + 4,304	0,0041	72

Pada Tabel 7, menunjukkan bahwa nilai doubling time yang diperoleh pada tiap konsentrasi ekstrak etanol *Padina* sp., *Sargassum* sp., serta taurin berbeda. Pada ekstrak etanol *Padina* sp. nilai doubling time hanya ada pada konsentrasi 1250 ppm dan 2500 yaitu sebesar 596 jam dan 718 jam. Hal tersebut berkaitan dengan nilai slope yang diperoleh pada konsentrasi 625 ppm dan 1875 ppm bernilai negatif. (Nurani, 2011) menjelaskan, apabila nilai slope yang diperoleh negative menandakan tidak adanya ploriferasi karena sel telah mengalami kematian (apoptosis). Hal tersebut juga terjadi pada pemberian ekstrak etanol *Sargassum* sp., doubling time hanya ada pada konsentrasi 625 ppm sebesar 667 jam. Sedangkan pada pemberian taurin dan doxorubicin nilai doubling time yang diperoleh bervariatif, namun jauh lebih besar dari doubling time pada kontrol sel.

Uji Ekspresi Gen P53. Pada uji ekspresi p53 sampel RNA (Ribonucleic acid) sel kanker serviks HeLa yang telah diberi perlakuan *Sargassum*, *Padina* sp., serta taurin diukur menggunakan RT-PCR dan kontrol internal yang digunakan pada pemeriksaan kuantitatif yaitu gen GADPH. Hasil pengukuran ekspresi gen p53 yang telah ditambahkan ekstrak etanol *Sargassum*, *Padina* sp., serta Taurin dapat dilihat pada gambar 15.



Gambar 15 . Ekspresi gen p53 pada sel HeLa setelah perlakuan.

Pada Gambar 15, terlihat bahwa pemberian taurin dengan konsentrasi 625 ppm memberikan pengaruh ekspresi p53 tertinggi yaitu dengan rerata 29,94% dibanding kontrol dan pemberian ekstrak etanol *Sargassum* maupun *Padina* sp. sedangkan rerata ekspresi gen p53 terendah pada perlakuan ekstrak etanol *Padina* sp. dengan konsentrasi 1250 ppm yaitu 0,26% hal tersebut diduga sebagian besar sel sudah mengalami apoptosis sehingga gen p53 tidak terekspresi.

PEMBAHASAN

Dari hasil uji fitokimia ekstrak etanol *Sargassum* sp. dan *Padina* sp., terlihat bahwa kedua makroalga tersebut mengandung senyawa uji, yaitu saponin, terpenoid, tanin, alkaloid, flavonoid. Hal tersebut sejalan dengan penelitian dari (Sari, 2016) menyatakan, *Padina* sp. memiliki kandungan senyawa aktif yaitu flavonoid, alkaloid, tanin, terpenoid, saponin, fenolat dan pigmen seperti klorofil a, klorofil c, karotenoid, fukosantin, fukoxantol dan β -karoten.

Pada penelitian (Gazali *et al.*, 2018) yang mengeksplorasi senyawa bioaktif alga cokelat *Sargassum* sp. dari pesisir Barat Aceh, mengatakan *Sargassum* sp. mengandung alkaloid, fenol dan terpenoid sehingga ekstrak *Sargassum* sp. dapat dijadikan sumber antioksidan. Hal ini sejalan dengan penelitian (Bambang *et al.*, 2013), bahwa *Sargassum* sp. dan *Sargassum filipendula* memiliki potensi antioksidan dengan nilai IC₅₀ sebesar 39,11 μ g.

Pada hasil uji sitotoksik pemberian ekstrak etanol *Sargassum* sp. dan *Padina* sp., mampu menurunkan viabilitas sel kanker serviks HeLa secara signifikan dibandingkan dengan kontrol sel dan kontrol obat Doxorubicin , dan nilai IC₅₀ yang diperoleh dari masing-masing makroalga tersebut dibawah konsentrasi terendah yang digunakan yaitu 625 ppm.

Menurut Lisdawati (2002), suatu senyawa memiliki sifat toksik apabila nilai IC₅₀ dibawah 1000 μ g/ml. Dari pernyataan tersebut menunjukkan bahwa ekstrak etanol *Sargassum* sp., dan *Padina* sp. memiliki potensi sebagai agen antikanker, sedangkan taurin hanya dapat dimanfaatkan sebagai pencegah karena nilai IC₅₀ diatas 1000 ppm. Sejalan dengan penelitian yang dilakukan (Hidayati, 2017), bahwa aktivitas antioksidan ekstrak *Padina* sp. terbaik dicapai pada ekstrak etil asetat dengan nilai IC₅₀ 137,02 ppm. Pada penelitian (Kurniatanty, 2020), alga coklat jenis *Sargassum myriocystum* memiliki nilai IC₅₀ sebesar 250,233 μ g/mL yang menunjukkan bahwa ekstrak methanol alga cokelat tersebut kemungkinan memiliki aktivitas senyawa antikanker pada lini sel payudara MCF-7.

Setelah dilakukan uji sitotoksik, dilanjutkan dengan uji antiproliferasi untuk mengetahui efek dari suatu senyawa yang diberikan terhadap kinetika ploriferasi sel secara *in-vitro*. Untuk mengukur sifat proliferative suatu sel kanker, penghambatan *cell cycle progression* dilakukan dengan uji *doubling time* menggunakan metode MTT (CCRC, 2009). Hasil penelitian menunjukkan setelah pemberian ekstrak *Padina* sp., *Sargassum* sp., serta taurin, nilai *doubling time* yang diperoleh lebih lama dibandingkan kontrol sel, hal tersebut menunjukkan ekstrak *Padina* sp., *Sargassum* sp., serta taurin mampu menghambat kecepatan sel kanker serviks HeLa untuk berproliferasi.

