

PEMANFAATAN POLIFENOL HASIL EKSTRAKSI DARI DAUN KETAPANG SEBAGAI BIOREDUKTOR PEMBUATAN NANOPARTIKEL TiO₂.

Herman Bangngalino¹⁾, M. Badai¹⁾, Ridhawati Thahir¹⁾, Alfiani Wildasari²⁾, dan Maria Liliriani Nahu²⁾

¹⁾ Dosen Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

²⁾ Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

ABSTRACT

Biosynthesis process is a method to synthesize nanoparticles that utilize special compound from plant and microorganism as a reduction agent that environment friendly, low cost, biocompatible, sustainable, and non-toxic. Polyphenol is one of the compounds that can play a role in nanoparticle biosynthesis. This research utilized polyphenol extracted from the leaf of almond tree as bioreductor for synthesizing the TiO₂ nanoparticle by sonication method. Furthermore the synthesized product are calcinised at the temperature 500° C with the period of 1, 2, 3, and 4 hour's respectively. The TiO₂ nanoparticle product are analysed for functional group with the Fourier Transform Infrared (FTIR), and crystalline phase with the *X-Ray Diffraction* (XRD), particle sized with the *Scanning Electron Microscope* (SEM), and *band gap* with Ultraviolet and Visible Spectroscopy DRS. The result of the XRD analysis for TiO₂ nanoparticle calcined for 4 hours showed that the TiO₂ crystal phase are anatase with the particle sized average of 7.12 nm, and *band gap* of 3.3 eV. The absorption effortdable to Rhodamin B compound from the solution are in the average of 71-76%.

Key word: Biosynthesis, polyphenol, bioreductor, nanoparticle, calcinised, and Rhodamin B.

1. PENDAHULUAN

Perkembangan sains dan teknologi pada bidang material saat ini telah membangkitkan perhatian yang sangat besar dari para ilmuan di seluruh dunia. Material berukuran nanometer memiliki sejumlah sifat kimia dan fisika yang lebih unggul dari material berukuran besar (bulk) karena semakin kecil ukuran suatu material, maka luas permukaannya akan semakin besar sehingga material dalam orde nanometer mempunyai jarak antar atom yang sangat kecil yang akan memudahkan terjadinya reaksi antar atom. Sejumlah sifat nanopartikel dapat diubah melalui pengontrolan ukuran material, pengaturan komposisi kimiawi, modifikasi permukaan, dan pengontrolan interaksi antar partikel [1].

Ada dua macam metode dalam pembuatan nanopartikel, yaitu dengan memecah partikel berukuran besar menjadi partikel yang berukuran nanometer (*top-down*), dan penggabungan material berukuran skala kecil, seperti cluster membentuk partikel berukuran nanometer yang dikehendaki (*bottom-up*) tanpa mengubah sifat bahannya. Pada proses pembuatan nanomaterial (pemecahan struktur material menjadi ukuran yang lebih kecil) dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu temperatur, kecepatan pengadukan, zat penstabil (*capping agent*), pH larutan dan konsentrasi, karena faktor-faktor tersebut menentukan ukuran dari cluster nanopartikel yang dihasilkan [2].

Teknologi nano merupakan teknik memanipulasi materi menjadi berskala nanometer dari sekumpulan atomnya melalui pemurnian bentuk serbuknya. Nanoteknologi adalah ilmu yang mempelajari partikel dalam rentang 1 nm sampai 1000 nm [2]. Nanopartikel merupakan partikel yang berukuran sangat kecil, sangat ktif dan memiliki karakteristik sangat istimewa seperti luas permukaan hingga rasio massa yang dapat meningkatkan kapasitas material nano tersebut. Sebagai tambahan dalam hal luas permukaan, nanopartikel juga memiliki sifat penyerapan yang unik [1].

