

KAJIAN TERMODINAMIKA SENYAWA KOMPLEKS Co(II)- *Methyl Orange* DENGAN METODE *KISSINGER* DAN *COATS-REDFERN*

(Skripsi)

Oleh

**Dewa Ayu Putu Agustiani
1917011065**



**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2023**

ABSTRAK

KAJIAN TERMODINAMIKA SENYAWA KOMPLEKS Co(II)- *Methyl Orange* DENGAN METODE *KISSINGER* DAN *COATS-REDFERN*

Oleh

Dewa Ayu Putu Agustiani

Telah dilakukan sintesis senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* untuk dilakukan peninjauan termodinamika. Karakterisasi senyawa kompleks hasil sintesis dilakukan dengan identifikasi dekomposisi senyawa dengan DTA-TGA, dan penentuan struktur senyawa kompleks dengan XRD. Sintesis senyawa kompleks dilakukan dengan cara kondensasi refluks menggunakan pelarut etanol, menghasilkan padatan berwarna orange kecoklatan dengan rendemen sebesar 71,3%. Padatan yang diperoleh kemudian di karakterisasi menggunakan DTA-TGA dan XRD. Berdasarkan hasil karakterisasi menunjukkan terbentuknya senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange*. Hasil yang didapatkan pada pengujian menggunakan alat DTA-TGA senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* mengalami tiga kali dekomposisi. Teori termodinamika Coats-Redfern dan Kissinger menandakan reaksi berlangsung secara *chemisorption*. Karakterisasi pada XRD menunjukkan bahwa padatan yang dihasilkan dari sintesis senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* berbentuk amorf.

Kata kunci: Coats-Redfern, Kissinger, Kobalt (II), *methyl orange*, senyawa kompleks

ABSTRACT

THERMODYNAMICS STUDY OF Co(II)-*Methyl Orange* COMPLEX WITH KISSINGER AND COATS-REDFERN METHODS

By

Dewa Ayu Putu Agustiani

Synthesis of the complex compound Co(II)- methyl orange has been carried out for thermodynamic review. The characterization of the synthesized complex compounds was carried out by determining the yield of the synthesized compounds, identifying the decomposition of the compounds with DTA-TGA, and determining the structures of the complex compounds with XRD. The synthesis of complex compounds was carried out by means of reflux condensation using ethanol solvent, resulting in a brownish orange solid with a yield of 71.3%. The obtained solids were then characterized using DTA-TGA and XRD. Based on the results of the characterization showed the formation of a complex compound Co(II)- methyl orange. The results obtained in the test using the DTA-TGA tool, the Co(II)-methyl orange complex compound underwent three decomposition. Coats-Redfern and Kissinger's thermodynamic theory indicates that the reaction proceeds by chemisorption. Characterization on XRD showed that the solid produced from the synthesis of the Co(II)- methyl orange complex was amorphous.

Keywords: Coats-Redfern, Cobalt(II), Complex Compound, Kissinger, *methyl orange*.

KAJIAN TERMODINAMIKA SENYAWA KOMPLEKS Co(II)- *Methyl Orange* DENGAN METODE *KISSINGER* DAN *COATS-REDFERN*

Oleh

Dewa Ayu Putu Agustiani

Skripsi

**Sebagai Salah Satu Syarat Untuk Mencapai Gelar
SARJANA SAINS**

Pada

**Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam**



**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2023**

Judul Skripsi : **KAJIAN TERMODINAMIKA SENYAWA
KOMPLEKS Co(II)- Methyl Orange
DENGAN METODE KISSINGER DAN
COATS-REDFERN**

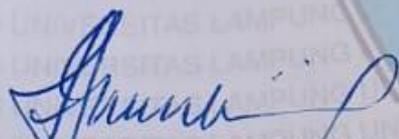
Nama Mahasiswa : **Dewa Ayu Putu Agustiani**

Nomor Pokok Mahasiswa : 1917011065

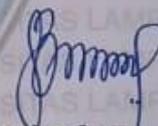
Program Studi : Kimia

Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



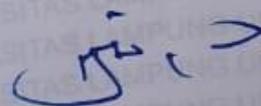


Dr. Zipora Sembiring, M.S.
NIP. 195901061986032001



Prof. Dr. Kamisah D. Pandiangan, M.Si.
NIP. 197212051997032001

2. Ketua Jurusan Kimia
FMIPA Universitas Lampung

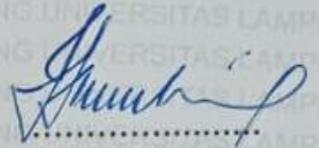


Mulyono, Ph. D.
NIP. 197406112000031002

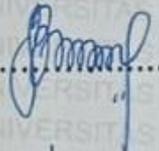
MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

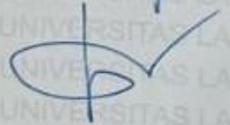
Ketua : Dr. Zipora Sembiring, M.Si



Sekretaris : Prof. Dr. Kamisah D. Pandiangan, M.Si.



**Penguji
Bukan Pembimbing: Dr. Sonny Widiarto, M.Sc.**



2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



Dr. Eng. Heri Satria, S.Si., M.Si.
NIP 197110012005011002

Tanggal Lulus Ujian Skripsi : 13 Juni 2023

**SURAT PERNYATAAN
KEASLIAN SKRIPSI**

Yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Dewa Ayu Putu Agustiani
NPM : 1917011065
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Perguruan Tinggi : Universitas Lampung

Menyatakan dengan sebenar-benarnya dan sesungguhnya, bahwa skripsi saya berjudul "**Tinjauan Termodinamika Senyawa Kompleks Co(II)-Methyl Orange dengan Metode Coats-Redfern dan Kissinger**" adalah benar karya saya sendiri, baik gagasan, hasil, dan analisisnya. Selanjutnya saya juga tidak keberatan jika sebagian atau seluruh data di dalam skripsi tersebut digunakan oleh dosen atau program studi untuk kepentingan publikasi, sepanjang nama saya disebutkan dan terdapat kesepakatan sebelum dilakukan publikasi.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sadar dan sebenar-benarnya untuk digunakan sebagai mestinya.

Bandar Lampung, 13 Juni 2023
Menyatakan,



Dewa Ayu Putu Agustiani
NPM. 1917011065

RIWAYAT HIDUP

Penulis bernama lengkap Dewa Ayu Putu Agustiani, lahir di Astra Ksetra, Menggala pada tanggal 04 Agustus 2000. Penulis merupakan anak pertama dari dua bersaudara yang merupakan putri dari pasangan Bapak Dewa Nyoman Merta dan Ibu Siluh Gede Nurhayati. Penulis mulai menempuh pendidikan di TK 02 YAPINDO (2005-2007), kemudian melanjutkan pendidikan di SDS 02 YAPINDO (2007-2013). Pendidikan Sekolah Menengah Pertama di SMPS 01 Gula Putih Mataram (2013-2016) dan Sekolah Menengah Atas di SMAS Sugar Group (2016-2019).

Pada tahun 2019, penulis diterima sebagai mahasiswa Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung (FMIPA Unila) melalui jalur Seleksi Bersama Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SBMPTN). Selama menjadi mahasiswa, penulis pernah mengikuti kegiatan organisasi sebagai Anggota Bidang Litbang di UKM Hindu UNILA periode 2019 - 2020. Penulis pernah menjadi pengajar pada program tular ilmu saat masa pandemi pada 2020.

Perjalanan dalam mengerjakan tugas akhir penulis pernah menjadi asisten praktikum kimia anorganik 2 pada tahun 2022 dan praktikum kimia anorganik 1 pada tahun 2023. Pada awal tahun 2021, penulis melaksanakan Kuliah Kerja Nyata (KKN) di Desa Sukamaju selama 40 hari. Pada Agustus 2022, penulis telah menyelesaikan Praktik Kerja Lapangan (PKL) yang berjudul “Analisis Kualitas Dan Baku Mutu Air Sungai Way Bunut Dengan Metode Ip Dan Storet”, setelah itu penulis mulai mengerjakan tugas akhir dengan judul “**Tinjauan Termodinamika Senyawa Kompleks Co(II)-Methyl Orange dengan Metode Kissinger dan Coats-Redfern**”

PERSEMBAHAN

Puji Syukur kepada Tuhan Yang Maha Esa atas limpahan rahmat dan kasih karuniaNya yang selalu menyertai dalam setiap proses perkuliahan, sehingga terciptalah sebuah karya ini yang kupersembahkan sebagai wujud bakti, hormat, kasih sayang, dan tanggung jawabku kepada:

Orang tuaku terkasih dan tercinta
Bapak Dewa Nyoman Merta dan Ibu Siluh Gede Nurhayati
yang selalu memberikan kasih sayang, mendukung, mendoakan, dan menemani setiap proses yang dijalani untuk mencapai kesuksesan.