Pemberian ekstrak etanol *Padina* sp., *Sargassum* sp., serta taurin mampu mematikan sel kanker serviks HeLa kemungkinan dengan cara terekspresinya p53. Namun, pada pemberian ekstrak etanol *Padina* sp., dan *Sargassum* sp ekspresi p53 tidak tinggi, diduga rendahnya viabilitas sel yang disebabkan oleh kematian sel yang tinggi dipengaruhi oleh protein yang lain, yaitu p21 (protein 21 kDa). Protein p21 adalah salah satu *cyclin dependent kinase* (CDK) yang berperan dalam menghambat siklus sel. Ekspresi dari protein tersebut akan menyebabkan terhentinya siklus pembelahan sel (Bai dan Zhu, 2006). He et al., (2005) menyatakan, Pada kondisi normal, produksi protein p53 akan meningkat saat DNA mengalami kerusakan, dan peningkatan protein p53 tersebut akan mengaktifkan protein p21 yang memiliki fungsi untuk menghambat aktifitas *cyclin-cyclin dependent kinase* (CDK). Hal tersebut menyebabkan pRb tidak terfosforilasi dan E2F tidak aktif. Jika E2F tidak aktif gen tidak mampu mentranskripsikan DNA-nya. Kemudian sel akan berhenti di G1 dan kemudian melakukan perbaikan. Jika perbaikan tersebut mengalami kegagalan sel akan diinduksi untuk apoptosis.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa ekstrak etanol *Sargassum* sp, *Padina* sp, serta taurin bersifat sitotoksik, antiproliferasi dan mampu meningkatkan ekspresi p53 pada sel kanker serviks HeLa.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (LPPM) Universitas Lampung yang telah mendanai penuh penelitian ini melalui DIPA BLU 2021 – Skema Pascasarjana dan kepada Laboratorium Kultur Sel dan Sitogenetik yang telah membantu terlaksananya penelitian ini.

SARAN

Perlu dilakukannya penelitian lebih lanjut untuk fraksi ekstrak agar diperoleh senyawa metabolit sekunder murni dari ekstrak *Sargassum* sp dan *Padina* sp sebagai bahan antikanker, serta perlu dilakukannya penelitian lebih lanjut dengan melihat aktivitas dari gen p21 yang berperan dalam apoptosis sel.

DAFTAR PUSTAKA

- A.de Boer, M., A.W. Peter., Lex A.W., M.F., Siregar, B., Cornain, S., Vrede,M.A., S. Jordanova, E., Uljee, S.K. and Fleuren, G.J. 2004. Human papilomavirus type 16 E6, E7 and L1 variant in cervical cancer in Indonesia, Suriname, Netherland, Gyn. Oncol. Vol.94, 488-494.
- Apantaku, L.M., 2002, Breast-conseving surgery for breast cancer, Am.Fam.Physician, Vol.66, No.12, 2271-2278.
- Bai, L and W.G. Zhu. 2006. p53: Structure, Function and Therapeutic Applications. Journal of Cancer Molecules 2(4): 141-153
- Bambang, B.S., Kumalaningsih, S., Susinggih, W., & Hardoko. 2013. Pholyphenol Content and Antioxidan Activities of Crude Extract from Brown Algae by Various Solvents. J. Life Sci. Biomed. 3 (6); 439-43.

