UJI FOTOSTABILITAS PIGMEN BIXIN TERIMOBILISASI BENTONIT TERAKTIVASI HCl

Reza Febrianto[1*], Andi Hairil Alimuddin[1], Titin Anita Zaharah[1]
[1]Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura,
Jl. Prof. Dr. Hadari Nawawi, Pontianak
*email: reza_febrianto08@yahoo.co.id

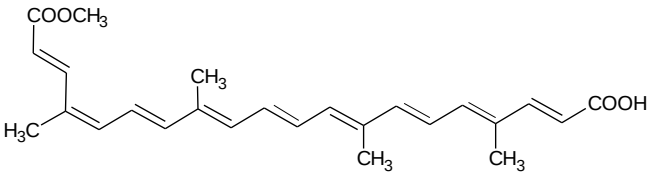
ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji peranan bentonit teraktivasi sebagai material pengemban untuk meningkatkan fotostabilitas pigmen bixin melalui proses imobilisasi. Aktivasi bentonit yang dilakukan dengan metode refluks menggunakan asam klorida mampu meningkatkan rasio Si/Al mencapai 8,691 dibandingkan dengan bentonit yang belum diaktivasi yaitu 4,081 yang dianalisis dengan fluoresensi sinar-X (XRF). Proses imobilisasi pigmen bixin pada bentonit teraktivasi dilakukan dengan variasi penambahan massa bentonit dan dianalisis menggunakan spektrum inframerah (IR). Interaksi bixin dan bentonit ditunjukan dengan adanya serapan gugus karbonil (C=O) dan hidroksil (OH) karboksilat dengan bilangan gelombang secara berturut-turut 1700 dan 3400-3600 cm^{-1}pada spektrum inframerah (IR produk imobilisasi. Uji fotostabilitas dilakukan dengan penyinaran produk imobilisasi dengan sinar UV selama 10 jam secara kontinu. Hasil memperlihatkan bahwa bentonit-bixin memiliki stabilitas lebih baik dibandingkan bixin yang ditunjukan melalui nilai konstanta laju penurunan konsentrasi. Konstanta degradasi bentonit-bixin lebih kecil yaitu 0,026 jam^{-1} dibandingkan dengan bixin yaitu sebesar 0,040 jam^{-1}. Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa imobilisasi pigmen bixin pada bentonit teraktivasi asam klorida mampu meningkatkan fotostabilitas pigmen bixin.

Kata kunci : bentonit teraktivasi, bixin, fotostabilitas, imobilisasi

PENDAHULUAN

Tanaman kesumba (*Bixa orellana l*.) atau lebih dikenal dengan nama Annato merupakan salah satu tanaman yang tumbuh di daerah tropis seperti Indonesia. Tanaman ini memiliki tinggi sekitar 2-6 m (Burkill, 1966). Kandungan bixin dalam ekstrak kesumba mencapai 97% dari total pigmen. Bixin merupakan salah satu senyawa golongan apokarotenoid yang bersifat nonpolar. Kestabilan pigmen ini sangat dipengaruhi oleh cahaya, suhu, dan pH (Smith, 2006). Berikut struktur bixin yang dilaporkan JEFCA (2006) memiliki serapan maksimum pada panjang gelombang 425, 457, dan 487 nm.



Gambar 1. Struktur bixin

Sasri (2012) telah melakukan imobilisasi pigmen bixin pada suatu material padat kaolinit alam teraktivasi asam klorida untuk meningkatkan stabilitas pigmen bixin. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa terikatnya bixin pada material padat kaolinit dapat meningkatkan fotostabilitas bixin terhadap cahaya.

Selain kaolinit, material lempung yang dapat digunakan adalah bentonit. Bentonit termasuk mineral *clay* golongan smektit dioktahedral yang mengandung sekitar 80% monmorilonit dan sisanya antara lain kaolinit, illit, feldspar, gipsum, abu vulkanik, kalsium karbonat, pasir kuarsa, dan mineral lainnya (Günister *et al*., 2004).