Adikku tersayang
Dewa Komang Rajendriya Pawana
Yang selalu membantu, mendoakan, dan memberikan semangat

Rasa hormat kepada pembimbing penelitianku :

Ibu Dr. Zipora Sembiring, M.Si.
Ibu Prof. Dr. Kamisah D. Pandiangan

Terimakasih atas bimbingan, ilmu, nasihat, dan kesabaran dalam membimbing selama ini.

Bapak Ibu Dosen Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung yang telah membimbing, mendidik, dan memberikan pengalaman kepadaku selama menempuh pendidikan di kampus.

Sahabat terkasih yang selalu membantu, mendukung, meluangkan waktunya dan banyak hal lainnya.

Serta
Almamaterku tercinta
Universitas Lampung

MOTTO

"Duka muncul dari kebodohan, kebodohan muncul dari ego, dan ego itu bersumber dari kebodohan. Maka kebodohan itulah penyebab dari kesengsaraan."

(Sarasamuscaya 400)

"Only i can change my life. No one can do it for me."

(Carol Burnett)

SANWACANA

Puji dan syukur kepada Tuhan Yang Maha Esa atas karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul “**Tinjauan Termodinamika Senyawa Kompleks Co(II)-Methyl Orange dengan Metode Kissinger dan Coats-Redfern**” sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada program studi Kimia FMIPA Universitas Lampung.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini tidak mungkin terselesaikan tanpa adanya doa, bimbingan, nasihat serta bantuan dari berbagai pihak dan juga Tuhan Yang Maha Esa. Oleh karena itu, pada kesempatan ini sebagai wujud rasa hormat, penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada:

1. Bapak Mulyono, Ph.D. selaku ketua jurusan kimia FMIPA Universitas Lampung;
2. Dr. Eng. Heri Satria, M.Si., selaku Dekan FMIPA Universitas Lampung;
3. Ibu Dr. Zipora Sembiring, M.Si. selaku pembimbing atas seluruh dedikasinya dalam memberikan bimbingan, saran dan kritik, nasihat dan semangat sehingga skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik;
4. Ibu Prof. Dr. Kamisah D. Pandiangan, M.Si. selaku pembimbing kedua atas seluruh dedikasinya dalam memberikan bimbingan, saran dan kritik, nasihat dan semangat sehingga skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik;
5. Bapak Dr. Sonny Widiarto, M.Sc. selaku pembahas atas seluruh dedikasinya dalam memberikan bimbingan, saran dan kritik, nasihat dan semangat sehingga skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik;

6. Bapak dan Ibu Dosen, laboran, staff, dan karyawan Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung yang telah memberikan banyak ilmu dan pengalaman kepada penulis selama kuliah. Semoga Tuhan Yang Maha Esa membalas kebaikan Bapak dan Ibu;
7. Bapak Dewa Nyoman Merta, Ibu Siluh Gede Nurhayati, dan adikku Dewa Komang Rajendriya Pawana yang selalu memberikan dukungan, semangat, dan juga doa, cinta dan kasihnya;
8. Sahabat terkasihku yang selalu mebantu, memberi nasihat, meluangkan waktunya, mendukung, dan banyak kebaikan lainnya yang dilakukan;
9. Salsabilah Rahma dan Ni Made Udghita Sari yang telah memberikan warna dan mendukung serta selalu baik dan penuh sayang;
10. Clara dan Risma yang mau mendengarkan keluh kesah, mendukung, dan memberikan semangat;
11. Novani, Mauren, Afrilia, Cici, Barep, Isro dan Apip atas segala kebaikannya, support, waktu, hal positif dan masih banyak lainnya dari awal semester hingga sekarang dan sampai nanti;
12. Belia, Cova Selly, dan Afrilia yang telah menemani, membantu, memberikan dukungan, dan bekerja sama hingga penelitian dan skripsi ini dapat terselesaikan;
13. Teman-teman kimia 19 terimakasih atas waktu, kesempatan, dan pengalamannya.
14. Semua pihak yang tidak disebutkan satu-persatu

Penulis menyadari bahwa penulisan skripsi ini jauh dari kata sempurna, besar harapan penulis semoga skripsi ini dapat berguna bagi kita semua serta dapat memberikan saran yang membangun bagi penulis untuk lebih baik kedepannya.

Bandar Lampung, 13 Juni 2023

Penulis

Dewa Ayu Putu Agustiani

NPM 1917011065

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR ISI	Error! Bookmark not defined.
DAFTAR GAMBAR	vi
DAFTAR TABEL	vii
I. PENDAHULUAN	8
1.1 Latar Belakang.....	8
1.2 Tujuan Penelitian.....	3
1.3 Manfaat Penelitian.....	3
II. TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Senyawa Kompleks	4
2.2 Sintesis Senyawa Kompleks.....	4
2.3 Metode Refluks	5
2.4 Senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	5
2.4.1 Karakterisasi UV-Vis Senyawa kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	6
2.4.2 Karakterisasi FTIR Senyawa kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	7
2.5 Karakterisasi Senyawa Hasil Sintesis.....	9
2.5.1 DTA-TGA.....	9
2.5.2 <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i>	11
2.5 Pemodelan Metode Kinetika DTA-TGA.....	13
2.5.1 Metode Kissinger	14
2.5.2 Metode Coats-Redfern	15
III. METODE PENELITIAN	16

3.1	Waktu dan Tempat Penelitian	16
3.2	Alat dan Bahan	16
3.2.1	Alat Penelitian.....	16
3.2.2	Bahan Penelitian	16
3.3	Metode Penelitian.....	17
3.3.1	Sintesis Senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	17
3.2.2	Karakterisasi Senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	18
3.3.3	Pengolahan Data	18
3.3.4	Skema Alur Penelitian	19
IV.	HASIL DAN PEMBAHASAN	21
4.1	Sintesis Senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	21
4.2	Karakterisasi Senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	22
4.2.1	Karakterisasi Senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i> dengan DTA-TGA.....	22
4.2.2	Tinjauan Termografimetrik dan Kinetik Menggunakan DTA-TGA	25
4.2.3	Perbandingan Metode Coats-Redfern dan Kissinger.....	30
4.2.4	Karakterisasi Senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i> dengan X- <i>Ray Diffraction</i> (XRD)	31
V.	KESIMPULAN DAN SARAN.....	33
5.1	Kesimpulan.....	33
5.2	Saran	34
	DAFTAR PUSTAKA	35
	LAMPIRAN.....	38
	Lampiran 1. Perhitungan Stokiometri	39
	Lampiran 2. Sintesis Senyawa Kompleks Co(II)- <i>Methyl Orange</i>	41
	Lampiran 3. Referensi Spektrum Spektrofotometer UV- <i>Vis</i>	43
	Lampiran 4. Referensi Spektrum Spektrofotometer FTIR	44
	Lampiran 5. Perhitungan Persentase Teori Dekomposisi Senyawa Kompleks. 45	
	Lampiran 6. Perhitungan Teori Kinetika Coats-Redfern	46
	Lampiran 7. Perhitungan Teori Kinetika Kissinger	49

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Spektrum UV-Vis hasil sintesis senyawa kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	7
2. Spektrum FTIR senyawa kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	8
3. Kurva DTA-TGA CoFe ₂ O ₄	11
4. Pola Difraksi XRD dari Kobalt	13
5. Skema alur kerja sintesis senyawa kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	20
6. Senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	22
7. Kurva Termografik DTA-TGA Senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	23
8. Struktur Senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	25
9. Plot metode Coats-Redfern untuk dekomposisi Co(II)- <i>methyl orange</i> pada suhu 0 - 100 °C.....	26
10. Plot metode Coats-Redfern untuk dekomposisi Co(II)- <i>methyl orange</i> pada suhu 200 - 300 °C	26
11. Plot metode Coats-Redfern untuk dekomposisi Co(II)- <i>methyl orange</i> pada suhu 500 - 600 °C	27
12. Plot metode Kissinger untuk dekomposisi Co(II)- <i>methyl orange</i> pada suhu 0 - 100 °C	29
13. Plot metode kissinger untuk dekomposisi Co(II)- <i>methyl orange</i> pada suhu 300 - 400 °C	29
14. Hasil Pengukuran XRD Senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	31
15. Grafik data sekunder sintesis senyawa kompleks Fe(II) dan ligan	40

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Hasil pengukuran panjang gelombang maksimum senyawa kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	6
2. Hasil pengukuran bilangan gelombang dari spektrum FTIR senyawa kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	8
3. Tipe Sistem Kristal.....	12
4. Ekspresi Aljabar $g(a)$ untuk Mekanisme Dekomposisi Yang Paling Umum Digunakan Pada Proses Dekomposisi Padatan.	15
5. Data Dekomposisi DTA-TGA Senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i>	23
6. Data termodinamik dekomposisi termal senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i> Coats Redfern.....	27
7. Data termodinamik dekomposisi termal senyawa Kompleks Co(II)- <i>methyl orange</i> Metode Kissinger	30
8. Data sekunder logam Fe(II) dan ligan <i>methyl orange</i> pada penentuan.....	39

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Senyawa kompleks menjadi hal yang menarik untuk diteliti karena memiliki aplikasi dalam berbagai bidang, seperti bidang kesehatan, bidang pertanian, dan bidang industri (Sembiring, dkk., 2021). Senyawa kompleks merupakan senyawa yang dihasilkan dari adanya pembentukan ikatan antara atom pusat dengan ligan. (Lawrance, 2010). Senyawa-senyawa kompleks umumnya terdiri dari unsur-unsur yang ada pada blok d karena unsur di blok d memiliki orbital yang kosong. (Shriver and Atkins, 2006). Senyawa kompleks tersebut bisa didapatkan dengan melakukan sintesis antara ligan dengan ion logamnya.

