

JURNAL KIMIA UNAND

ISSN No. 2303-3401

Volume 5 Nomor 2

Mei, 2016

*Media untuk mempublikasikan
hasil-hasil penelitian seluruh
dosen dan mahasiswa Kimia
FMIPA Unand*

Jurusan Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Andalas

Tim Editorial Jurnal Kimia Unand

Emil Salim, M.Sc, M.Si
Dr. Syukri
Prof. Dr. Adlis Santoni
Prof. Dr. Rahmiana Zein
Prof. Dr. Syukri Arief
Dr. Mai Efdi

Alamat Sekretariat

Jurusan Kimia FMIPA Unand
Kampus Unand Limau Manis, Padang – 25163
PO. Box 143, Telp./Fax. : (0751) 71 681
Website Jurnal Kimia Unand: www.jurnalsain-unand.com
Corresponding E-mail: salim_emil17@yahoo.com
syukri@fmipa.unand.ac.id

DAFTAR ISI

JUDUL ARTIKEL	Halaman
1. ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA TRITERPENOID DARI KULIT BATANG TUMBUHAN KERSEN (<i>Muntingia calabura.L</i>) Norman Ferdinal, Bustanul Arifin, dan Fathul Rahmi	1-6
2. MEMPELAJARI PEMBENTUKAN KOMPLEKS ANTARA TAUTOMER GUANIN DENGAN SENYAWA METABOLIT AKTIF DAIDZEIN MENGGUNAKAN METODE SEMIEMPIRIS AUSTIN MODEL 1 (AM1) Imelda*, Annisa Iskha, dan Emdeniz	7-13
3. UJI SELEKTIVITAS TRANSPOR P-NITROFENOL DENGAN ADANYA ANILIN DAN FENOL DALAM FASA AIR MELALUI TEKNIK MEMBRAN CAIR FASA RUAH Awfal M. Zen, Refinel, dan Olly Norita Tetra	14-20
4. MODIFIKASI SILIKA MESOPORI DENGAN ANILIN SEBAGAI SUPPORT KATALIS Ni(II); SINTESIS DAN KARAKTERISASINYA Dina Putri Salim, Syukri, dan Yetria Rilda	21-26
5. SINTESIS DAN KARAKTERISASI LAPISAN TIPIS TiO ₂ BERPORI YANG DIDOPING DENGAN NITROGEN MELALUI METODE PEROKSO SOL-GEL UNTUK APLIKASI MATERIAL PEMBERSIH DIRI (<i>SELF CLEANING MATERIAL</i>) Diana Vanda Wellia, Yulia Eka Putri, Nurul Pratiwi, dan Safni	27-33
6. ISOLASI, KARAKTERISASI, DAN UJI SITOTOKSISITAS SENYAWA KUMARIN DARI EKSTRAK ETIL ASETAT KULIT BATANG JARAK KEPYAR (<i>Ricinus communis L.</i>) Hasnirwan, Bustanul Arifin, Eka Putri	34-39
7. STUDI PERBANDINGAN PROFIL METABOLIT SEKUNDER DAN TOKSISITAS DARI PRODUK EKSTRAK KERING KULIT MANGGIS M. Satria Rizaldi, Syafrizayanti, dan Mai Efdi	40-44

ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA TRITERPENOID DARI KULIT BATANG TUMBUHAN KERSEN (*Muntingia calabura.L*)

Norman Ferdinal*, Bustanul Arifin, dan Fathul Rahmi

Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: ferdinaln@yahoo.co.id

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Isolation and characterization of triterpenoids compounds have been done successfully to hexane extract of bark cherry plant (*Muntingia calabura.L*). Extraction sample of cherry extract was done by using maceration method. Compound isolation was done by using column chromatography method with eluent system is SGP (Step Gradient Polarity). Isolated compound obtained in the form of a white crystalline solid needle at melting point is 131-132°C and became maroon after reagent is added LB (*Liebermann Burchard*). At Ultraviolet spectroscopy showed a maximum wavelength absorption at 202 nm. FT-IR spectroscopy showed bending CH₂ and bending CH₃ at a wavelength of 1465.62 and 1382.36 cm⁻¹ and other groups such O-H stretching, C-O stretching, C-H alkane and C=C stretching terisolasi.

Keywords: Extraction, Isolation, *Muntingia calabura.L.*, Triterpenoid.