Bidang Ilmu Pengetahuan dan Teknologi (IPTEK) yang sedang berkembang saat ini adalah nanoteknologi dalam memproduksi material yang dibutuhkan untuk menunjang perkembangan di berbagai bidang, diantaranya material nanopartikel. Material nanopartikel dapat diaplikasikan secara luas seperti dalam bidang lingkungan, industri, dan biomedis. Nanopartikel adalah partikel yang memiliki ukuran satu dimensi yaitu kurang dari 100 nanometer. Salah satu metode sintesis nanopartikel yaitu bioreduksi menggunakan ekstrak tanaman atau mikrobiologi yang disebut nanobioteknologi. Nanobioteknologi menggabungkan prinsip-prinsip biologi dengan prosedur fisika dan kimia untuk menghasilkan partikel yang berukuran nanometer dengan fungsi tertentu [10]. Proses sintesis secara kimia melibatkan reaksi kimia dari sejumlah material awal (*precursor*) sehingga dihasilkan material lain berukuran

¹ Korespondensi penulis: Herman Bangngalino, Telp. 085342153491, hermanbangngalino@yahoo.com

nanometer. Contohnya adalah pembentukan nanopartikel garam dengan mereaksikan asam dan basa yang bersesuaian [4]. Kekurangan pada metode fisika dan kimia adalah penggunaan pelarut beracun, limbah berbahaya dan konsumsi energi yang tinggi [5], sehingga diperlukan inovasi lain untuk mensintesis nanopartikel yang ramah lingkungan dan dapat diperbaharui.

Proses biosintesis adalah salah satu cara untuk mensintesis nanopartikel yang memanfaatkan senyawa tertentu dari tumbuhan dan mikroorganisme sebagai agen pereduksi (biosintesis) yang memiliki beberapa keuntungan diantaranya adalah ramah lingkungan, hemat biaya, biokompatibel, bersifat berkelanjutan (*sustainable*) dan tidak beracun [3]. Senyawa yang dapat berperan dalam biosintesis nanopartikel adalah eugenol, terpenoid, polifenol, gula, alkaloid, asam phenolik dan protein [5].

Prasad, dkk. melaporkan telah mensintesis TiO_2 dengan metode sol-gel dengan bantuan gelombang ultrasonik dan tanpa bantuan gelombang ultrasonik menggunakan titanium tetraisopropoksida (TTIP) sebagai prekursor dengan variasi suhu kalsinasi 450-850 °C selama 3 jam. Hasil yang didapat menunjukkan dengan bertambahnya suhu kalsinasi, maka ukuran partikel dan derajat kristalinitas semakin naik akan tetapi pada suhu 850 °C baik ukuran partikel maupun derajat kristalinitasnya menurun. Fasa rutil mulai muncul pada suhu 650 °C, dan pada suhu 850 °C keseluruhan TiO_2 telah berfasa rutil. Ukuran partikel TiO_2 yang diperoleh lebih kecil jika menggunakan bantuan gelombang ultrasonik dibandingkan tanpa bantuan gelombang ultrasonik. Kalsinasi bertujuan mempercepat pertumbuhan kristal dengan memberikan energi (panas). Akan tetapi, dengan bertambahnya suhu kalsinasi energi permukaan partikel akan mengalami kenaikan, sehingga partikel-partikel kecil TiO_2 tidak stabil karena energi permukaan semakin tinggi. Untuk menurunkan energi permukaan, partikel-partikel kecil TiO_2 akan bergabung dengan partikel-partikel kecil lain sehingga ukuran partikel semakin besar [8]. Di lain pihak Perez dkk. melaporkan telah mensintesis TiO_2 menggunakan metode sonikasi (*low intensity* 38 kHz) dengan variasi suhu kalsinasi 400-900 °C selama 2 jam. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa puncak intensitas difraksi sinar-X (XRD) semakin tajam dengan bertambahnya suhu kalsinasi [6]. Pinjari dkk. melaporkan telah mensintesis TiO_2 menggunakan metode sol-gel dengan bantuan gelombang ultrasonik dan tanpa bantuan gelombang ultrasonik dengan variasi waktu kalsinasi 0,5-3 jam pada suhu kalsinasi 750 °C. Hasil yang didapat menunjukkan dengan bertambahnya waktu kalsinasi, struktur TiO_2 mengalami transformasi fasa dari anatase ke rutil, pada waktu kalsinasi 0,5 dan 1 jam terlihat intensitas puncak XRD fasa anatase lebih tinggi dari pada fasa rutil, pada waktu kalsinasi 2 jam puncak intensitas XRD rutil lebih besar dibandingkan fasa anatase, dan pada waktu kalsinasi 3 jam fasa rutil 100% telah terbentuk dengan puncak intensitas yang tinggi. Selain berpengaruh terhadap transformasi fasa, waktu kalsinasi juga berpengaruh terhadap *cristallite size* TiO_2 , dengan bertambahnya waktu kalsinasi *cristallite size* TiO_2 semakin besar [7]. Selain berpengaruh terhadap transformasi fasa, waktu kalsinasi juga berpengaruh terhadap *cristallite size* TiO_2 , dengan bertambahnya waktu kalsinasi *cristallite size* TiO_2 semakin besar [8]. Berdasarkan uraian diatas, maka pada penelitian ini pemilihan waktu optimum kalsinasi sangat penting dilakukan dan dikaji lebih lanjut, untuk mengetahui struktur fasa dalam sintesis TiO_2 menggunakan metode sonikasi. Thahir dkk. telah melaporkan sintesis TiO_2 mesopori menggunakan *polyvinyl alcohol (PVA)* sebagai *template surfactant* [9]. Dalam laporan yang lainnya, dilaporkan juga tentang sintesis dan karakterisasi nanopartikel TiO_2 dan uji sebagai adsorben pada penanganan limbah cair yang mengandung zat warna *methylene blue* [10].