Dalam sintesis senyawa kompleks salah satu logam yang sering digunakan adalah kobalt. Kobalt sering digunakan karena termasuk dalam logam golongan transisi yang bersifat inert dan stabil untuk membentuk senyawa kompleks dengan berbagai ligan (Rodgers, 2002). Contoh ligan yang dapat digunakan untuk mensintesis ion logam Co^{2+} adalah ligan *methyl orange*. *Methyl orange* merupakan ligan anionik (Hameed, et al., 2009), dimana ligan anionik memiliki efisiensi lebih besar daripada ligan kation (Wu, dkk., 2016). *Methyl orange* selain digunakan sebagai ligan tetapi bisa juga digunakan untuk zat warna pada *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) karena mampu menyerap energi dengan baik yang telah dibahas dipenelitian sebelumnya (Nisrina,2022).

Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan sintesis dan juga karakterisasi senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange*. Hasil dari karakterisasi ion logam Co^{2+} dengan ligan *methyl orange* berupa padatan. Padatan tersebut dikarakterisasi dengan menggunakan UV-Vis, FT-IR, dan SEM. Dari hasil karakterisasi dapat dilihat mengenai struktur padatan yang dihasilkan, gugus fungsi senyawa kompleksnya, dan juga komposisi dari kristal yang dihasilkan dari senyawa kompleks tersebut Nisrina(2022). Merujuk pada penelitian sebelumnya, maka dilanjutkan penelitian mengenai senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* dengan meninjau senyawa tersebut secara termal.

Karakterisasi termal adalah teknik karakterisasi yang digunakan untuk mempelajari perubahan sifat fisik dengan suhu. Beberapa contoh karakterisasi termal adalah karakterisasi termogravimetri (TGA) dan karakterisasi termal diferensial (DTA) (Robinson, 2005). Karakterisasi termogravimetrik (TGA), merekam perubahan berat sampel sebagai fungsi dari suhu maupun waktu, dan karakterisasi DTA yang mengukur perbedaan suhu, ΔT , antara sampel dengan material referen yang inert sebagai fungsi dari suhu (Widya, 2019). Fungsi dari suhu maupun waktu yang didapatkan dalam bentuk kurva bisa dilakukan dengan beberapa metode perhitungan menggunakan pemodelan kinetika kimia.

Ada beberapa metode pemodelan kinetika termal yang umum, seperti metode Kissinger, Flynn Wall Ozawa, dan Coats-Redfern. Metode Coats-Redfern merupakan metode laju pemanasan tunggal yang artinya hanya diperlukan satu kali pengujian dengan laju pemanasan tertentu, maka nilai parameter kinetika dapat diketahui. Metode Kissinger dan Flynn Wall Ozawa merupakan metode laju pemanasan bervariasi, Pada metode ini, nilai parameter kinetika didapatkan setelah beberapa kali pengujian dengan laju pemanasan yang berbeda-beda. Metode Kissinger dan Flynn Wall Ozawa biasa disebut dengan model *free* atau *non-linear integral isoconversional* karena nilai energi aktivasinya dapat ditentukan tanpa perlu mengetahui pola mekanisme dekomposisi. Oleh karena itu, metode ini menjadi istimewa karena menjadi metode favorit yang digunakan pada berbagai studi tentang kinetika. Selain yang sudah disebutkan, ada juga metode

Coats – Redfern, metode ini lebih kompleks dan disebut juga sebagai metode model *fitting* (Dewi, 2017).

Berdasarkan pada keterangan di atas, maka pada penelitian ini akan dilakukan sintesis senyawa kobalt yang didapatkan dari $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan menggunakan ligan *methyl orange*. Hasil sintesis yang berupa padatan dikarakterisasi dengan DTA-TGA dan juga XRD. Data hasil karakterisasi DTA-TGA yang berupa kurva kemudian dilakukan tinjauan termal dengan menggunakan metode kinetika Kissinger dan Coats-Redfern.

1.2 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Untuk mendapatkan senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* dengan cara mensintesisnya.
2. Untuk mengetahui dekomposisi senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* dari hasil karakterisasi DTA-TGA
3. Untuk mengetahui nilai energi aktivasi, faktor pre-eksponensial, ΔH , ΔG , dan ΔS senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* dengan metode kissinger dan metode coats-redfern
4. Untuk mengetahui sifat padatan hasil sintesis senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* dengan karakterisasi XRD yang diaplikasikan pada DSSC.
5. Untuk mengetahui kecenderungan reaksi yang terjadi pada senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange*.

1.3 Manfaat Penelitian

Hasil dari penelitian yang dilakukan dapat membantu memberikan ilmu pengetahuan mengenai metode kinetika Kissinger dan Coats-Redfern dari karakterisasi termal DTA-TGA dan melengkapi pengetahuan mengenai senyawa kompleks Co(II)-*methyl orange*.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks menjadi hal yang menarik untuk diteliti karena memiliki aplikasi dalam berbagai bidang, seperti bidang kesehatan, bidang pertanian, dan bidang industri (Sembiring, dkk., 2021). Senyawa kompleks merupakan senyawa yang dihasilkan dari adanya pembentukan ikatan antara atom pusat dengan ligan. Atom pusat yang berupa logam akan berperan sebagai penerima elektron dari elektron yang didonorkan oleh ligan yang mengelilingi atom pusat tersebut (Lawrance, 2010). Senyawa-senyawa kompleks umumnya terdiri dari unsur-unsur yang ada pada blok d karena unsur di blok d memiliki orbital yang kosong. (Shriver and Atkins, 2006).

2.2 Sintesis Senyawa Kompleks

Sintesis senyawa kompleks dapat dilakukan dengan cara merefluks larutan pada berbagai perbandingan mol logam : mol ligan dalam berbagai pelarut dengan disertai pemanasan tertentu ataupun pencampuran larutan dengan berbagai pelarut tanpa pemanasan (Moon et al., 2006). Misalnya pada sintesis kompleks $[\text{Co}(\text{L})(\text{MeOH})]\text{ClO}_4$ dengan mencampurkan N-(3-aminopropil)-propana-1,3-diamina (0,262 gram, 2 mmol) dan pirol-2-aldehida (0,380g, 4 mmol) dalam 30 mL metanol. Lalu, untuk menghasilkan larutan ligan basa Schiff (H₂L), 20 mL methanol dari $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,730 gram, 2 mmol) ditambahkan dan dibiarkan hingga menghasilkan larutan merah kecoklatan (Panja dan Mandal, 2016).

2.3 Metode Refluks

Refluks merupakan metode yang dilakukan pada titik didih pelarut tersebut, selama waktu dan sejumlah pelarut tertentu dengan adanya pendingin balik (Irawan, 2010). Metode sintesis ini umumnya dilakukan selama beberapa jam (Ashraf dkk., 2011). Setelah proses refluks selesai, campuran reaksi kemudian ditambahkan air dingin, endapan yang diperoleh disaring dengan filtrasi (Kapadnis, dkk., 2016). Keuntungan dari metode refluks yaitu dapat digunakan untuk mengekstraksi sampel-sampel yang mempunyai tekstur kasar dan tahan pemanasan langsung (Moon et al., 2006).