I. Pendahuluan

Tumbuhan merupakan gudang dari berbagai jenis senyawa kimia khususnya metabolit sekunder yang berkorelasi dengan khasiat dan manfaat yang dimilikinya. Dapat dikatakan bahwa tumbuhan dapat dijadikan sumber obat-obatan herbal yang lebih disukai oleh masyarakat. Masyarakat lebih banyak menggunakan tumbuhan obat sebagai pertolongan pertama dalam mengatasi suatu penyakit karena lebih mudah untuk didapatkan dan tidak terlalu beresiko[1] WHO telah merekomendasikan penggunaan tumbuhan obat dalam pemeliharaan kesehatan masyarakat, pencegahan dan pengobatan penyakit. Salah satu tumbuhan yang dapat dimanfaatkan sebagai tumbuhan obat adalah tumbuhan kersen (*Muntingia calabura L.*)[2].

Bagian tumbuhan kersen seperti daun dan buah dapat digunakan langsung dalam mengatasi beberapa jenis penyakit. Daun kersen dapat direbus atau direndam dalam air sebagai obat batuk, peluruh dahak, dan juga dapat mengurangi pembengkakan kelenjar prostat, menurunkan panas, menghilangkan sakit kepala[3], flu[1] dan mengobati penyakit asam urat. Buah yang telah masak dapat digunakan untuk obat sakit kuning, diabetes dan penyakit lainnya

yaitu dengan cara mengkonsumsi buah kersen secara rutin 9 butir 3 kali sehari. Beberapa literatur telah melaporkan bahwa tumbuhan kersen memiliki kandungan metabolit sekunder sehingga berkhasiat dalam melawan hipotensi, antinosisseptik, antioksidan[4], antiinflamasi[5], dan antimikroba[6].

Pada penelitian sebelumnya tumbuhan ini dilaporkan dapat berkhasiat sebagai antiinflamasi yang menyebabkan penyakit mastitis pada sapi atau binatang ternak yang terserang bakteri patogen[7]. Mastitis pada sapi disebabkan karena adanya biakan bakteri. Tiga bakteri penyebab utama penyakit mastitis subklinis adalah bakteri *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus agalactiae*, dan *Eschericia coli* sehingga mengakibatkan terjadinya peradangan pada hewan ternak tersebut[6].

II. Metodologi Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian yaitu metanol distilat, n-heksana distilat, etil asetat distilat, akuades, silika gel 60 (0,063-0,200 mm), plat kromatografi lapis tipis (silika gel 60 F₂₅₄), pereaksi untuk uji fitokimia (Meyer, *Liebermann-Burchard*, besi (III) klorida 1 %, asam klorida, kloroform, asam asetat, bubuk magnesium, natrium hidroksida 1%.

Peralatan yang digunakan untuk proses isolasi dan pemurnian yaitu seperangkat alat distilasi, *rotary evaporator* (Heidolph Laborota 4000), oven, kolom kromatografi, neraca analitik, *chamber*, plat KLT, dan Lampu UV (λ 254 dan 356 nm). Untuk mengukur titik leleh digunakan *Melting Point* (Stuart SMP10). Untuk proses karakterisasi dengan spektrum ultraviolet digunakan spektrofotometer ultraviolet visible (Shimadzu PharmaSpec UV-1700) dan spektrum IR dengan spektrofotometer inframerah (Thermo Scientific Nicolet iS10).

2.2 Prosedur Penelitian

2.2.1 Persiapan Sampel

Kulit batang kersen diambil di Padang, Provinsi Sumatera Barat Indonesia pada bulan Desember 2014 sebanyak 4,95 kg. Identifikasi tumbuhan dilakukan di Herbarium Universitas Andalas. Sampel dikeringanginkan pada udara terbuka dan tidak terkena cahaya matahari secara langsung. Setelah sampel kering selanjutnya dirajang dan dihaluskan.

2.2.2 Uji Fitokomia

1. Uji fenolik, flavonoid, saponin, triterpenoid, dan steroid

Seberat 4 gram sampel segar dipotong kecil-kecil, dihaluskan dan dimasukkan ke dalam sebuah erlenmeyer 100 mL, dididihkan dengan 25 mL etanol selama 15 menit, saring selagi panas ke dalam erlenmeyer 50 mL dan biarkan seluruh etanol menguap sampai kering. Tambahkan kloroform dan air suling (1:1) sebanyak 5 mL masing-masingnya. Kocok dengan baik, kemudian pindahkan ke dalam sebuah tabung reaksi, biarkan beberapa lama sehingga terbentuk dua lapisan kloroform-air. Lapisan kloroform di bagian bawah digunakan untuk pemeriksaan senyawa terpenoid dan steroid. Sedangkan lapisan air untuk pemeriksaan kandungan flavonoid, fenolik dan saponin.