- CCRC. 2009. Prosedur Tetap Pengamatan Ekspresi Protein dengan Metode Immunositokimia. Yogyakarta, Universitas Gadjah Mada.
- CCRC. 2009. Prosedur Uji Proliferasi Sel (Doubling time). Fakultas Farmasi Universitas Gajah Mada. Yogyakarta.
- CCRC. 2013. Prosedur Uji Sitotoksik dengan Metode MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2-5-difenil tetrazoliumbromida). Yogyakarta. Universitas Gajah Mada.
- Chakrabarti, Oishee., Krishna, S. 2003. Molecular Interaction of High Risk Human Papillomavirus E6 and E7 Oncoproteins: Implications for Tumor Progression. *Journal of Biosciences*. 28(3): 337-348.
- Gazali M., Nurjanah., Neviaty.P., & Zamani.2018. Eksplorasi Senyawa Bioaktif Alga Coklat *Sargassum* sp. Agardh Sebagai Nti Oksidan dari Pesisir Barat Aceh. IPB Repository. JPHPI 2018, Vol 21 No. 1
- Graham, S.V. The Human Papillomavirus Replication Cycle, and Its Links to Cancer Progression: A Comprehensive Review. *Clinical Science*. 2017; 131(17): 2201-2221.
- Hawariah, A., L.P. 1998. Kanker Payudara. Serdang: Penerbit Universiti Putra Malaysia.
- He, G., Z. H. Siddik, Z. Huang, R. Wang, J. Koomen, R. Kobayashi, A. R. Khokhar, J. Kuang. 2005. Induction of p21 by p53 following DNA damage inhibits both Cdk4 and Cdk 2 activities. *Oncogene* 21 ; 24 (18) 2929-43. Doi: 10.1038/sj.onc1208474.
- Hidayati, J.R., 2017. Aktivitas Antioksidan Ekstrak Rumput Laut Padinasp. Dari Perairan Bandengan Jepara Dengan Metode Transfer Elektron. *Buletin Oseanografi Marina*. Vol 6, No.1:46-52
- Jeeva, S., Marimuthu, J., Domettilla, C., Anantham, Mahesh M. 2012. Preliminary phytochemical studies on some selected seaweeds from Gulf of Mannar, India. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. S30-S33
- Kartawiguna, Elna. 2001. Faktor-faktor yang berperan dalam karsinogenesis, *J Kedokter Trisakti*, Vol.20, No.1-16
- Kemenkes RI. 2015. Kanker Pembunuh Papan Atas. Mediakom. Edisi 55.
- Kurniatanty, Isma. 2020. Uji Sitotoksitas Ekstrak Metanol Alga Cokelat (*Phaeophyta*) Pada Lini Sel Kanker Payudara Mcf-7. *Integrated Lab Journal*. Vol. 08, No. 02.
- Lisdawati, V. 2002. Senyawa Lignan dari Fraksi Etil Acetat Daging Buah Mahkota Dewa *Phaleria macrocarpa* (Scheff.). Boerl. Thesis. Universitas Indonesia. Jakarta.
- Nagappan, H., Pee, P.P., Kee, S.H.Y., Ow, J.T., Yan, S.W., Chew, L.Y., Kong, K.W. 2017. Malaysianbrown seaweeds *Sargassum siliquosum*and *Sargassum polycystum*: low densitylipoprotein (LDL) oxidation, angiotensinconverting enzyme (ACE), α -amylase and α -glucosidase inhibition activities. *FoodResearch International*. 1-9.antioxidant activity. *Journal Science Technology*. 26(2): 211-219.
- Nurani, L. H. 2011. Uji Sitotoksitas, Antiploriferatif, dan Pengaruhnya Terhadap Ekspresi p53 dan Bcl-2 dari Fraksi Etanol Infusa Daun The (*Camellia sinensis* (L). O.K.) terhadap Sel HeLa. *Majalah Obat Tradisional*. 16(1): 14-21.
- Padua, D., Rocha, E., Gargiulo, D., Ramos, A.A. 2105. Bioactive compounds frombrown seaweeds: phloroglucinol,fucoxanthin and fucoidan as promisingtherapeutic agents against breast cancer. *Phytochemistry Letters*. 14: 91-98.
- Sari, D.P., D.H.C. Pangemanan dan Juliatri. 2016. Uji Daya Hambat Ekstrak Alga Coklat (*Padina australis Hauck*) terhadap Pertumbuhan Bakteri *Porphyromonas Gingivalis* Secara In Vitro. *Jurnal e-GiGi*, 4(2): 140-144.
- Simmons, T.L., Andrianasolo, E., McPhail, K., Gerwick, W.H. (2005). Marine natural products as anticancer drugs. *Molecular Cancer Therapeutics*, 4(2), 332– 342.
- Surh, Y.J., 2003, Cancer Chemoprevention with Dietary Phytochemicals, *Nature Reviews Cancer*, Vol 3, 768 – 780.
- Tasmin, Nur. 2014. Isolasi, Identifikasi Dan Uji Toksisitas Senyawa Flavonoid Fraksi Kloroform Dari Daun Terap (*Artocarpus Odoratissimus Blanco*). *Jurnal Kimia Mulawarman Volume 12 Nomor 1*.

PYROLITIC CONVERSION OF PALM OIL INTO LIQUID FUEL USING PROTONATED ZEOLITE-X PREPARED FROM RICE HUSK SILICA AND ALUMINUM FOIL AS CATALYST

T D Febriyanti¹, W Simanjuntak^{2,*}, K D Pandiangan²

¹ Postgraduate Student of Chemistry Department, University of Lampung, Jl. Sumantri Brodjonegoro no 1, Bandar Lampung 35145, Indonesia

² Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Lampung, Jl. Sumantri Brodjonegoro no 1, Bandar Lampung 35145, Indonesia

email: wasinton.simanjuntak@fmipa.unila.ac.id^{2,*}, tikadwifebriyanti16@gmail.com¹, kamisah.delilawati@fmipa.unila.ac.id²

ABSTRACT

Zeolite-X was successfully synthesized based on silica of rice husk and aluminum foil with the variation of sodium silicate aging time of 24, 48, 72, and 96 hours with a crystallization time of 96 hours as evidenced by XRD analysis with a 20 angle peak diffractogram pattern similar to the IZA standard. Zeolite-X with sodium silicate aging time of 24 hours is the best zeolite-X with XRF analysis with components Na₂O 0.436%, Al₂O₃ 33.933%, and SiO₂ 65.631%, and the SEM surface morphology shape crystal was homogeneous cubes. Protonated zeolite-X or zeolite H-X has been successfully synthesized through the ion exchange process of zeolite-X with 2M NH₄NO₃ solution which had been proven by XRF analysis to reduce Na₂O from 0.436% to 0.179%. Zeolite-X and zeolite H-X have the same 20 angle diffractogram pattern. In SEM analysis, the surface morphology of zeolite H-X had a formless surface morphology. Zeolite H-X was applied in pyrolysis experiments using palm oil to produce liquid fuel. Liquid fuel was analyzed by GC-MS with components 77% hydrocarbon, 16% acid, and 7% ketones.

Keywords: zeolite-X, zeolite H-X, pyrolysis, liquid fuel.

1. Introduction

The need for fuel was increasing along with human growth. All aspects of human needs including transportation, household and industrial needs require fuel. It had resulted in the depletion of petroleum reserves which can lead to fuel scarcity, so it is necessary to anticipate using alternative fuels, one of which is liquid fuel. Liquid fuel is a renewable alternative fuel produced from organic raw materials obtained from the cracking (pyrolysis) of biomass. Liquid fuel resulting from pyrolysis was a fuel that attracts attention because its production does not require specific raw materials, meaning that it can be applied to any biomass. Biomass that has been carried out includes a mixture of used cooking oil and plastic waste [1], karanja seeds [2], coconut oil and palm oil [3,4], palm oil bunches and polystyrene waste [5], a mixture of rubber seed oil and sugarcane bagasse [6], neem seeds [7], and methyl ester from cooking oil [8]. In this paper using palm oil used as an alternative for liquid fuel due to abundant availability of palm oil in Indonesia and Indonesia is the largest palm oil producing country in the world.