Bentonit mempunyai struktur berlapis dengan kemampuan mengembang *(swelling*) dan memiliki kation-kation yang dapat ditukarkan. Bentonit alam pada umumnya mengikat logam mineral pada kisi antarlapis. Oleh karena itu, perlakuan lanjutan diperlukan untuk menukarkan logam mineral tersebut dengan kation yang

lebih kecil. Salah satu perlakuan adalah aktivasi menggunakan larutan asam seperti HCl. Aktivasi bentonit menggunakan asam akan menghasilkan bentonit dengan situs aktif lebih besar dan keasaman permukan yang lebih besar (Katty *and* Katty, 2001; Komadel, 2003). Aktivasi dapat memperluas jarak antarlapis sehingga dapat digunakan untuk memerangkap bixin.

Penelitian ini bertujuan untuk menguji fotostabilitas produk imobilisasi ekstrak pigmen bixin pada bentonit yang diawali dengan aktivasi bentonit dengan larutan HCl. Aktivasi pada bentonit bertujuan untuk meningkatkan serta memperbesar daerah antar lapis bentonit sehingga diharapkan mampu memerangkap molekul bixin lebih banyak. Variasi massa bentonit teraktivasi HCl dilakukan untuk mengetahui massa optimum yang diperlukan dalam proses imobilisasi. Karakteristik produk imobilisasi ekstrak pigmen bixin pada bentonit teraktivasi HCl dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer IR. Fotostabilitas produk imobilisasi dilihat dengan menentukan konstanta laju degradasinya.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi meliputi peralatan gelas yang biasa digunakan di laboratorium kimia, neraca analitik, *magnetic strirer*, ayakan 140 *mesh*, oven, *rotary* evaporator, *shaker*, spektrofotometer UV-Vis (Labomed,INC), spektrofotometer inframerah (HazMatID v2.59 SN 3790), *X-Ray Difraction* (PANalytical) dan *X-Ray Fluorescence* (Thermo Scientific ARL Perform'x XRF).

Sampel yang digunakan berupa biji buah kesumba yang diambil dari kecamatan Parindu Kabupaten Sanggau serta bentonit. Bahan-bahan yang digunakan adalah akuades (H_2O), asam klorida (HCl), aseton (CH_3COCH_3), *n*-heksana, kalsium karbonat ($CaCO_3$), natrium klorida (NaCl), natrium sulfat anhidrat (Na_2SO_4), dan gas N_2.

Preparasi Bentonit (Wahyuni, 2005)

Bentonit dipanaskan pada suhu 80^{o}C selama 3 jam sampai kering, kemudian dihaluskan dan diayak menggunakan ayakan 140 *mesh*. Selanjutnya bentonit dicuci dengan akuades sebanyak 3 kali, kemudian dilakukan penyaringan. Bentonit basah selanjutnya dikeringkan pada suhu 80-90^{o}C selama 24 jam, kemudian diayak. Hasil akhirnya dianalisis menggunakan XRD dan XRF.

Aktivasi Bentonit dengan HCl (Bath, dkk, 2012)

Sebanyak 50 gr bentonit hasil preparasi dimasukkan ke dalam labu 500 ml dan ditambah 200 mL HCl 8 M. Campuran reaksi direfluks disertai dengan pengadukan selama 24 jam pada suhu 70-80^{o}C. Setelah didinginkan, campuran disaring dan dicuci dengan akuades hingga netral

Preparasi dan Ekstraksi Pigmen Bixin dari Biji Kesumba (Britton *et al*., 1995; JECFA, 2006)

Sebanyak 100 g sampel biji kesumba dilarutkan dalam aseton. Selanjutnya ditambahkan 10 g kalsium karbonat ($CaCO_3$). Setelah itu diaduk dengan pengaduk magnetik dan difiltrasi. Residu yang diperoleh, kemudian diekstraksi kembali menggunakan aseton. Bixin diperoleh dengan cara partisi ekstrak kasar menggunakan *n*-heksana. Ditambahkan larutan garam jenuh. Lapisan atas diambil dan ditambah Na_2SO_4 anhidrat untuk mengikat air, disaring kemudian diuapkan. Ekstrak pekat bixin yang diperoleh, masing-masing disimpan kedalam botol sampel dan dikeringkan menggunakan gas N_2. Selain itu juga diamati spektra absorpsinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Imobilisasi Pigmen Bixin pada Bentonit teraktivasi HCl (Sasri, 2012)