a. Pemeriksaan fenolik

Lapisan air sebanyak 1 mL dimasukkan ke dalam tabung reaksi, kemudian ditambahkan pereaksi FeCl_3 . Terbentuknya warna biru sampai ungu menandakan adanya kandungan senyawa fenolik.

b. Pemeriksaan flavonoid

Lapisan air sebanyak 1 mL dimasukkan ke dalam tabung reaksi, kemudian ditambahkan asam klorida pekat dan beberapa butir bubuk magnesium, terbentuknya warna orange sampai merah menunjukkan adanya kandungan flavonoid.

c. Pemeriksaan saponin

Lapisan air sebanyak 1 mL dikocok kuat dalam sebuah tabung reaksi, terbentuknya busa yang tidak hilang dengan penambahan beberapa tetes HCl pekat menunjukkan adanya saponin.

d. Pemeriksaan triterpenoid dan steroid

Lapisan kloroform diambil dengan pipet tetes dan dimasukkan ke dalam tiga buah lubang plat tetes. Satu lubang sebagai pembanding dan dua lubang lainnya ditambahkan H_2SO_4 pekat kemudian ditambahkan anhidrida asetat. Terbentuknya warna hijau sampai hijau kebiruan menandakan adanya steroid, jika terbentuk warna merah sampai merah keunguan menandakan adanya triterpenoid.

2. Pemeriksaan alkaloid

Tiga lembar daun sampel dirajang kecil-kecil lalu dimasukkan ke dalam lumpang dan digerus dengan sedikit penambahan pasir, tambahkan ammonia dan kloroform. Ekstrak kloroform disaring dan dimasukkan ke dalam tabung reaksi, kemudian ditambahkan asam sulfat 2N kemudian dikocok. Lapisan asam dipisahkan ke dalam tabung reaksi lain kemudian ditambahkan beberapa tetes pereaksi Mayer. Terbentuknya endapan atau kabut putih menandakan positif kandungan alkaloid.

3. Pemeriksaan kumarin

Ekstrak metanol sampel diambil dengan kapiler kemudian ditotolkan pada plat KLT dan dielusi dengan eluen etil asetat. Noda yang muncul pada plat KLT dimonitor dengan lampu UV, setelah itu plat disemprot dengan NaOH 2%. Plat diamati dibawah lampu UV. Adanya noda yang berfluoresensi biru menandakan adanya kandungan kumarin.

2.2.3 Ekstraksi Kulit Batang Kersen
 Sebanyak 1,3 kilogram sampel kering yang berupa serbuk halus, diekstrak dengan metode maserasi dengan menggunakan pelarut heksana. Maserasi dengan pelarut heksana dilakukan selama 3-4 hari kemudian disaring dan dilakukan berulang kali hingga intensitas warna hasil maserasi berkurang. Hasil maserasi digabungkan dan diuapkan pelarutnya dengan menggunakan *rotary evaporator* pada suhu 40°C hingga didapatkan ekstrak kental heksana.

Ampas yang didapat dari hasil maserasi heksana, dimaserasi kembali dengan pelarut etil asetat selama 3-4 hari dan dilakukan hingga intensitas warna maserat berkurang. Hasil dari maserasi kemudian digabungkan dan diuapkan pelarutnya dengan menggunakan *rotary evaporator* dengan suhu 40°C hingga didapatkan ekstrak kental etil asetat. Pada ekstrak kental yang diperoleh dilakukan uji fitokimia dilanjutkan untuk kromatografi kolom.

2.2.3 Kromatografi

Ekstrak kental diambil sedikit dan dilarutkan dengan heksana. Larutan tersebut ditotolkan pada plat KLT yang berukuran 6 x 1 cm. Plat KLT dimasukkan ke dalam *chamber* yang berisi eluen. Eluen dibiakan mengelusi hingga batas atas, dilakukan penampakan noda dengan lampu UV pada panjang gelombang 254 nm dan 365 nm. Berdasarkan hasil kromatografi lapis tipis pendahuluan dapat ditentukan metoda yang digunakan pada kromatografi kolom. Metoda yang digunakan yaitu metoda SGP (*Step Gradient Polarity*).