Senyawa kompleks Co(II)-klorofil disintesis dengan mereaksikan logam $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan klorofil pada rasio perbandingan mol (1:1). Klorofil sebanyak 0,013 gram (0,0207 mmol) dilarutkan dalam 30 mL metanol, diaduk sampai homogen. Kemudian $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,004 gram (0,0188 mmol) dilarutkan dalam 1 mL metanol, ditambahkan perlahan tetes demi tetes kedalam larutan klorofil sambil diaduk, kemudian direfluks pada suhu 65°C selama 4 jam. Hasil yang didapatkan berupa padatan berwarna hitam sebanyak 0,0048 gram (Anjelia, dkk., 2019).

2.4 Senyawa Kompleks Co(II)-*methyl orange*

Senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* telah diteliti oleh Nisrina (2022). Pada penelitian yang dilakukan oleh Nisrina, senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* dikarakterisasi dengan UV-Vis dan FTIR yang kemudian diaplikasikan sebagai DSSC. Hasil karakterisasi yang dilakukan oleh Nisrina (2022) kemudian dapat dijadikan sebuah rujukan dan membantu dalam memperkuat hasil dari karakterisasi senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* pada penelitian yang dilakukan oleh penulis.

2.4.1 Karakterisasi UV-Vis Senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange*

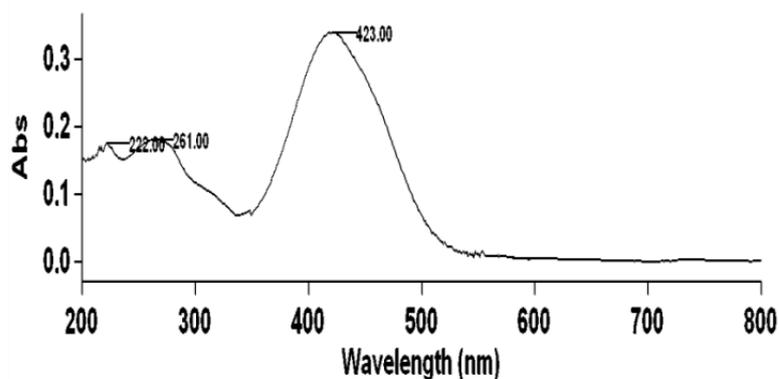
Berdasarkan hasil karakterisasi senyawa kompleks Co(II)-*methyl orange* dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis telah didapatkan panjang gelombang maksimumnya untuk mengetahui senyawa yang muncul pada panjang gelombang maksimum tersebut serta untuk mengetahui arah pergeseran penyerapan panjang gelombangnya. Hasil yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan panjang gelombang maksimum ligan dan logam seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil pengukuran panjang gelombang maksimum senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange*

Senyawa	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	Keterangan
Co(II)- <i>methyl orange</i>	222	261	423	-
<i>methyl orange</i>	278	464	-	Wang, 2010
CoCl ₂ .6H ₂ O	511,5	-	-	Sanjaya, 2014

ditinjau dari pergeseran antara panjang gelombang ligan dengan senyawa kompleks. Pada spektrum UV-Vis dari senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* hasil sintesis menunjukkan adanya 3 puncak serapan yaitu 222 nm, 261 nm, dan 423 nm. Pada puncak pertama panjang gelombang 222 nm dengan absorbansi sebesar 0,176 diperkirakan adanya suatu gugus aoksokrom yang mengikat pada kromofor yaitu berupa gugus -N(CH₃)₂, termasuk gugus amina yang menyebabkan terjadinya transisi $n \rightarrow \sigma^*$. Transisi ini diindikasikan muncul karena pengaruh dari pereaksi penggeser atau penggunaan pelarut. Puncak serapan kedua pada panjang gelombang 261 nm dengan absorbansi sebesar 0,180 mengindikasikan adanya suatu gugus aromatik yang dapat memperpanjang konjugasi (delokalisasi elektron) sehingga dapat mengalami transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ yang terjadi pada panjang gelombang lebih besar dari 200 nm. Transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ ini akan mengarah pada panjang gelombang yang lebih besar dengan penambahan 10-20 nm dalam pelarut polar, namun karena dipengaruhi oleh aoksokrom yang terikat pada gugus aromatik ini maka dapat mengubah panjang gelombang dan intensitas serapan kromofor sehingga panjang gelombangnya justru mengarah pada panjang gelombang lebih kecil (Supratman, 2010).

Pada serapan yang ketiga panjang gelombangnya 423 nm dengan absorbansi sebesar 0,339. Hal ini mengindikasikan adanya transisi $n \rightarrow \pi^*$ yaitu terdapat gugus azo ($-N=N-$) yang merupakan kromofor pada *methyl orange* berkoordinasi dengan logam Co dari senyawa $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ membentuk gugus Co-N pada senyawa kompleks *Co(II)-methyl orange*. Transisi $n \rightarrow \pi^*$ ini menyebabkan pergeseran panjang gelombang dari panjang gelombang maksimum 464 nm ke panjang gelombang 423 nm, sehingga pada spektrum UV-Vis terjadi efek pergeseran biru (hipsokromik). Efek hipsokromik ini terjadi karena kemampuan pelarut etanol mengadakan ikatan hidrogen dengan senyawa kompleks dalam keadaan sebelum eksitasi cukup kuat, sehingga elektron nonbonding (n) untuk mengalami eksitasi $n \rightarrow \pi^*$ memerlukan energi yang lebih besar, akibatnya terjadi efek hipsokromik atau dapat dikatakan kemampuan pelarut etanol untuk mengadakan ikatan hidrogen dengan senyawa kompleks dalam tingkat tereksitasi menurun sehingga absorbansi terjadi pada panjang gelombang maksimum yang lebih kecil. Oleh karena itu pergeseran panjang gelombang maksimum pada senyawa kompleks ke arah hipsokromik. Berikut spektrum dari senyawa kompleks *Co(II)-methyl orange* pada Gambar 1.

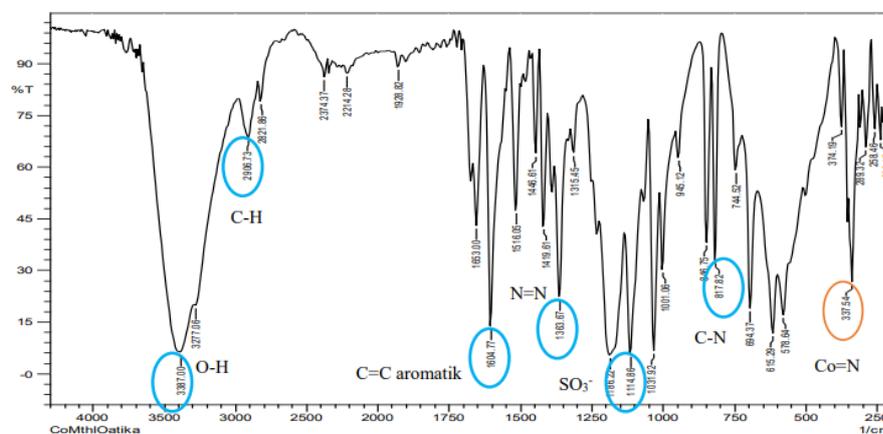


Gambar 1. Spektrum UV-Vis hasil sintesis senyawa kompleks *Co(II)-methyl orange*

2.4.2 Karakterisasi FTIR Senyawa kompleks *Co(II)- methyl orange*

Hasil sintesis telah dikarakterisasi menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus yang muncul pada senyawa hasil sintesis *Co(II)-methyl orange*. Penentuan gugus yang terdapat dalam senyawa kompleks *Co(II)-methyl orange* ini ditunjukkan dari

beberapa peak yang berbeda pada spektrum FTIR ligan *methyl orange* dengan spektrum FTIR senyawa kompleks Co(II)-*methyl orange* pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektrum FTIR senyawa kompleks Co(II)-*methyl orange*

Berdasarkan analisa spektrum FTIR senyawa kompleks Co(II)-*methyl orange* pada Gambar 2 menunjukkan bahwa *methyl orange* berinteraksi dengan logam kobalt dari senyawa $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan memperoleh ikatan koordinasi antara besi dan *methyl orange* melalui terbentuknya gugus Co-N pada bilangan gelombang $337,54 \text{ cm}^{-1}$ selain itu pula terdapat pergeseran gugus N=N pada bilangan gelombang dari 1350 cm^{-1} menjadi $1363,67 \text{ cm}^{-1}$. Adanya pergeseran bilangan pada gugus N=N serta terbentuknya gugus Co-N menandakan bahwa senyawa kompleks yang di sintesis telah terbentuk. Hasil analisa spektrum FTIR pada ligan dengan senyawa kompleks Co(II)-*methyl orange* yang didapatkan ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil pengukuran bilangan gelombang dari spektrum FTIR senyawa kompleks Co(II)-*methyl orange*