Dibuat sebanyak 50 mL larutan bixin dalam aseton dengan nilai absorbansi sama dengan 1. Kemudian ditambahkan sedikit demi sedikit bentonit teraktivasi dan diaduk selama 24 jam. Variasi massa bentonit yang diimobilisasi adalah 0 g, 1 g, 2 g, 3 g, dan 4 g. Setelah itu dikeringkan dengan gas N_2. Imobilisasi pigmen dilakukan di ruangan gelap dengan pencahayaan merah. Produk imobilisasi dikarakterisasi dengan spektrofotometer IR.

Uji Fotostabilitas Bentonit-Bixin (Sasri, 2012)

Dibuat 50 mL suspensi bentonit-bixin dalam pelarut aseton. Sumber sinar berasal

dari radiasi kontinu lampu UV. Perlakuan radiasi dilakukan pada suhu ruang dan suspensi dihomogenisasi dengan menggunakan pengaduk magnetik. Penguapan larutan dihindari dengan cara melapisi bagian penutup labu ukur dengan menggunakan parafilm. Pengamatan dilakukan setiap 2 jam selama 10 jam dengan mengukur absorbansi maksimum masing-masing spektrum menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 350-700 nm. Perubahan spektra absorpsinya sebelum dan setelah radiasi diamati dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui laju degradasi pigmen.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi dan Aktivasi Bentonit dengan HCl

Preparasi bentonit dilakukan guna menghasilkan material yang relatif murni. Bentonit alam umumnya bercampur dengan material lain seperti kuarsa dan debu. Pencucian bertujuan untuk melarutkan komponen organik dan anorganik serta dilakukan sentrifugasi untuk memisahkan bentonit dan kuarsa berdasarkan berat jenis. Bentonit preparasi dianalisis menggunakan XRF untuk mengetahui komposisi kimianya. Berikut hasil analisis bentonit menggunakan XRF.

Tabel 1. Persentase beberapa kandungan mineral bentonit preparasi

Senyawa	Jumlah(%)	Senyawa	Jumlah(%)
Al_2O_3	13,84	CaO	1,39
SiO_2	56,48	MgO	2,21
TiO2	0,366	Na_2O	1,77

Hasil XRF menunjukan komponen utama penyusun bentonit berupa Al_2O_3 dan SiO_2. Selain itu, jenis bentonit yang digunakan juga dapat dilihat dari persentase Na_2O dan CaO. Terlihat bahwa persentase Na_2O lebih besar daripada persentase CaO yang dapat menginformasikan bentonit tersebut merupakan jenis Na-bentonit (Sukatendel dan Supeno, 2002). Bentonit selanjutnya diaktivasi menggunakan larutan asam klorida.

Proses aktivasi dapat dikatakan berhasil jika persentase Na_2O dan CaO menurun diikuti pelebaran jarak antar lapis bentonit. Oleh karena itu dilakukan analisis XRF untuk bentonit yang telah diaktivasi.

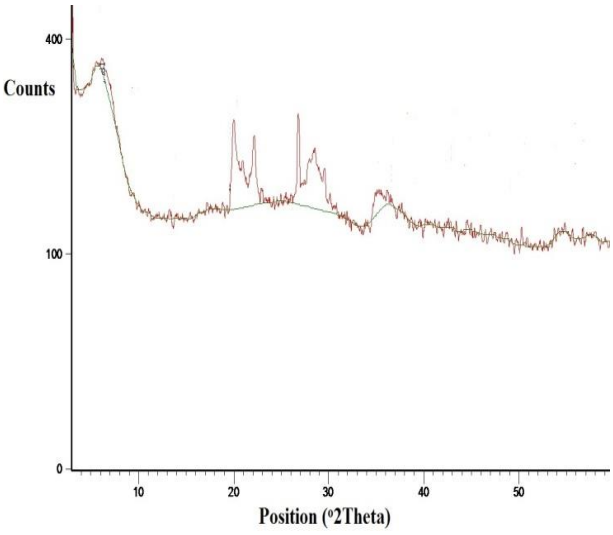
Tabel 2. Persentase beberapa kandungan mineral bentonit teraktivasi HCl