The conversion of biomass to liquid fuel can use a catalyst or without a catalyst. However, the use of catalysts can improve fuel properties such as calorific value and reduce fuel viscosity and increase liquid fuel yield by reducing high pyrolysis conditions (350-450 °C, 5-15 MPa) which leads to the formation of gas and char [9-12]. This article uses a heterogeneous catalyst in the form of zeolites.

Zeolite was an important material used in various applications, one of which is applied as a catalyst used in the petrochemical and oil refining industries to separate and classify molecules according to their dimensions. In applications the adsorbent was used for the purification of air, soil and water, removing radioactive contaminants. Zeolite could be used in collecting waste heat and solar thermal energy, used for household purposes such as detergents. Increasing renewable energy and the environment also requires zeolites, such as converting biomass, fuel cells, capturing and converting CO₂, and storing heat energy [13].

One type, zeolite-X has a pore size around 8 Å with a cubic surface morphology, and a molar proportion between SiO₂/Al₂O₃ between 2.2 to 3. The unit of zeolite-X forming structure consists of eight adjacent β-type spheres connected by six rings using oxygen bridges to connect to each other, forming a largest that can be accessed by a twelve-pore system with three-dimensional rings [14]. These distinctive crystal structure characteristics are advantageous for high exchange capacities, adsorption cationic and radionuclear [15].

In this article zeolite-X was synthesized using rice husk silica extracted by the alkaline method [6,16] as the Si source and aluminum foil as the Al source. The use of rice husk silica was profitable because rice husks were very available in nature and renewable. In addition, rice husk silica was cheaper than other types of silica that are commonly used. Use aluminum foil instead of aluminum salt as it was cheaper than aluminum salt. The resulting zeolite was calcined at temperature of 550 °C during six hours. The zeolite-X produced is known as zeolite Na-X. One of the efforts being developed was to convert zeolite Na-X into protonated zeolite-X or zeolite H-X.

Zeolite-X is used in many applications such as catalysts [17-19], gas separation in permanent gas streams [20], wastewater treatment [21], adsorption [22], biomedical [23], rapid softening of water hardness

[24] , and wastewater treatment [25]. The ability of zeolites as catalysts is related to the active availability centers in the channels between zeolites. These active centers are formed due to the presence of both Brønsted and Lewis-type acid functional groups [13]. Many modification strategies are used to improve the performance of the acid sites or active centers on zeolite-X, one of which is the ion- exchange process [25] In this method Na⁺ is placed with H⁺ ions.

In this study, zeolite H-X was synthesized from zeolite-X using rice husk silica and aluminum foil in two stages. The first stage was synthesizing zeolite-X then ion-exchange process using 2M NH₄NO₃ solution [26] which was then recalculated at 550 °C for six hours to get the zeolite H-X. Zeolite H-X was applied to the pyrolysis method to produce liquid fuel.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The materials used in this study included rice husks from rice mills Way Lima, Pesawaran, HNO₃ solution from Aldrich, NaOH pellets and NH₄NO₃ from Merck, aquadest, universal indicators, filter paper, and aluminum foil.

2.2. Instruments

Zeolite-X and zeolite H-X were analyzed using PHILIPS-binary XRD to see the crystalline structure of the zeolite, XRF PANalytical Epsilon 3 to see the content

contained in zeolites, and SEM FEI Inspeks S 50 to see the surface morphology of the zeolite. Zeolite H-X is applied to the pyrolysis method to produce liquid fuel which is then analyzed. GCMS-QP2010 SE SHIMADZU, comprehensive with the MS NIST17.LIB Library System is used for the analysis and chemical compounds of the resulting liquid fuel.

2.3. Synthesis of zeolite-X

Zeolite-X was synthesized using a hydrothermal method with a composition ratio of $4\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 4.8\text{SiO}_2 : 120\text{H}_2\text{O}$ prepared from a mixture of sodium silicate solution and aluminum foil. The synthesis of zeolite-X was initiated by weighing 11.11 grams of NaOH pellets, 1.875 grams of aluminum foil, and 10 grams of rice husk silica using previous research [6,16]. NaOH pellets were then dissolved with 120 mL of distilled water and added to silica rice husk slowly while stirring for 3 hours in a boiling state. After all the silica has dissolved, the sodium silicate solution was filtered using filter paper to separate it from the impurities that were still present in the solution. Furthermore, the sodium silicate solution was aging for 24, 48, 72, and 96 hours. Next, the sodium silicate solution is added with aluminum foil which has been cut into small pieces by spreading it evenly and then stirring for 3 hours until a homogeneous gel is formed. In the next stage, the gel was transferred to Teflon and put into an autoclave, then aging for 24 hours in a closed state to grow zeolite crystal nuclei. After that, the sample was transferred to an oven to undergo the crystallization stage at 100 °C for 96 hours. After the crystallization process was complete, the sample was slowly filtered with filter paper to separate the zeolite formed from the remaining filtrate in the autoclave and washed with distilled water until it reaches pH 8. The sample was then dried in an oven at 80 °C for 24 hours. In the final stage, the dried sample was calcined at 550 °C for 6 hours to activate the zeolite.

2.4 Synthesis of zeolite H-X

Zeolite H-X was made using the ion exchange method, which was exchanging sodium metal with hydrogen metal in zeolite-X. Modification of zeolite-X to zeolite H-X by using the adsorption ion- exchange process [26] used zeolite-X which had been calcined by dissolving zeolite-X into 2M NH_4NO_3 solution for 6 hours at 80 °C with a zeolite/solution ratio of 1/10 mL to obtain zeolite $\text{NH}_4^+ \text{-X}$, then zeolite $\text{NH}_4^+ \text{-X}$ results was washed using distilled water, filtered, and dried at 80 °C. The zeolite $\text{NH}_4^+ \text{-X}$ formed was calcined at 550 °C for 6 hours to obtain zeolite H-X.