Ikatan	Bilangan gelombang <i>methyl orange</i> (cm^{-1})	Bilangan gelombang Co(II)- <i>methyl orange</i> (cm^{-1})	Bilangan gelombang teoritis (cm^{-1})
Co-N	-	337,54	390-330
SO ₃ -	1118,71	1114,86	1070-1235
C=C aromatik	1604,77	1604,77	1510-1607
C-H	2924	2906,73	2700-3800
C-N	817,82	817,82	800-1300
O=H	3448,72	3387	2700-3800
N=N	1350	1363,67	1400-1500

2.5 Karakterisasi Senyawa Hasil Sintesis

Senyawa kompleks hasil sintesis Co(II)- *methyl orange* dikarakterisasi dengan DTA-TGA dan juga XRD untuk melihat sifat termal dan juga struktur dari padatan yang dihasilkan

2.5.1 DTA-TGA

DTA dan TGA merupakan teknik karakterisasi termal, yaitu karakterisasi yang berkaitan dengan panas. Setiap perubahan akan melibatkan panas atau energi sehingga perubahan panas atau energi dapat dijadikan dasar untuk karakterisasi kualitatif maupun kuantitatif khususnya dalam bidang kimia. Kelompok teknik karakterisasi ini menggunakan temperatur atau perubahan temperatur yang dimanipulasi untuk menghasilkan parameter yang dapat diukur (Christian and O'Reilly 1986; Sibia, 1996).

Differential Thermal Analysis (DTA) merupakan salah satu jenis metoda karakterisasi termal material yang berbasis pada pengukuran perbedaan suhu antara referensi inert dengan sampel ketika suhu lingkungan berubah dengan laju pemanasan konstan. Ketika struktur kristal atau ikatan kimia dari suatu material berubah, perubahan tersebut akan berimbas kepada perubahan penyerapan atau pelepasan panas yang mengakibatkan perubahan suhu material yang terjadi tidak linier/tidak sebanding dengan referensi inert. Dengan mengkarakterisasi data rekam perubahan tersebut, dapat diketahui suhu di mana suatu struktur kristal atau ikatan kimia berubah, perhitungan energi kinetik, energi entalpi, dll. DTA dapat digunakan untuk karakterisasi struktur gelas, transisi fasa polimorfik, penentuan diagram fasa, jalur dekomposisi, kinetika energi, perhitungan entalpi dan kapasitas panas (Wismogroho dan Widayatno, 2012).

Differential thermal analysis (DTA) adalah teknik di mana perbedaan suhu antara sampel dan bahan referensi inert diukur sebagai fungsi penghapusan suhu. Baik sampel maupun bahan referensi harus dipanaskan dalam kondisi yang dikontrol

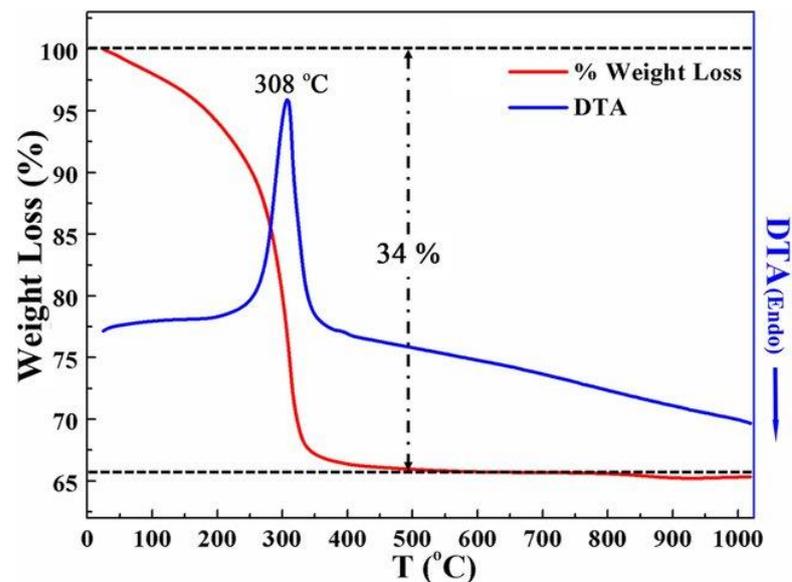
dengan hati-hati. Jika sampel mengalami perubahan fisik atau reaksi kimia, temperaturnya akan berubah sementara suhu bahan referensi tetap sama. Hal itu karena perubahan fisik pada suatu material seperti perubahan fase dan reaksi kimia biasanya melibatkan perubahan entalpi. Beberapa perubahan mengakibatkan panas diserap oleh sampel (*endothermic*). Perubahan lain mengakibatkan panas dikeluarkan oleh sampel (eksotermik). Perubahan eksotermik meliputi perubahan fase seperti pembekuan (kristalisasi), beberapa transisi antara struktur kristal ent yang berbeda dan reaksi kimia; dekomposisi, oksidasi – reduksi, dan *chemisorpsi* dapat eksotermik. Ada juga perubahan fisik yang bukan perubahan fase sederhana yang masih menyebabkan suhu sampel berubah (Robinson, 2005).

Metode termogravimetri (TG) mempelajari perubahan dari massa sampel sebagai fungsi temperatur dan/atau waktu. Pengukuran perubahan ini dibuat menggunakan keseimbangan temperatur dimana percobaan dilakukan menurut tingkat pemanasan dalam sistem tertutup sesuai dengan temperatur yang terkendali. Terdapat penyerapan (proses endotermik) atau pelepasan (proses eksotermis) panas ketika material mengalami perubahan keadaan fisik atau reaksi kimia (Mier, 2003).

Prinsip dasar DTA adalah apabila dua buah krusibel dimasukkan ke dalam tungku DTA secara bersamaan, krusibel yang berisi sampel ditempatkan di sebelah kiri dan krusibel kosong sebagai pembanding di sebelah kanan. Kemudian kedua krusibel tersebut dipanaskan dengan aliran panas yang sama besar dan akan terjadi penyerapan panas yang berbeda oleh kedua krusibel tersebut. Besarnya perbedaan penyerapan panas yang terjadi disebabkan oleh perbedaan temperatur yang menyebabkan terjadinya suatu reaksi perubahan fisika atau kimia. Perubahan temperatur tersebut dicirikan oleh pembentukan puncak eksotermik atau endotermik. Prinsip dasar TGA merupakan perubahan temperatur yang menyebabkan terjadinya perubahan berat. Apabila temperatur sampel (T_s) lebih besar dari temperatur pembanding (T_r) yang terjadi adalah reaksi penambahan berat. Apabila temperatur sampel (T_s) lebih kecil dari pada temperatur

pembanding (Tr) maka yang terjadi adalah reaksi pengurangan berat (Ginting, 2005).

Kurva DTA-TGA hasil karakterisasi dari senyawa kompleks kobalt ferit untuk mengetahui struktur dan sifat magnet serta keelektrikannya dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Kurva DTA-TGA CoFe₂O₄ (Hussain, et al., 2018)

Dari Gambar 3 kurva TGA dan DTA, kurva TGA menunjukkan 34% total penurunan berat pada suhu 25-500°C. Penurunan suhu pada 25-180°C disebabkan karena kehilangan air dan kehilangan massa pada suhu 500°C diakibatkan karena hilangnya air pada kristal. Pada kurva DTA menunjukkan bahwa adanya puncak eksotermik yang tinggi dan tajam pada suhu 308°C, dimana hal ini sesuai dengan kristalisasi ferit °C kurva DTA-TGA CoFe₂O₄ (Hussain, dkk., 2018).

2.5.2 X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) merupakan karakterisasi yang digunakan untuk mengidentifikasi material kristalit, sebagai contoh identifikasi struktur kristalit (kualitatif) dan fasa (kuantitatif) dalam suatu bahan dengan memanfaatkan radiasi gelombang elektromagnetik sinar-X. Selain itu, juga dimanfaatkan untuk

mengetahui rincian lain seperti susunan berbagai jenis atom dalam kristal, kehadiran cacat, orientasi, dan cacat kristal (Munasir, dkk., 2012).

XRD adalah metode karakterisasi yang digunakan untuk mengetahui ciri utama kristal, seperti parameter kisi dan tipe struktur. Selain itu, juga dimanfaatkan untuk mengetahui rincian lain seperti susunan berbagai jenis atom dalam kristal, kehadiran cacat, orientasi, dan cacat kristal (Smallman, 2000). Prinsip kerja dari XRD adalah sinar-X dihasilkan dari tabung sinar-X yang terjadi akibat adanya tumbukan elektron-elektron yang bergerak sangat cepat dan mengenai logam sasaran elektron ini membawa energi foton yang cukup untuk mengionisasikan sebagian elektron di kulit K (1s), sehingga elektron yang berada pada orbital kulit luar akan berpindah dan mengisi orbital 1s dengan memancarkan sejumlah energi berupa sinar-X. Radiasi yang dihasilkan orbit K ke orbital yang lain disebut sinar-X deret K, dimana K1 adalah eksitasi elektron ke kulit L, K2 adalah eksitasi elektron ke kulit M. Demikian juga untuk K3 dan seterusnya (Sibilia, 1996). Panjang gelombang sinar-X merupakan dasar digunakannya teknik difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui struktur mikroskopis suatu bahan.