Ekstrak heksana kulit batang kersen ditimbang sebanyak 2 gram. Kemudian dimasukkan ke dalam lumpang dan digerus secara perlahan. Selama digerus, tambahkan sedikit demi sedikit silika gel ke dalam lumpang sampai perbandingan ekstrak : silika gel (1:1). Campuran ekstrak dan silika gel terus digerus sampai berbentuk bubuk yang homogen. Sampel yang telah di preadsorpsi dimasukkan ke dalam kolom secara

perlahan. Sistem yang digunakan pada kromatografi kolom adalah sistem eluen SGP (*Step Gradient Polarity*) dimulai dari pelarut yang non polar hingga polar. Pelarut yang digunakan adalah dimulai dari heksana, etil asetat dan metanol. Silika gel yang digunakan sebanyak 65 gram. Selanjutnya dilakukan kromatografi lapis tipis pada masing- masing fraksi, fraksi yang memiliki pola noda dan nilai Rf yang sama digabungkan. Pelarut pada masing-masing fraksi diuapkan, didapatkan padatan putih. Padatan putih dicuci dengan pelarut heksana dan etil asetat. Selanjutnya dilakukan uji kemurnian dan karakterisasi menggunakan spektroskopi IR dan spektroskopi UV.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Uji Fitokimia

Kulit batang kersen yang telah dipersiapkan dilakukan uji fitokimia untuk mengetahui senyawa metabolit sekunder yang terdapat didalamnya. Hasil uji fitokimia dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1 Hasil uji fitokimia kulit batang kersen

Senyawa Kimia	Pereaksi	Pengamatan	Hasil
Saponin	H ₂ O	Tidak ada busa	-
Fenolik	FeCl ₃	Hijau gelap	√
Flavonoid	Sianidin test (HCl+ Mg)	Merah muda lembayung	√
Triterpenoid	Lieberman n-Burchard	Merah kecoklatan	√
Steroid	Lieberman n-Burchard	Hijau	√
Alkaloid	Mayer	Bening	-
Kumarin	NaOH 1 %	Flouresensi Biru	√

Keterangan:

√ = ada

- = tidak ada

Dari data tabel di atas, diketahui bahwa kulit batang kersen mengandung fenolik, flavonoid, triterpenoid, steroid, dan kumarin.

Tabel 2 Uji fitokimia ekstrak heksana

Senyawa Kimia	Pereaksi	Hasil
Saponin	H ₂ O	-
Fenolik	FeCl ₃	-
Flavonoid	Sianidin test (HCl + Mg)	-
Triterpenoid	Liebermann-Burchard	√
Steroid	Liebermann-Burchard	√
Alkaloid	Mayer	-
Kumarin	NaOH 1 %	√

Ekstrak heksana mengandung senyawa triterpenoid, steroid dan triterpenoid.. Hasil uji fitokimia masing-masing fraksi dapat dilihat pada Tabel2.

3.2 Kromatografi

Hasil pemisahan menggunakan kromatografi kolom diperoleh sebanyak 31 fraksi. Masing-masing fraksi di KLT, digabungkan berdasarkan pola noda yang sama. Hasil Analisis KLT dari pemisahan dengan kromatografi kolom dapat dilihat pada Tabel 3.4

Tabel 4 Hasil analisis KLT dari pemisahan dengan kromatografi kolom

No.	Fraksi	Pola Noda	Rf
1.	-	-	-
2.	A	4 noda	0,795; 0,750; 0,705; 0,640
3.	B	1 noda, tailing	0,477
4.	C	2 noda	0,545; 0,509
5.	D	3 noda	0,709; 0,618; 0,545
6.	E	3 noda	0,655; 0,364; 0,182
7.	F	2 noda	0,613; 0,545
8.	G	3 noda	0,591; 0,318; 0,204
9.	H	-	-
10.	I	2 noda	0,590; 0,409
11.	J	3 noda	0,833; 0,729; 0,375
12.	K	3 noda	0,860; 0,780; 0,660
13.	L	2 noda	0,890; 0,600
14.	M	2 noda	0,846; 0,788
15.	N	1 noda, tailing	0,788
16.	O	1 noda, tailing	0,666
17.	P	3 noda,	0,796; 0,666;

		tailing	0,593
18.	Q	3 noda	0,694; 0,408; 0,367
19.	R	3 noda	0,491; 0,386; 0,105
20.	S	2 noda	0,428; 0,265
21.	T	3 noda	0,408; 0,265; 0,220
22.	U	2 noda	0,540; 0,145
23.	V	3 noda	0,545; 0,490; 0,145
24.	W	1 noda, tailing	0,563
25.	X	-	-
26.	Y	Tailing	-
27.	Z	Tailing	-
28.	a	Tailing	-
29.	b	Tailing	-
30.	c	Tailing	-
31.	d	Tailing	-
32.	e	Tailing	-

Dari hasil hasil KLT didapatkan bahwa kromatogram yang paling sederhana terdapat pada vial nomor 44-49, karena memiliki pola noda dan nilai Rf yang sama dan kuantitas yang lebih banyak maka vial 44 hingga vial 49 digabung. Berdasarkan hasil kromatografi kolom diperoleh padatan putih berupa kristal jarum yang memiliki noda tunggal pada vial nomor 44-49. Endapan yang didapat dimurnikan dengan cara pencucian.