2.5 Pyrolysis experiment

Pyrolysis experiment to produce liquid fuel, the first step was to mix 250 mL of palm oil with 12.5 grams zeolite H-X catalyst and then mix well. Then the mixture was put into the pyrolysis reactor which had been assembled on the pyrolysis instrument, then heated to a temperature of 450 °C. The steam formed was flowed from the reactor and then cooled in the condenser to produce distillate and the liquid produced was collected. Pyrolysis was carried out for 3 hours. The liquid was transferred into separatory funnel for separation of organic phase (liquid fuel) and water phase. The liquid fuel obtained was then characterization by GCMS, with the support of MS List17.LIB Library System for tentative identification of the chemical compounds of the liquid fuel.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of zeolite-X and zeolite H-X

XRD analysis was carried out to determine the compounds or crystals formed in a crystalline material so that the structure, orientation, and size of the crystals are known.

The resulting XRD pattern was matched pair with the XRD pattern of IZA (International Zeolite Association). Zeolite-X had been synthesized using a different sodium silicate aging method has the same diffractogram pattern as the diffractogram pattern of IZA. This proves of zeolite-X had been successfully synthesized in Figure 1.

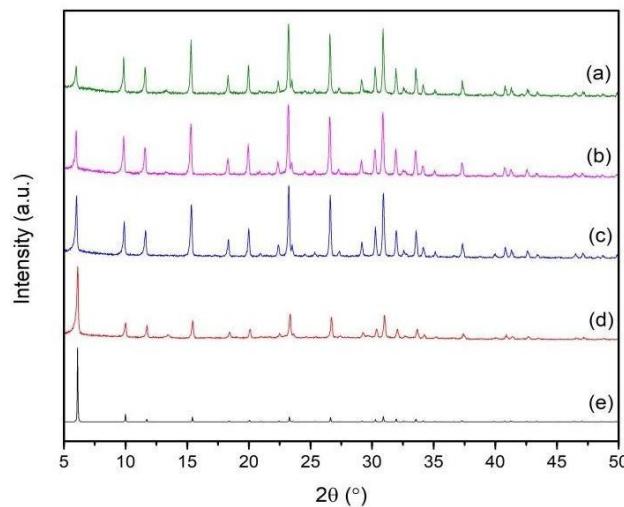


Figure 1. XRD zeolite-X diffractogram (a) aging 96 hours, (b) aging 72 hours, (c) aging 48 hours, (d) aging 24 hours, and (e) IZA.

Table 1: Comparison of 2θ and the intensity of the XRD diffractogram for zeolite-X IZA standart and zeolite-X.

Zeolit-X IZA		Zeolit-X (24 h)		Zeolit-X (48 h)		Zeolit-X (72 h)		Zeolit-X (96 h)	
2θ	%	2θ	%	2θ	%	2θ	%	2θ	%
6,11	100	6,12	100	6,03	80,83	5,99	58,25	5,99	34,42
9,98	10,15	10,01	20,16	9,98	46,44	9,86	48,73	9,85	50,59
15,41	6,09	15,45	25,78	15,34	71,30	15,32	69,81	15,31	76,79
23,28	6,28	23,35	45,74	23,24	100	23,20	100	23,21	100
30,91	5,84	30,37	14,27	30,90	88,99	30,87	90,00	30,88	89,22

From Table 1, it is presented that the four zeolite-X synthesized matching with the 2θ angle of the IZA standard. Zeolite-X synthesized by sodium silicate aging method did not affect the 2θ angle peak shift but did affect its intensity. Zeolite-X with the best 24 hours sodium silicate aging which best conform the peak of the 2θ angle and intensity in Figure 2. Zeolite-X was analyzed XRF containing 0.436% Na₂O, 33.933% Al₂O₃, and 65.631% SiO₂. This proves that zeolite is the main component of aluminum and silicates.

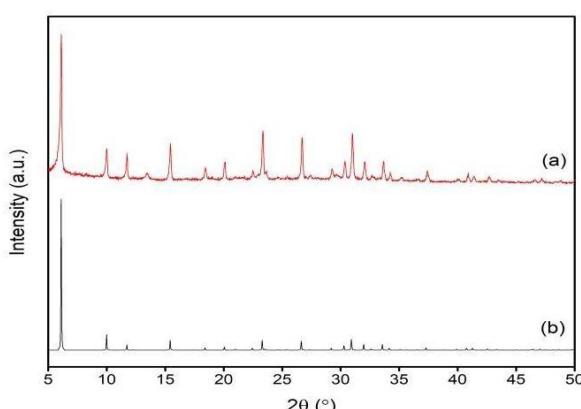


Figure 2. XRD zeolite-X diffractogram (a) aging 24 hours (b) IZA.

Zeolite-X with the 24-hours aging with the ion-exchange process using 2M NH₄NO₃ solution to form zeolite H-X which was then analyzed using XRF and XRD. In XRF analysis, zeolite-X had been successfully converted into zeolite H-X as evidenced by a decrease in the Na₂O component from 0.436% to 0.179%. In the XRD analysis, there wasn't change in the XRD diffractogram pattern which showed that the ion-exchange process didn't change the crystal structure of the zeolite which was presented in Figure 3.