Daun ketapang (*Terminalia catappa* L.) mengandung senyawa alkaloid, flavonoid, tanin, terpenoid, resin dan saponin. Kandungan flavonoid dan tanin dari ekstrak daun ketapang merupakan molekul aktif permukaan yang berperan dalam mereduksi pembentukan nanopartikel TiO_2 [3]. Karena hal tersebut pada penelitian ini digunakan ekstrak polifenol dari daun ketapang sebagai bioreduktor pembuatan nanopartikel TiO_2 dengan metode sonikasi menggunakan alat *ultrasonic cell disruptor* pada variasi waktu kalsinasi 1, 2, 3, dan 4 jam.

Waktu kalsinasi berpengaruh terhadap sifat maupun aktifitas dari produk yang dihasilkan. Dengan demikian, untuk memperoleh kemurnian fasa dan selektifitas dalam sintesis, pemilihan suhu dan waktu kalsinasi optimum sangat penting dilakukan. Pada penelitian ini dilakukan sintesis TiO_2 melalui reaksi TTIP dan ekstrak polifenol daun ketapang. Hasil sintesis dikalsinasi untuk memperoleh nanopartikel TiO_2 yang akan dianalisis berdasarkan gugus fungsi dengan *FTIR*, ukuran Kristal dengan *SEM*, dan fasa Kristal dengan *XRD*, serta menganalisis kemampuan nanopartikel TiO_2 sebagai adsorben untuk menyerap zat warna Rodamin-B dari limbah cair industri tekstil, dalam hal ini limbah tiruan/buatan.

Berdasarkan latar belakang di atas, rumusan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh variasi waktu kalsinasi (1, 2, 3, dan 4 jam) terhadap karakter nanopartikel TiO₂ berdasarkan fasa Kristal, gugus fungsi, dan ukuran partikel.
2. Bagaimana kemampuan nanopartikel TiO₂ menyerap zat warna Rodamin B dari limbah cair?

Adapun tujuan penelitian ini adalah:

1. Menentukan waktu kalsinasi yang menghasilkan TiO₂ yang memiliki karakter nanopartikel berdasarkan fasa Kristal, gugus fungsi dan ukuran partikel.
2. Menentukan persentase zat warna Rodamin-B yang dapat diserap dari limbah cair.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Bahan dan alat penelitian

Bahan yang digunakan untuk ekstraksi polifenol dari daun ketapang terdiri atas daun ketapang, etanol, kertas saring, dan aquadest, sedangkan untuk sintesis nanopartikel TiO₂ adalah TTIP. Alat-alat yang digunakan dalam penelitian adalah timbangan analitik, peralatan gelas kimia, Spektrofotometer UV-Vis DRS, FTIR, SEM, XRD, *furnace* dan oven.

2.2 Prosedur Penelitian

Penelitian ini terdiri atas preparasi daun ketapang, ekstraksi daun ketapang, sintesis nanopartikel TiO₂, karakterisasi nanopartikel TiO₂ dan kapasitas adsorpsi terhadap rhodamin B.

2.2.1 Preparasi Daun Ketapang

Daun ketapang dicuci hingga bersih dan dibilas dengan aquadest. Kemudian dikeringkan pada suhu 50°C di dalam oven selama 1-2 hari, dihaluskan menggunakan blender kemudian diayak. Daun ketapang dalam bentuk serbuk siap diekstraksi untuk memperoleh polifenol yang terkandung di dalamnya.