Pola difraksi dapat direkam dengan menggunakan film, analog, atau metode digital. Pada film, analog, atau pengumpulan data digital digunakan data akhir dan digambarkan dalam grafik intensitas, sebagai fungsi jarak interplanar d , atau sebagai fungsi sudut difraksi 2θ . Identifikasi fasa menggunakan XRD berdasarkan pada pola unik yang dihasilkan melalui setiap fasa kristalin (Jhony, 2012).

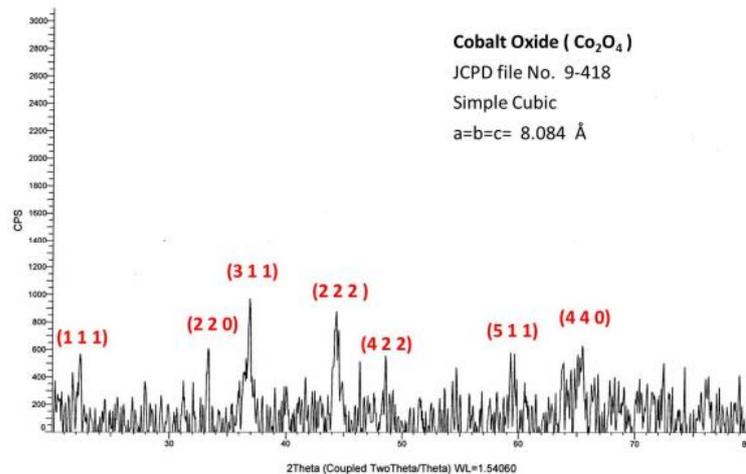
Bentuk geometri kristal dapat dikelompokkan menjadi tujuh sistem kristal yaitu triklinik, monoklinik, ortorombik, trigonal, tetragonal, heksagonal dan kubik seperti ditunjukkan oleh Tabel 3 (Clarke, 1985).

Tabel 3. Tipe Sistem Kristal (Clarke, 1985).

Sistem Kristal	Panjang vektor	Sudut Kristal
Kubik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Heksagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma \neq 120^\circ$
Triklirik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Karakterisasi dengan menggunakan XRD salah satunya dilakukan pada nanopartikel kobalt sebagai anti bakteri. Pola difraksinya dapat dilihat seperti Gambar 4.



Gambar 4. Pola Difraksi XRD dari Kobalt (Raza, et al., 2016)

Pada Gambar 4, pola XRD sampel kobalt puncak difraksi yang muncul pada $2\theta = 22,7^\circ, 33,4^\circ, 36,9^\circ, 44,5^\circ, 48,7^\circ, 59,3^\circ,$ dan $65,7^\circ$ dapat ditetapkan untuk bidang (111), (220), (311), (222), (422), (511) dan (440) dari struktur kubik sederhana oksida kobalt (Co_2O_4) (Raza, et al., 2016).

2.5 Pemodelan Metode Kinetika DTA-TGA

Ada banyak metode pemodelan kinetika dekomposisi termal yang umum digunakan pada data keluaran TGA. Metode Kissinger, Flynn Wall Ozawa, dan Coats-Redfern adalah metode yang sering ditemui pada berbagai literatur ilmiah untuk menentukan nilai energi aktivasi (E). Penentuan parameter kinetika dengan TGA dibagi ke dalam dua metode yaitu metode laju pemanasan tunggal dan metode laju pemanasan bervariasi. Metode Coats-Redfern masuk ke dalam metode laju pemanasan tunggal. Hanya diperlukan satu kali pengujian dengan laju pemanasan TGA tertentu, maka nilai parameter kinetika dapat diketahui. Metode

Kissinger dan Flynn Wall Ozawa merupakan metode laju pemanasan bervariasi, Pada metode ini, nilai parameter kinetika didapatkan setelah beberapa kali pengujian dengan laju pemanasan TGA yang berbeda-beda (Dewi, 2017). Pada metode Kissinger dan Flynn Wall Ozawa, nilai energi aktivasi dapat ditentukan tanpa perlu mengetahui pola mekanisme dekomposisi termalnya. Oleh karena itu, metode Kissinger dan Flynn Wall Ozawa biasa disebut model free/non-linear integral isoconversional. Keistimewaan ini membuat metode Kissinger dan Flynn Wall Ozawa menjadi metode favorit yang digunakan pada berbagai studi tentang kinetika dekomposisi. Perbedaan metode Kissinger dan Flynn Wall Ozawa terletak pada sumber data yang digunakan. Metode Kissinger menggunakan kurva DTA sedangkan metode Flynn Wall Ozawa menggunakan kurva TGA. Tidak seperti dua metode lainnya, metode Coats-Redfern lebih efisien karena hanya menggunakan satu laju pemanasan. Akan tetapi, metode ini lebih kompleks. Oleh karena itu, metode Coats-Redfern disebut juga sebagai metode model fitting. Selain nilai energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial, metode Coats-Redfern juga digunakan untuk menentukan pola dekomposisi termal suatu material (Dewi, 2017).

2.5.1 Metode Kissinger

Metode Kissinger sudah digunakan pada banyak literatur untuk menentukan energi aktivasi dari plot laju pemanasan logaritmik terhadap inversi dari suhu pada laju reaksi maksimum dalam eksperimen gravimetrik dengan laju kenaikan panas konstan. Energi aktivasi dapat ditentukan oleh metode Kissinger tanpa perlu mengetahui dengan pasti mengenai mekanisme reaksi. Persamaan Kissinger adalah sebagai berikut:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT}$$

Dimana β adalah laju pemanasan, T_{\max} adalah suhu di mana terjadi titik infleksi dari kurva dekomposisi termal yang merupakan titik terjadinya laju reaksi maksimum, A adalah faktor pre-eksponensial, α_{\max} adalah konversi pada saat T_{\max} . Dari plot linear antara $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ terhadap $1/T_{\max}$, akan didapatkan slope

(gradien). Nilai energi aktivasi, E, dapat dihitung dari slope. Sementara itu nilai faktor pre-eksponensial dapat dihitung dari konstanta (c) plot linear, (Dewi, 2017).

2.5.2 Metode Coats-Redfern

Metode Coats – Redfern lebih efisien karena hanya menggunakan satu laju pemanasan. Akan tetapi, metode ini lebih kompleks karena harus menggunakan seluruh ekspresi aljabar $g(\alpha)$. Oleh karena itu, metode Coats-Redfern disebut juga sebagai metode model fitting. Selain nilai energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial, metode Coats -Redfern juga digunakan untuk menentukan pola dekomposisi termal suatu material. Coats dan Redfern menggunakan pendekatan asimtotik untuk memecahkan suatu persamaan:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}$$

Energi aktivasi untuk setiap proses dekomposisi yang ditampilkan ditentukan dari plot $\ln g(\alpha)/T^2$ versus $1000/T$ ($^{\circ}\text{K}$). Metode Coats-Redfern dapat digunakan untuk menentukan mekanisme dekomposisi material, (Dewi,2017). Untuk $g(a)$ yang merupakan ekspresi aljabar dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Ekspresi Aljabar $g(a)$ untuk Mekanisme Dekomposisi Yang Paling Umum Digunakan Pada Proses Dekomposisi Padatan (Aboulkas, 2008).