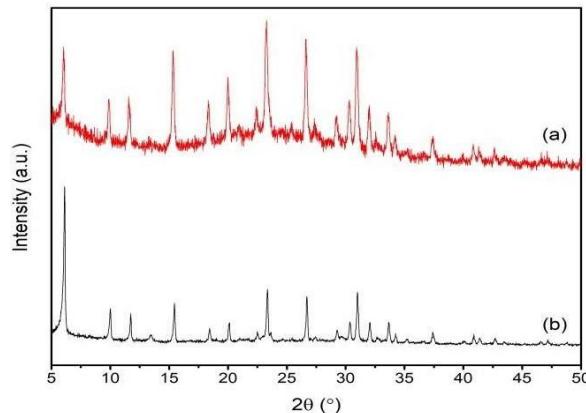


Figure 3. XRD diffractogram (a) zeolite H-X, (b) zeolite X.

The results of SEM morphology (Figure 4) depicts zeolite-X synthesized by 24 hours aging method homogeneous cuboid shape and size according to the literature [27]. However, the morphology of SEM zeolite H-X (Figure 4) was synthesized from zeolite-X using the ion-exchange process with 2M NH₄NO₃ solution with a different appearance from zeolite-X (Figure 5). In zeolite H-X, the structure changes to be irregular but with homogeneous shape and size.

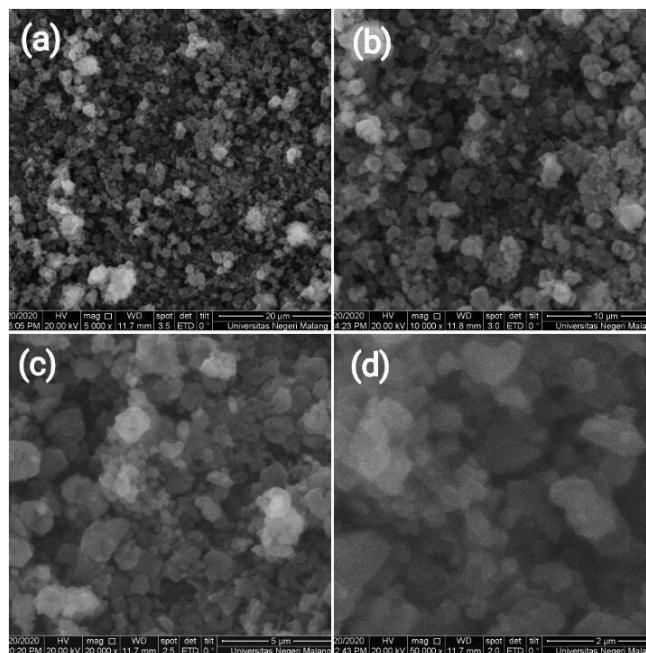


Figure 4. The results of the SEM morphology of zeolite-X aging 24 hours with a magnification of (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, and (d) 50000x.

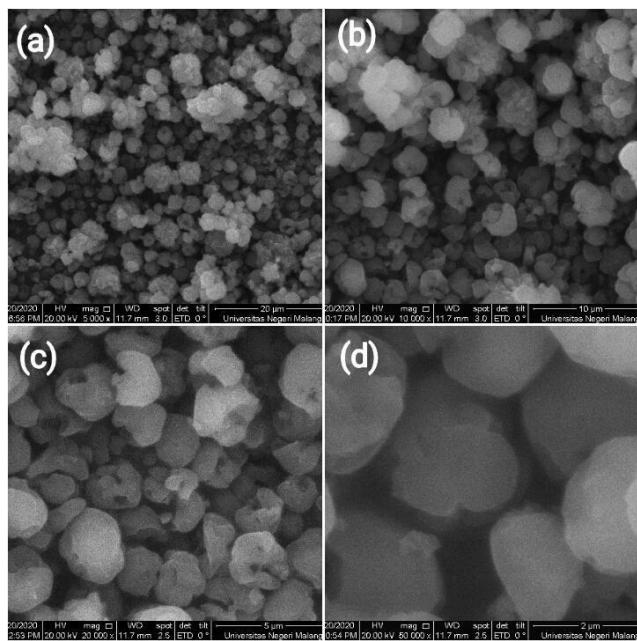


Figure 5. The results of the SEM morphology of zeolite H-X aging 24 hours with a magnification of (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, and (d) 50000x.

3.2 Characterization of liquid fuel

The GC chromatogram resulting from liquid fuel with palm oil using zeolite H-X is shown in Figure 6.

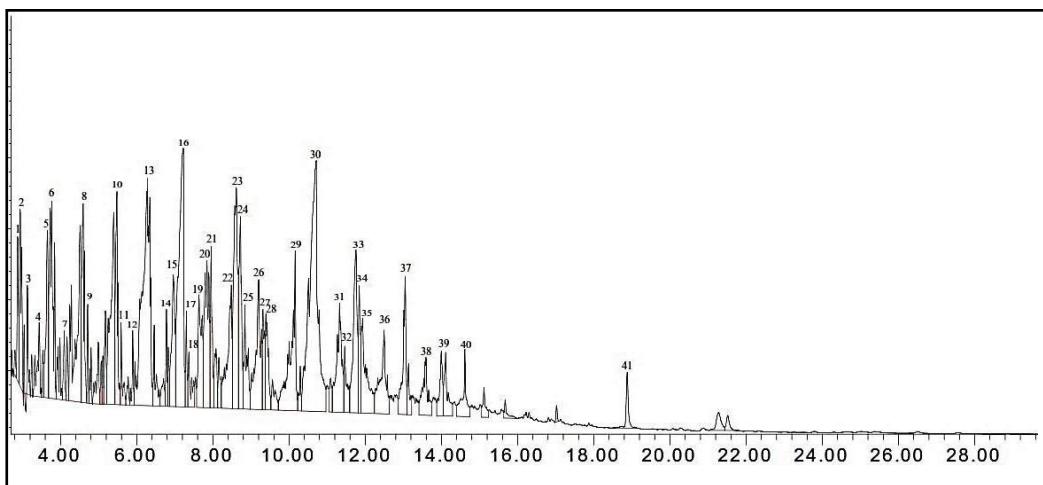


Figure 6. GC-Chromatogram of palm oil fuel with zeolite H-X.