2.2.2 Ekstraksi daun ketapang (BPOM, 2010)

Ekstraksi dilakukan dengan metode infundasi. Serbuk daun ketapang ditimbang sebanyak 15 gram kemudian dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL. Selanjutnya, ditambahkan 150 mL aquabidest (perbandingan 1:10). Dipanaskan dalam *shaker waterbath* pada suhu 90°C selama 15 menit. Disaring menggunakan kertas saring Whatman 41 sehingga diperoleh filtrate sebagai ekstrak polifenol daun ketapang. Ekstrak daun ketapang ini disimpan dalam lemari pendingin untuk digunakan sebagai bioreduktor pada sintesis nanopartikel TiO₂.

2.2.3 Sintesis nanopartikel TiO₂

Proses sintesis nanopartikel TiO₂ merujuk pada modifikasi penelitian Nithya *et al.* (2013) dan Abdul *et al.* (2015). Dimasukkan 15 mL ekstrak daun ketapang ke dalam botol kimia 100 mL dan ditambahkan 1,5 mL TTIP, ditambahkan 38,5 mL aquabidest. Kemudian disonikasi menggunakan *ultrasonic cell disruptor* dengan frekuensi medium selama 3 x 30 menit. Kemudian larutan dikarakterisasi dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis DRS untuk mengukur absorbansi dan panjang gelombang maksimum. Larutan disentrifuge dengan kecepatan 4000 rpm selama 30 menit kemudian didekantasi, endapan dimasukkan wadah bersih dan filtrate dimasukkan kembali ke tabung sentrifuge dan disentrifuge selama 25 menit, kemudian didekantasi dan endapan digabung dengan endapan I dan filtrate dimasukkan kembali ke tabung sentrifuge dan disentrifuge lagi selama 15 menit dengan kecepatan yang sama, kemudian didekantasi, endapan digabung dengan endapan I dan filtrate dibuang. Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan pada suhu 120°C selama 1 jam dalam oven. Selanjutnya dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C dengan variasi waktu selama 1, 2, 3, dan 4 jam dalam tanur. Produk kalsinasi selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD dan FTIR, penentuan ukuran partikel dengan SEM (*Scanning Electrone Microscope*), penentuan *band gap*, serta uji kemampuan adsorpsi terhadap Rodamin B dari limbah cair.

2.2.4 Uji daya serap nanopartikel TiO₂ terhadap zat warna Rodamin B

Uji daya serap terhadap zat warna Rodamin B dilakukan dengan menyediakan 4 buah tabung reaksi. Tabung reaksi diisi dengan nanopartikel TiO₂ sebanyak 0,1 g, tabung reaksi diurut sesuai waktu kalsinasi, lalu ke dalam masing-masing tabung reaksi dimasukkan larutan zat warna Rodamin B dengan konsentrasi 10 ppm. Lalu digojok selama 5 menit, kemudian disimpan selama 1 jam. Setelah itu cairan dikeluarkan dan diukur serpannya dengan Spektroskopi UV/Vis pada panjang gelombang 550 nm. Konsentrasi Rodamin B ditentukan dengan metode kurva standar.

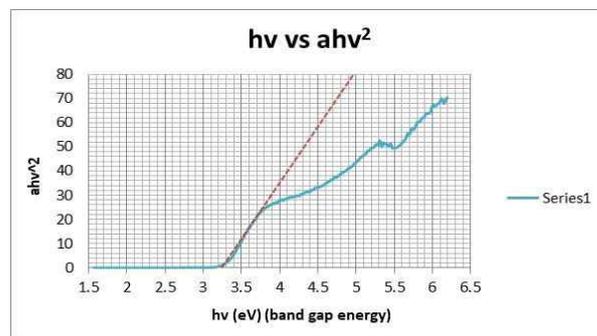
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari hasil penelitian, telah diperoleh produk nanopartikel TiO₂ dengan suhu kalsinasi 500°C pada variasi waktu 1, 2, 3, dan 4 jam. Produk nanopartikel TiO₂ yang diperoleh pada suhu kalsinasi 500°C dengan waktu masing-masing dapat dilihat pada Tabel 1.