Mechanism	$g(a)$
Power law (P2)	$x^{1/2} \quad 1/4 \quad 1/3$
Power law (P3)	$x^{1/3}$
Power law (P4)	$x^{1/4}$
Avrami-Erofe'ev (A2)	$[-\ln(1 - x)]^{1/2}$
Avrami-Erofe'ev (A3)	$[-\ln(1 - x)]^{1/3}$
Avrami-Erofe'ev (A4)	$[-\ln(1 - x)]^{1/4}$
Contracting area (R2)	$[1 - (1 - x)^{1/2}]$
Contracting area (R3)	$[1 - (1 - x)^{1/3}]$
One-dimensional diffusion (D1)	x^2
Two-dimensional diffusion (D2)	$[(1 - x) \ln(1 - x)] + x$
Three-dimensional diffusion (D3)	$[1 - (1 - x)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein (D4)	$1 - (2x/3) - (1-x)^{2/3}$
First-order (F1)	$-\ln(1 - x)$
Second-order (F2)	$(1 - x)^{-1} - 1$
Third-order (F3)	$[(1 - x)^{-2} - 1]/2$

III. METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan dalam periode Oktober 2022 - Januari 2023 di Laboratorium Kimia Anorganik/Fisik FMIPA Universitas Lampung. Karakterisasi menggunakan DTA-TGA dilakukan di LTSIT Universitas Lampung. Karakterisasi XRD dilakukan di Laboratorium Energi Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat Penelitian

Adapun alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah kaca arloji, pipet volume 2 mL, Erlenmeyer, gelas kimia 50 mL, gelas ukur 25 mL, labu ukur 10 mL, pipet tetes merk Iwaki dan Pyrex, corong gelas, satu set peralatan refluks (boiling 50 mL Pyrex flatt, kondensor, statif, clamp holder dan boshed 2 pcs), termometer 100°C, batang pengaduk, desikator, neraca analitik, *magnetic stirrer*, dan *hot plate*. Alat karakterisasi yang digunakan pada penelitian ini adalah instrumen DTA-TGA dan XRD.

3.2.2 Bahan Penelitian

Adapun bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Kobalt(II)klorida heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), *methyl orange* ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$),

etanol (C_2H_5OH), solasi merk Scooth 3M, kertas tisu, kertas saring Whattman 42, dan aluminium foil.

3.3 Metode Penelitian

3.3.1 Sintesis Senyawa Kompleks Co(II)- *methyl orange*

Sintesis senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* dilakukan sesuai dengan prosedur yang telah dilakukan (Illiya dan Martak, 2010). Pada penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, digunakan perbandingan mol antara ion logam Co(II) dengan ligan rhodamin B dan ion logam Fe(II) dengan ligan *methyl orange* yaitu perbandingan 1 : 3. Perbandingan mol tersebut menjadi dasar proses sintesis senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange*.

Sintesis senyawa kompleks dari ion logam Co(II) dengan ligan *methyl orange* dilakukan dengan mencampurkan sebanyak 0,238 gram (1 mmol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ yang dilarutkan ke dalam 3 mL etanol dalam Erlenmeyer dengan 0,981 gram (3 mmol) *methyl orange* yang dilarutkan juga ke dalam 12 mL etanol sedikit demi sedikit sampai larut (tepat jenuh) dalam gelas kimia 50 mL. Kedua larutan direaksikan bersama dengan cara masing-masing larutan diaduk menggunakan spatula lalu dicampur secara perlahan-lahan. Selanjutnya, larutan campuran tersebut diaduk hingga homogen menggunakan *magnetic stirrer* sambil direfluks selama 2 jam pada suhu sekitar $78^\circ C$ menggunakan *hot plate*. Kemudian hasil refluks dibiarkan pada suhu ruang dan ditutup dengan aluminium foil agar tidak terkontaminasi. Setelah didiamkan akan terbentuk endapan lalu disaring menggunakan kertas saring Whattman 42. Setelah itu, padatan yang diperoleh dimasukkan ke dalam desikator hingga kering pada suhu ruang dan padatan ditimbang sampai diperoleh berat konstan. Padatan dari senyawa kompleks yang terbentuk selanjutnya dikarakterisasi.

3.2.2 Karakterisasi Senyawa Kompleks Co(II)-*methyl orange*

3.3.2.1 Karakterisasi Senyawa Kompleks Co(II)- *methyl orange* dengan DTA-TGA

Karakterisasi DTA-TG Co(II)- *methyl orange* dilakukan di LTSIT Universitas Lampung. Padatan hasil sintesis ditimbang seberat 3,477 mg dan diletakkan pada krusibel yang terbuat dari alumunium. Karakterisasi TG dilakukan dari rentang suhu 0°C hingga 1000°C dengan rentan waktu per 10 menit. Selanjutnya akan diperoleh kurva dengan sumbu X sebagai suhu dan sumbu Y sebagai persen massa yang hilang.

3.3.2.2 Karakterisasi Senyawa Kompleks Co(II)-*methyl orange* dengan XRD

Karakterisasi DTA-TGA Co(II)- *methyl orange* dilakukan di Institut Teknologi Sepuluh November. Sampel hasil sintesis senyawa kompleks diletakkan pada sampel holder dalam alat difraktometer sinar-X. Sampel kemudian disinari menggunakan sinar-X, dimana selama proses penyinaran sampel dirotasi dengan kecepatan 60 rpm.

3.3.3 Pengolahan Data

Data hasil karakterisasi DTA-TGA yang dilakukan berupa grafik kemudian dilakukan karakterisasi dengan model kinetika dengan metode Coats-Redfern dengan rumus:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}$$

Keterangan:

$g(\alpha)$ = variasi persamaan

T = suhu

A = faktor pre-eksponensial

R = konstanta gas ideal

β = laju pemanasan

E = energi aktivasi

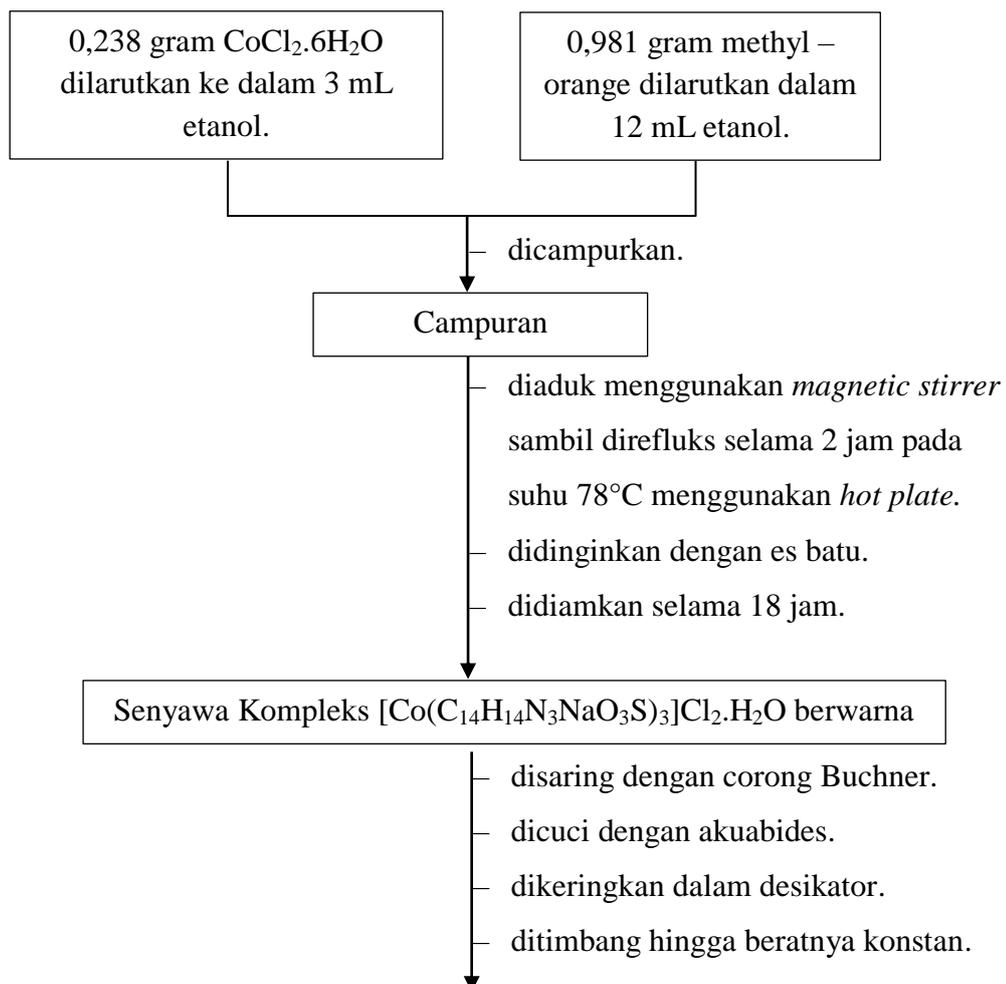
Selain Coats-Redfern hasilnya juga dibandingkan dengan metode Kissinger dengan rumus:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT}$$

- β = laju pemanasan
 T_{\max} = suhu
 A = faktor preekspensial
 E = energi aktivasi
 R = konstanta gas ideal

3.3.4 Skema Alur Penelitian

Skema alur kerja penelitian dapat dilihat pada Gambar 5.