Senyawa	Jumlah(%)	Senyawa	Jumlah(%)
Al_2O_3	6,77	CaO	0,172
SiO_2	58,84	MgO	1,16
TiO2	0,438	Na_2O	0,306

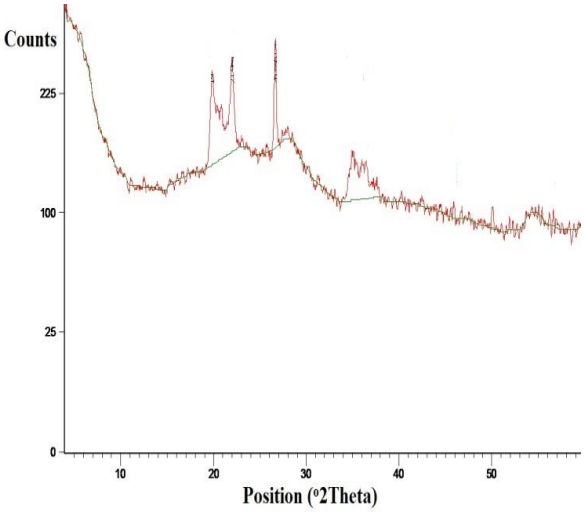
Penurunan persentase Na_2O dan CaO terjadi pada produk aktivasi sehingga dapat dikatakan proses aktivasi mampu menukarkan kation mineral berukuran besar dan memungkinkan terjadinya peningkatan ruang antar lapis bentonit.

Selain dilakukan analisis menggunakan XRF juga dilakukan analisis menggunakan XRD. Menurut Fatimah (2006), bentonit memiliki sudut difraksi $2\theta = 19{,}915^o$ dengan nilai basal spacing 0,454 Á. Dari data hasil analisis XRD, terjadi sedikit pelebaran *basal spacing* pada bentonit sesudah aktivasi. Pelebaran *basal spacing* terjadi sekitar 0,04 Á bila dilihat pada nilai basal spacing 4,44 Á ($2\theta=19{,}95^o$) untuk bentonit preparasi dan 4,48 Á ($2\theta=19{,}80^o$) untuk bentonit teraktivasi. Peningkatan *basal spacing* ini diharapkan dapat memerangkap molekul bixin pada ruang antar lapis bentonit.

Berikut difraktogram untuk bentonit sebelum dan sesudah aktivasi.



Gambar 2. Difraktogram Bentonit Preparasi



Gambar 3. Difraktogram Bentonit Teraktivasi

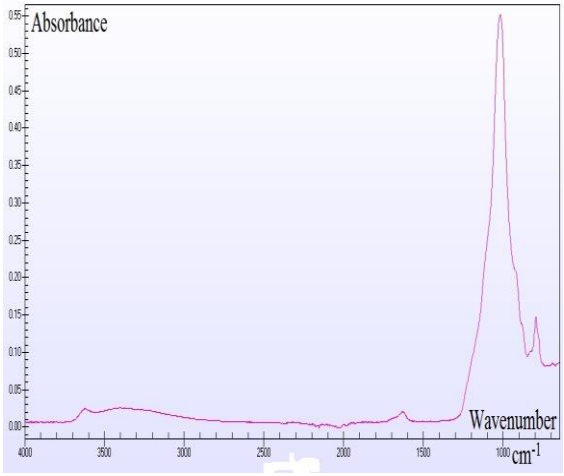
Preparasi dan Ekstraksi Pigmen Bixin dari Biji Kesumba

Ekstraksi pigmen dilakukan guna mendapatkan bixin dari bagian selaput biji tanaman kesumba. Hasil ekstraksi pigmen yang diperoleh kemudian dilakukan analisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Pengukuran dilakukan pada rentang panjang gelombang 400-700 nm.