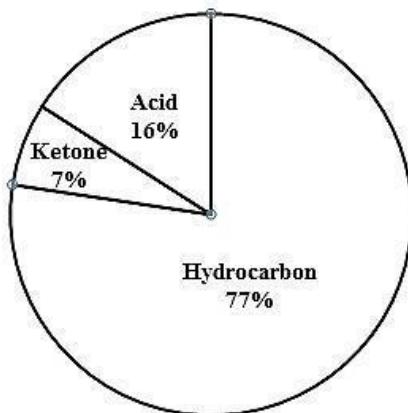
The pyrolysis product of the biomass sample in the form of liquid fuel is reported in the literature [2- 7], the liquid fuel GC-chromatogram presented in Figure 6 shows that the liquid fuel consists of many compounds, and it need help with MS NIST17.LIB Library System for identified compounds, as many as 41 temporary identified compounds were described in Table 2.

Table 2: Compound of palm oil pyrolysis liquid fuel with zeolite H-X catalyst.

Peak No.	Ret. Time (Minute)	Percentage (%)	Compound Name	Formula
1.	2.881	1.04	1-Decene	C10H20
2.	2.942	2.00	Decane	C10H22
3.	3.133	0.80	Cycloheptanone	C ₇ H ₁₂ O
4.	3.444	1.10	n-Butylbenzene	C10H14
5.	3.656	1.95	1-Undecene	C11H22
6.	3.770	4.06	2-Undecene	C11H22
7.	4.097	0.51	2-Methyldecalin	C11H20
8.	4.514	4.32	1-Dodecene	C12H24
9.	4.588	2.68	Dodecane	C12H26
10.	5.396	4.02	1-tridecene	C13H26
11.	5.474	2.46	Tridecane	C13H28
12.	5.594	0.62	3-Tridecene	C13H26
13.	6.269	9.12	1-Tetradecene	C14H28
14.	6.460	0.86	3-Tetradecene	C14H28
15.	6.782	0.59	Nonyl-cyclopentane	C14H28
16.	7.213	7.14	Pentadecane	C15H32
17.	7.305	0.63	5-Octadecene	C18H36
18.	7.370	0.82	1-methyl-4-(1-methylethenyl)-cyclohexane	C10H18
19.	7.639	2.25	Heptylcyclohexane	C13H26
20.	7.845	3.45	7-hexadecene	C16H32
21.	7.953	1.57	Hexadecane	C16H34
22.	8.079	0.81	Cyclohexadecane	C16H32
23.	8.614	4.64	8-Heptadecene	C17H34
24.	8.720	2.70	Heptadecane	C17H36
25.	8.843	1.60	3-Heptadecene	C17H34
26.	9.318	1.08	9-Octadecene	C18H36
27.	9.393	1.51	3-Octadecene	C18H36
28.	9.566	0.57	1-Octadecene	C18H36
29.	10.161	4.04	2-Heptadecanone	C17H34O
30.	10.700	11.31	Palmatic Acid	C16H42O ₂
31.	11.332	2.85	1-Heneicosene	C21H42
32.	11.751	3.36	Oleic acid	C18H34O ₂
33.	11.845	1.27	Petroselinic acid	C18H34O ₂
34.	11.926	2.64	1-Docosene	C22H44
35.	12.495	2.44	1-Nonadecene	C19H38
36.	13.050	2.19	Cyclotetracosane	C24H48
37.	13.134	0.55	Tetracosane	C24H50
38.	13.590	1.49	12-Pentacosene	C25H50
39.	14.112	1.12	1-Hexacosene	C26H52
40.	14.617	1.15	10-Nonadecanone	C19H38O
41.	18.880	0.69	16-Hentriacontanone	C31H62O

In the palm oil pyrolysis experiment using zeolite H-X catalyst, 41 compositions were identified with the help of the MS NIST17.LIB library system which were classified into three categories of more general chemical compounds, namely hydrocarbons, acids, and ketones as shown in Table 2. chemistry was useful for further simplifying the data and comparing the chemical components in the produced liquid fuels with the

commonly used liquid fuels. Figure 7 shows a diagram of the relative compounds of the liquid fuel which explains that the main component of the liquid fuel was hydrocarbon at 77% which is the main component of the ideal fuel.



4. Conclusion

Figure 7. Relative compounds of palm oil pyrolysis liquid using zeolite H-X.

Zeolite-X was synthesized with sodium silicate which was aged for 24 hours to produce zeolite with the best conditions as evidenced by the XRD diffractogram pattern results that was similar with IZA standard. Zeolite-X was carried out by an ion-exchange process to produce zeolite H-X. The ion exchange process on the synthesized zeolite did not change the resulting XRD diffractogram pattern but did change the zeolite surface morphology observed from the SEM analysis results. Zeolite H-X was applied in pyrolysis experiments to produce liquid fuel. Liquid fuel has a component of 77% hydrocarbons, 16% acids, and 7% ketones.