Gambar 5. Skema alur kerja sintesis senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange*

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

1. Sintesis senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* menghasilkan padatan berwarna orange sebanyak 0,8692 gram dengan rendeman 71,3 %.
2. Karakterisasi DTA-TGA menunjukkan terjadinya tiga dekomposisi dengan dekomposisi pertama sebesar 10,7 % yaitu hilangnya CH₃CH₂OH dan H₂O 31,9% hilangnya C₁₄H₁₄N₃NaO₃S dan Co dan 47,4% hilangnya 2 mol C₁₄H₁₄N₃NaO₃S.
3. Berdasarkan kajian termodinamiknya pada teori coasts-redfern ΔH , A, E dan juga ΔG menunjukan nilai positif sedangkan ΔS menunjukan nilai negatif dan juga Kissinger nilai A dan ΔG menunjukan nilai positif sedangkan E, ΔH dan ΔS menunjukan nilai negatif.
4. Berdasarkan pada karakterisasi yang dilakukan dengan XRD, hasil yang didapatkan berupa puncak difraksi senyawa kompleks Co(II)- *methyl orange* yang peaknya tidak beraturan sehingga senyawa termasuk termasuk amorf dan dapat diaplikasikan pada DSSC.
5. Ditinjau dari entropinya dengan nilai negatif maka reaksi yang berlangsung secara *chemisorption*.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka pada penelitian selanjutnya disarankan untuk melakukan tinjauan kinetika dari senyawa kompleks Co(II)-*methyl orange* untuk meninjau laju dan mekanisme reaksi yang terjadi.

DAFTAR PUSTAKA

- Andari, Rafika. 2017. Sintesis dan Karakterisasi Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) dengan Sensitizer Antosianin dari Bunga Rosella, *Jurnal Fisika dan Aplikasinya*, 13(2), 88-95.
- Anjelia, R., dkk. 2019. Sintesis Dan Transisi Elektronik Senyawa Kompleks Klorofil Dengan Logam ($M = Co^{2+}, Fe^{3+}$). *Indonesian Journal Pure Applied Chemistry*, 2(3), 102-111.
- Ashraf, M. A., Mahmoud, K. dan Wajid, A. 2011. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases, *IPCBEE*, 10: 1-7.
- Atkins, P., dan Paula, J. de. 2006. *Physical Chemistry Eighth Edition*. Oxford University Press. Great Britain.
- Christian, D.G., and O'Reilly, J.E. 1986. *Instrumental Analysis, 2nd Edition*. Allyn and Bacon, Inc. Boston.
- Clarke, R.J., and R.Macrae. 1985. *Coffee Volume I : Chemistry*. Elsevier Applied Science Publishers, London.
- Dewi, W.U. 2017. Evaluasi Kinetika Dekomposisi Termal Propelan Komposit Ap/Htpb Dengan Metode Kissinger, Flynn Wall Ozawa Dan Coats – Redfren, *Jurnal Teknologi Dirgantara*, 15(2), 115 -132.
- Emeniru, Daniel C., Okechukwu D. Onukwuli, Pere-ere DouyeWodu, Bernard I. Okoro. 2015. The Equilibrium and Thermodynamics of Methylene Blue Uptake onto Ekowe Clay; Influence of Acid Activation and Calcination, *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2(5), 17-25.
- Ginting, A.B. 2005. Karakterisasi Kestabilan Panas Bahan Polimer Menggunakan Metode Thermal Gravimetry. *Prosiding PPI-PDIPTN*, ISSN 0216-3128, 35-41.
- Hadi, M. S. 2020. Modification of Methyl orange Dye as a Light Harvester on Solar Cell, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1, 456-464.

- Hameed, A., Montini, T., & Fornasiero, P., 2009, 5th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Application Photocatalytic decolourization of dyes on NiO - ZnO nano-composites, *Photochemical and Photobiological Science*, 8, 677-682.
- Hussain, A., dkk. 2018. Structural, Dielectric and Magnetic Studies of Cobalt Ferrite Nanoparticles for Selected Annealing Temperature, *Journal of Materials Science*, 29(1), 20783-20789.
- Illiya, W., dan Martak, F. 2010. *Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Logam Co(II) dengan 2-feniletilamin*. Skripsi. ITS. Surabaya.
- Jhony, Fredy. 2012. *Karakteristik Konduktivitas Termal Suspensi Partikel Submikron Seng Oksida yang Disintesis Menggunakan Planetary Ball Mill*. Skripsi. Universitas Indonesia.
- Julianti, Tri. 2019. Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Basa Schiff Dari Salisilaldehida Dan Etilendiamina Sebagai Sensitizer Dengan Variasi Elektrolit Gel Dalam Kinerja Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) (Skripsi). Universitas Lampung. Lampung.
- Kapadnis, K. H., Jadhav, S. P., Patil, A. P. dan Hiray, A. P. 2016. Four Synthesis Methods of Schiff Base Ligands and Preparation of Their Metal Complex with IR and Antimicrobial Investigation, *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5(2), 1055-1063.
- Lawrance, G. A. 2010. *Introduction to Coordination Chemistry*. United Kingdom: John Wiley dan Sons Ltd.
- M. Munasir, T. Triwikantoro, M. Zainuri, dan D. Darminto. 2012. Uji Xrd Dan Xrf Pada Bahan Meneral (Batuan Dan Pasir) Sebagai Sumber Material Cerdas (CaCO₃ dan SiO₂). *Jurnal Penelitian Fisika Dan Aplikasi*, 2(1), 20–29.
- Mier, J.L. 2003. *Thermal Analysis Of Organic Materials*. Spain.
- Moon, D., Junghyun K., and Myoung, S. L. 2006. Synthesis and Characterization of Mononuclear Octahedral Fe(III) Complex Containing a Biomimetic Tripodal Ligand, JV-(Benzimidazol-2-ylmethyl)iminodiacetic Acid. *Bulletin of the Korean Chemical*, 27(10), 1597-1600.
- Nisrina, Atika. 2022. Sintesis Dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Co(Ii)-Methyl orange Serta Aplikasinya Sebagai Sensitizer Pada Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) (Skripsi). Universitas Lampung. Lampung.
- Panjaa, A dan Tarun Kanti Mandal. 2016. Synthesis, crystal structure, redox property and theoretical studies of a pyrrole containing cobalt(III) Schiff base compound. *Indian Journal of Chemistry*, 55, 137-144.

- Raza, M.A, Zakia Kanwal Z, Rauf, A., Anjum Nasim Sabri, A.N., Riaz, S., and Naseem, S. (2016). Size- and Shape-Dependent Antibacterial Studies of Silver Nanoparticles Synthesized by Wet Chemical Routes, *Nanomaterials*, 6, 74.
- Robinson, W.S. 2005. *Undergraduate Instrumental Analysis*. Marcel Dekker. New York.
- Rodgers, G.E., 2002, *Descriptive Inorganic, Coordination, and Solid-State Chemistry, 2nd Edition*, Thomson Learning, Canada.
- Sembiring, Z. 2021. Pengaruh Ligan Pada Sintesis Senyawa Kompleks Co(II) Dengan Ligan Basa Schiff N,N-Dimetil-4-(Feniliminometil)Anilin Dan 1,10-Fenantrolin, *Jurnal Analytical and Environmental Chemistry*, 6(2), 180-188.
- Sembiring, Z. dan Agung Abadi Kiswandono. 2020. Senyawa Kompleks Fe(II)-Basa Schiff: Sintesis, Karakterisasi Spektroskopi Dan Studi Termal, *Analit: Analytical and Environmental Chemistry*, 5(2), 123-134.
- Sibilia, J.P. 1996. *Material Characterization and Chemical Analysis. 2nd ed.* New York: UCH Publishers Inch.
- Smallman, R.E., & Bishop, R.J. 2000. *Metalurgi Fisik Modern dan Rekayasa Material*. Jakarta: Erlangga.
- Supratman, U. 2010. *Elusidasi Struktur Senyawa Organik*. Cetakan 1. Widya Padjajaran. Bandung.
- Widya, Wijayanti. 2019. Identifikasi Efek Heating Rate Terhadap Laju Kinetika Reaksi Pirolisis Kayu Mahoni Dengan Thermal Analysis Dan Termogravimetri, *Jurnal Rekayasa Mesin*, 10(1), 65-76.
- Wismogroho, A. S., dan Widayatno, W. B. 2012. Pengembangan Alat Differential Thermal Analysis untuk Karakterisasi Termal Material Ca(OH)₂. *Jurnal Ilmu Pengetahuan dan Teknologi*, 30(1), 7-12.
- Wu, G., Kaneko, R., Zhang, Y., Shinozaki, Y., Sugawa, K., Islam, A., Otsuki, J. 2016. Neutral And Anionic Tetrazole-Based Ligands In Designing Novel Ruthenium Dyes For Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Power Sources*, 307, 416-425.
- Zang, Xin. 2021. Applications of Kinetic Methods in Thermal Analysis: A Review, *Engineered Science*, 14, 1-13.