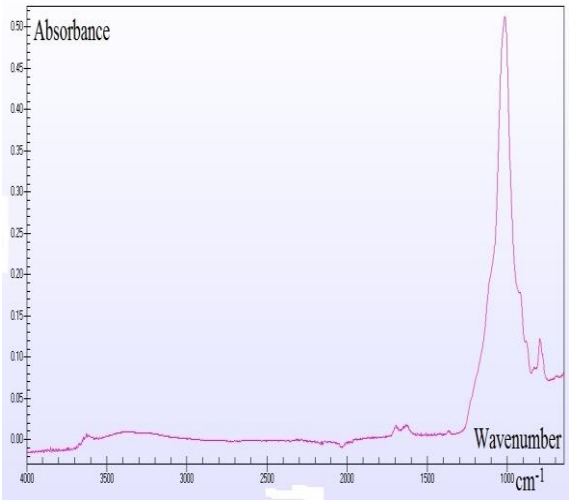
Hasil pengukuran menunjukkan terdapat 3 puncak maksimum yang terukur yaitu pada 425, 457, dan 487 nm. Hal ini bersesuaian dengan yang dilaporkan JECFA (2006) bahwa karakteristik bixin dalam pelarut aseton menunjukkan serapan serupa pada 3 puncak maksimum. Berdasarkan analisis tersebut, dapat dipastikan bahwa ekstrak yang diperoleh adalah bixin. Adapun ekstrak bixin yang diperoleh dari penelitian ini adalah sebesar 0,35 gr dengan rendemen ektrak sebesar 0,21%.

Imobilisasi Pigmen Bixin pada Bentonit teraktivasi HCl

Imobilisasi dilakukan untuk menyisipkan pigmen bixin ke dalam ruang antar lapis dari bentonit teraktivasi. Proses ini dilakukan dengan menambahkan bentonit teraktivasi sedikit demi sedikit ke dalam larutan ekstrak bixin dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik. Interaksi yang terjadi antara bixin dan bentonit teraktivasi melalui ikatan hidrogen bila dilihat dari struktur kimianya. Ikatan hidrogen dapat dibentuk dari gugus hidroksil pada bixin dengan gugus silikat pada bentonit. Kemungkinan interaksi juga dapat terjadi antara gugus karbonil pada bixin dengan gugus hidroksil pada bentonit. Berikut spektrum yang ditunjukan dari bentonit teraktivasi dan produk imobilisasi bentonit teraktivasi HCl-bixin.



Gambar 4. Spektrum IR bentonit teraktivasi HCl



Gambar 5. Spektrum IR bentonit teraktivasi HCl-bixin

Kedua gambar di atas memperlihatkan adanya sedikit perbedaan untuk masing-masing spektrum. Spektrum bentonit memiliki serapan karakteristik pada kisaran bilangan gelombang 1000 cm^{-1} yang menunjukan vibrasi streching gugus Si-O-Si. Serapan pada bilangan gelombang 800 cm^{-1} menunjukan deformasi dari Al-Al-OH. Vibrasi streching OH terlihat pada serapan di bilangan gelombang 3400 cm^{-1} dan 3600 cm^{-1} serta deformasi H-O-H dari air pada bilangan gelombang 1600 cm^{-1}. Hal ini serupa dengan yang dilakukan oleh *Madejova dan Komadel (2001) serta Marel and Beutelspacher (1976).*