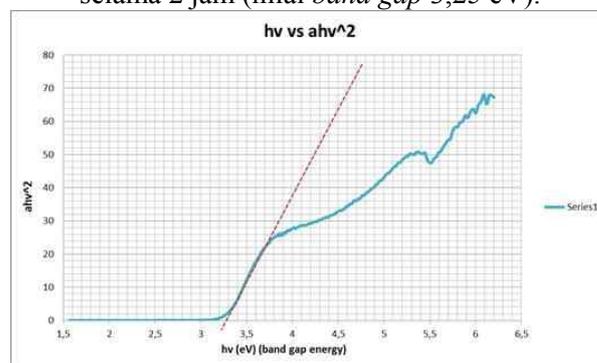
Gambar 1. Spektrum FT-IR nanopartikel TiO₂ dari hasil kalsinasi pada suhu 500° C dengan waktu 4 jam

Tabel 1. Hasil analisis karakteristik nanopartikel TiO₂ hasil sintesis dan pengujian penyerapan Rodamin B

No.	Waktu kalsinasi (jam)	Perolehan	Ukuran Partikel (nm)	Band Gap (eV)	Persen Penyerapan Rodamin B (%)
1	1	4,1566	2,8053		72,50
2	2	4,2195	2,5014	3,25	14,18
3	3	3,3600	3,4447		76,50
4	4	3,7906	3,9604	3,30	71,76



Gambar 2.(a) Kurva penentuan nilai *band gap* nanopartikel TiO₂ hasil kalsinasi pada suhu 500° C selama 2 jam (nilai *band gap* 3,25 eV).



Gambar 2.(b) Kurva penentuan nilai *band gap* nanopartikel TiO₂ hasil kalsinasi pada suhu 500° C selama 4 jam (nilai *band gap* 3,3 eV)

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah diuraikan di atas maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut.

- 1) Waktu kalsinasi tidak berpengaruh terhadap karakteristik nanopartikel TiO₂ yang dihasilkan.
- 2) Persentase Rodamin B yang dapat diserap dari air limbah berkisar antara 71—76%.

5. DAFTAR PUSTAKA

[1] Astuti, Z.H. Kebergantungan Ukuran Nanopartikel terhadap Warna yang Dipancarkan pada Proses Deeksitasi. Bandung: ITB, 2007

[2] Buzea, C. *et al.* Nanomaterial and Nanoparticles: Sources and Toxicity, *Biointerphases*, Vol. 2 p. MR170–MR172. Tahun 2007

[3] Jalill, Raghad DH Abdul *et al.* Biological Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles by *Curcuma longa* Plant Extract and Study its Biological Properties. *World Scientific News*, Vol. 49 No. 2 p. 204-222, 2016.

[4] Khairurrijal, Abdullah, M. Membangun Kemampuan Riset Nanomaterial di Indonesia, 2009

[5] Makarov, V. V. *et al.* “Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. *ACTA NATURAE*, Vol. 6 No. 1 p. 35-44, 2014.

- [6] Perez, I.H., dkk. Ultrasonic Synthesis: Structural, Optical and Electrical Correlation of TiO₂ Nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science*, 7 : 8832–8847, 2012.
- [7] Pinjari, D.V., dkk. Synthesis of Titanium Dioxide By Ultrasound Assisted Sol-Gel Technique: Effect of Calcination and Sonication Time. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23: 185–191, 2015
- [8] Prasad, K., Pinjari, D.V., Pandit, A.B dan Mhaske, S.T. Phase Transformation of Nanostructured Titanium Dioxide From Anatase to Rutile Via Combined Ultrasound Assisted Sol-Gel Technique. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (2): 409–415, 2010.
- [9] Thahir, Ridhawati, Herman Bangngalino, Abdul Wahid Wahab, Nursiah La Nafie, dan Indah Raya. Direct synthesis of mesoporous TiO₂ using PVA as surfactant template and assesment of their photocatalytic activity. In: IOP Conference Series: *Material Science and Engineering*, Vol. 509, 012124. DOI: 10.1088/1757-899X/509/1/012124, 2019
- [10] Thahir, Ridhawati, Abdul Wahid Wahab, Nursiah La Nafie, dan Indah Raya. Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticle as Adsorbent on the Treatment of Methylene Blue Dye Pollutant. Dalam: *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, 14(1), pp. 19-27. DOI:10.23955/rkl.v14i1.13447. Mei, 2019.