5. References

- [1] Mahari W A W, Chong C T, Cheng C K, Lee C L, Hendrata K, Yek P N Y and Lam S S 2018 Production of value-added liquid fuel via microwave co-pyrolysis of used frying oil and plastic waste *Energy* **162** 309–317
- [2] Shadangi K P and Mohanty K 2014 Thermal and catalytic pyrolysis of karanja seed to produce liquid fuel *Fuel* **115** 434–442
- [3] Twaiq FA, Mohamed A R and Bhatia S 2003 Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalyst with various Si/Al ratios *Microporous Mesoporous Mater.* **64**(1-3) 95-107
- [4] Twaiq F A, Mohamed A R and Bhatia S 2004 Performance of composite catalyst in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals *FPT.* **85**(11) 283-1300
- [5] Abnisa F, Daud W M A W, Ramalingam S, Azemi M N B M and Sahu J N 2013 Co-pyrolysis of palm shell and polystyrene waste mixtures to synthesis liquid fuel *Fuel* **108** 311-318
- [6] Simanjuntak W, Sembiring S, Pandiangan K D, Pratiwi E and Syani F 2017 Hydrocarbon rich liquid fuel produced by co-pyrolysis of sugarcane bagasse and rubber seed oil using aluminosilicates derived from rice husk silica and aluminium metal as catalyst *Orient. J.Chem.* **33**(6) 3218-3224
- [7] Nayan N K, Kumar S and Singh R K 2013 Production of the liquid fuel by thermal pyrolysis of neem seed *Fuel* **103** 437–443

- [8] Alfernando O, Sarip R, Anggraini T, and Nazarudin 2019 Catalytic cracking of methyl ester from used cooking oil with Ni-ion-exchanged ZSM-5 catalyst *Makara J. Sci.* **23**(4) 169–178
- [9] Lu Q, Zhang Y, Tang Z, Li WZ and Zhu X F 2010 Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/titania based catalysts *Fuel* **89**(8) 2096–2103
- [10] Vitolo S, Seggiani M, Frediani P, Ambrosini G and Politi L 1999 Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites *Fuel* **78**(10) 1147–59 *Journal of Physics: Conference Series* **1751** (2021) 012092 doi:10.1088/1742-6596/1751/1/012092
- [11] Stefanidis S D, Kalogiannis K G, Iliopoulou E F, Lappas A A and Pilavachi P A 2011 In situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor *Bioresour Technol.* **102**(17) 8261–8267
- [12] Ying X, Tiejun W, Longlong M and Guanyi C 2012 Upgrading of fast pyrolysis liquid fuel from biomass over Ru/ γ -Al₂O₃ catalyst *Energy Convers. Manag.* **55** 172–177
- [13] Li Y, Li L and Yu, J 2017 *Applications of zeolites in sustainable chemistry* (Amsterdam North- Holland/American: Elsevier) 928–949
- [14] Qiang Z, Shen X, Guo M, Cheng F and Zhang M 2019 A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO₂ at room temperature. *Microporous Mesoporous Mater.* **287** 77–84
- [15] Ozdemir O D and Piskin S 2013 Zeolite X synthesis with different sources *IJCEBS.* **1**(2) 229–232
- [16] Pandiangan K D, Arief S, Jamarun N and Simanjuntak W 2017 Synthesis of zeolite-X from rice husk silica and aluminum metal as a **catalyst** for transesterification of palm oil *JMES.* **8**(5) 1797–1802
- [17] Babajide O, Musyoka N, Petrik L and Ameer F 2012 Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production *Catal. Today* **190**(1) 54–60
- [18] Manadee S, Sophiphun O, Osakoo N, Supamathanon N, Kidkhunthod P, Chanlek N, Wittayakun J and Prayoonpokarach 2017 Identification of potassium phase in catalyst supported on zeolite NaX and performance in transesterification of jatropha seed oil *FPT.* **156** 62–67
- [19] Czuma N, Zarebska K, Motak M, Galvez M E and Costa P D 2020 Ni/Zeolite X derived from fly ash as catalyst for CO₂ methanation *Fuel* **267** 1–7
- [20] Zarshenas K, Raisi A and Aroujalan A. 2016. Mixed matrix membrane of nano-zeolite NaX/poly (ether-block-amide) for gas separation applications *J. Membr. Sci.* **510** 270–283
- [21] Brites-Nobrega F F, Lacerda I A, Santos S V, Amorim C C, Santana V S , Fernandes-Machado N R C, Ardisson J D, Henriques A B and Leao M M D 2014 Synthesis and characterization of new NaX zeolite-supported Nb, Zn, and Fe photocatalyst activated by visible radiation for application in wastewater treatment *Catal. Today* **240** 168–175
- [22] Brea P, Delgado J A, Agueda V I, Gutierrez P and Uguina M A 2019 Multicomponent adsorption of H₂, CH₄, CO, and CO₂ in zeolites NaX, CaX, and MgX. Evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification. *Microporous Mesoporous Mater.* **286** 187–198
- [23] El-Nahas S, Osman A I, Arafat A S, Al-Muhtaseb A H and Salman H M 2020 Felice and affordable synthetic route of nano powder zeolite and its application in fast softening of water hardness *J. Water Process. Eng.* **33** 1–18
- [24] Serati-Nouri H, Jafari A, Roshangar L, Dadashpour M, Pilehvar-Soltanahmadi Y and Zarghami N 2020 Biomedical applications of zeolite-based materials: A review. *Mater. Sci. Eng. C.* **116** 1–13

- [25] Yan J, Li Y, Li H, Zhou Y, Xiao F, Li B and Ma X 2018 Effective removal of ruthenium (III) ions from wastewater by amidoxime modified zeolite X *Microchem. J.* **145** 287-294
- [26] Yang L, Liu Z, Liu Z, Peng W, Liu Y and Liu C 2017 Correlation between H-ZSM-5 crystal size and catalytic performance in the methanol- to- aromatics reaction. *Chinese J. Catal.* **38**(4) 683-690
- [27] Machado F N R C and Malachini Miotto D M 2005 Synthesis of Na-A and -X zeolites from oil shale ash *Fuel* **84**(18) 2289-2294