Interpretasi produk imobilisasi dimana masuknya bixin kedalam ruang antar lapis bentonit teraktivasi HCl terlihat kurang

signifikan pada perbandingan Gambar 4 dan 5. Ikatan hidrogen yang terbentuk dapat memperlebar puncak dan menyebabkan pergeseran daerah serapan ke arah bilangan gelombang yang lebih pendek (Sastrohamidjojo, 2007; Khopkar, 2003). Namun bila dilihat dari interaksi pembentukan ikatan hidrogen pada daerah serapan 3400-3600 cm^{-1} dari kedua gambar spektrum IR tersebut hampir tidak terlihat. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh jumlah bixin yang berinteraksi dengan bentonit terkativasi HCl sangat kecil. Interaksi dari produk imobilisasi dapat terlihat pada Gambar 5 dengan munculnya puncak serapan baru pada bilangan gelombang 1700 cm^{-1} yang kemungkinan merupakan serapan dari gugus karbonil (C=O) dari asam karboksilat pada struktur bixin.

Uji Fotostabilitas Bentonit-Bixin

Produk dari proses imobilisasi diuji fotostabilitasnya dengan cara penyinaran menggunakan lampu UV C 15 Watt selama 10 jam secara kontinu. Kemampuan absorbsi dan fotostabilitas pigmen setelah diradiasi dengan sinar UV C dapat ditunjukan dengan nilai absorbansi pada hasil analisis spektrofotometri UV Vis. Perubahan absorbansi sebelum dan sesudah radiasi selama 10 jam secara kontinu pada beberapa variasi massa bentonit disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Absorbansi bentonit-bixin pada beberapa variasi massa bentonit

BT	Absorbansi pada waktu (jam)					
(gr)	0	2	4	6	8	10
0	0,937	0,927	0,891	0,834	0,732	0,618
1	0,377	0,314	0,313	0,309	0,267	0,239
2	0,397	0,35	0,315	0,308	0,303	0,299
3	0,414	0,387	0,334	0,31	0,285	0,223
4	0,502	0,408	0,38	0,376	0,272	0,242

Ket: BT = Bentonit

Berdasarkan Tabel 3, dapat dilihat bahwa terdapat perbedaan nilai absorbansi pada masing-masing variasi bentonit. Variasi 0 gram terlihat memiliki absorbansi lebih besar dari variasi lainnya. Pada variasi selain 0 gram, tidak semua bixin dapat tersisipkan pada ruang antar lapis bentonit. Hal ini dikarenakan bentonit memiliki kapasitas tertentu dalam memerangkap bixin. Namun dapat dilihat pengukuran absorbansi pada waktu 0 jam dari variasi 1 hingga 4 gram terjadi peningkatan absorbansi yang menandakan bahwa semakin banyak bentonit yang ditambahkan maka semakin banyak pula bixin yang tersisipkan. Tabel 3 juga memperlihatkan fotostabilitas dari nilai absorbansi pada variasi 1 hingga 4 gram. penurunan absoransi terjadi karena bixin mengalami degradasi. Namun stabilitas lebih di tunjukan oleh variasi 2 gram pada waktu pengukuran 8-10 jam. Terlihat bahwa absorbansi pada keadaan tersebut memiliki nilai lebih besar dari variasi 1, 3, dan 4 gram.

Konstanta laju degradasi bixin dan bentonit-bixin yang diradiasi selama 10 jam secara kontinu juga dikaji. Konstanta laju degradasi ditentukan dengan memplotkan nilai ln $[A]/[A_0]$ terhadap waktu radiasi dalam jam. Konstanta dilihat pada nilai gradien (m) menggunakan regresi linier.

Konstanta laju degradasi bentonit-bixin yang diperoleh sebesar 0,026 jam^{-1} pada variasi 2 gram dengan koefisien korelasi sebesar 0,82. Konstanta tersebut terhitung pada orde reaksi satu. Variasi 2 gram menunjukan data stabiitas yang lebih tinggi dibanding variasi lainnya. Sasri (2012) melaporkan bahwa bixin memiliki konstanta degradasi sebesar 0,273 jam^{-1} pada orde reaksi satu. Hasil ini memberikan informasi bahwa bentonit-bixin memiliki konstanta penurunan konsentrasi lebih kecil dibandingkan dengan bixin walaupun dalam keadaan yang sedikit berbeda. Pada penelitian ini juga dilakukan pengujian fotostabilitas bixin tanpa pengemban dan diperoleh konstanta laju degradasi sebesar 0,04 jam^{-1} pada orde reaksi satu. Hal ini juga menunjukan bahwa bentonit-bixin masih memiliki fotostabilitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan bixin yang sama-sama diradiasi selama 10 jam walaupun perbedaannya kurang signifikan yaitu hanya sekitar 35 %.

SIMPULAN

Imobilisasi pigmen bixin ke dalam ruang antar lapis bentonit dikatakan sangat kecil berdasarkan spektra IR dilihat dari kecilnya pelebaran pita serapan OH yang menandakan interaksi ikatan hidrogen yang

dibentuk dalam jumlah kecil. Keberhasilan imobilisasi ditandai dengan munculnya puncak pada bilangan gelombang 1700 cm^{-1} untuk serapan gugus C=O dari karboksilat. Konstanta laju degradasi bentonit-bixin akibat radiasi sinar UV C selama 10 jam secara kontinu sebesar 0,026 jam^{-1} pada orde reaksi satu. Serta nilai konstanta laju degradasi bixin yang diimobilisasi dengan bentonit teraktivasi HCl yang diradiasi selama 10 jam secara kontinu pada umumnya lebih kecil dibandingkan dengan bixin yang tidak diimobilisasi.

DAFTAR PUSTAKA

Bath, Daniel S, Jenal M. Siregar, M. Turmuzi Lubis, 2012, Penggunaan Tanah Bentonit Sebagai Adsorben Logam Cu, *Jurnal Teknik Kimia USU*, Sumatra Utara

Britton, G. S., Liaaen-Jensen and H. Pfander, 1995, *Carotenoid*. Birkäuser Verlag, Basel

Burkill, 1966, *Anatto: lipstick tree*, Prosea 3: 50

Fatimah, I., 2006, Pengaruh Konsentrasi Agen Pemilar Terhadap Karakter Fisikokimiawi Dan Fotoaktivitas ZrO_2-Montmorillonit pada Degradasi Fotokatalitik Limbah Cair Industri Tekstil*, Logika*, 3(2): 42-50

Gunister, E., Isci S., Alemdar A., Gungor N., 2004, Effect of sodium dodecyl sulfateon flow and electrokinetic properties of Na-activated bentonit dispersions, *Bulletin of Material Science.* 27:317-322.

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 2006, *Annatto Extracts (Solvent– Extracted Bixin)*, World Health Organization, Rome.

Katti, K dan Katti D., 2001*, Effect of Clay-Water Interactions on Swelling in Montmorillonite Clay*, Departemen of Civil Engineering and Construction North Dakota State University, Fargo.

Khopkar, S.M., 2003, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, UI Press, Jakarta.

Komadel, 2003, *Chemically Modified Smectites*, Slovac academy of Sciences, Slovakia.

Madejova, J., and Komadel, P., 2001, Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods, *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 410–432.

Marel, H.W.V.D., and Beutelspacher, H., 1976, *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*, Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam.

Sasri, R., 2012, *Imobilisasi dan Karakterisasi Fotostabilitas Pigmen Bixin pada Kaolinit Teraktivasi Asam Klorida (HCl)*. Universitas Tanjungpura. Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam. Skripsi

Sastrohamdjojo, H., 2007, *Spektroskopi*, Ed ke-3, Liberty, Yogyakarta.

Smith, J., 2006, Annatto Extracts : Chemical and Technical Assessment, 1:21.

Sukatendel, P. dan Supeno, M., 2002, *Studi Bentonit Terpilar Jenis Wyoming dan non-Wyoming Sumatera Utara*, Laporan Penelitian, Medan.

Wahyuni N., 2005, *Modifikasi Lempung Alam dengan Pemilar Besi Oksida dan Surfaktan Benzalkonium Klorida serta Aplikasinya sebagai Adsorben Pengotor minyak Daun Cengkeh*, Universitas Gajah Mada. Tesis.