Pencucian dilakukan dengan menggunakan pelarut heksana dan etil asetat. Pelarut yang digunakan untuk mencuci endapan dipindahkan ke dalam vial lain, dibiarkan beberapa hari hingga pelarut menguap dan terbentuk sisa kering.

Senyawa triterpenoid hasil isolasi memiliki titik leleh 131-132°C. Berdasarkan pengujian fitokimia terhadap senyawa hasil isolasi senyawa yang didapatkan merupakan golongan triterpenoid karena terjadi perubahan warna dari bening menjadi merah kecoklatan dengan penambahan pereaksi *Liebermann-Burchard*.

Data spektrum UV dapat mengidentifikasi senyawa yang mengandung ikatan rangkap berkonjugasi, senyawa aromatik, gugus

untuk mengidentifikasi gugus tertentu seperti gugus ulur O-H, ulur C-O, C=C terisolasi dan ulur C-H alkana, tekuk CH₂ dan tekuk CH₃.

Ucapan Terima Kasih

Di akhir kata, penulis mengucapkan terima kasih kepada analis Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam yang telah banyak memfasilitasi penulis selama penelitian.

Referensi

1. Mahmood, N. D., Mamat, S. S., Kamisan, F. H., Yahya, F., Kamarolzaman, M. F. F., Nasir, N., Mohtarrudin, N., Tohid, S. F. M. d., Zakaria, Z. A., **2014**, Amelioration of Paracetamol-Induced Hepatotoxicity in Rat by the Administration of Methanol Extract of *Muntingia calabura* L. Leaves, *BioMed Research International*, 1-10.
2. Wahhab, R. H., **2012**. Uji Efek Ekstrak Daun Kersen (*Muntingia Calabura* L) Terhadap Kadar Alanine Aminotransferase (Alt) Pada Tikus Yang Diinduksi Asetaminofen, *Naskah Publikasi*.
3. Arum, Y. P., Supartono, Sudarmin, **2012**, Isolasi dan Uji Daya antimikroba Ekstrak Daun Kersen (*Muntingia calabura*), *Jurnal MIPA*, 35(2), 165-174.
4. Zakaria, Z. A., Mohamed, A. M., Jamil, N. S., Rofiee, M. S., Hussain, M. K., Sulaiman, M. R., The, L. K., Salleh, M. Z., **2011**, In vitro antiproliferative and antioxidant activities of the extracts of *Muntingia calabura* leaves. *The American Journal of Chinese Medicine*, 39, 183.
5. Preethi, K., Premasudha, P., and Keerthana, K., **2012**, Anti-inflammatory activity of *Muntingia calabura* fruits, *Pharmacognosy Journal*, 4 (30), 51-56.
6. Sholikhatin, E., Sarwiyono, Surjowardojo, P., **2014**. Ekstrak Etanol Daun Kersen (*Muntingia calabura* L.) Sebagai Antimikroba Terhadap Bakteri *Streptococcus agalactiae* Pada Sapi, *Fakultas Peternakan Universitas Brawijaya*, Malang.
7. Prawira, M. Y., Sarwiyono, Surjowardojo, P., **2013**. Daya Hambat Dekok Daun Kersen (*Muntingia Calabura* L.) Terhadap Pertumbuhan Bakteri *Staphylococcus Aureus* Penyebab Penyakit Mastitis Pada Sapi Perah, *Universitas Brawijaya*, Malang.

MEMPELAJARI PEMBENTUKAN KOMPLEKS ANTARA TAUTOMER GUANIN DENGAN SENYAWA METABOLIT AKTIF DAIDZEIN MENGGUNAKAN METODE SEMIEMPIRIS AUSTIN MODEL 1 (AM1)

Imelda*, Annisa Iskha, Emdeniz

Laboratorium Kimia Fisika Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

E-mail: imeldai@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA UNAND, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Formation analysis of the complex has been made between the active metabolites compounds of flavonoids daidzein with guanine. This research has been conducted to analysis the guanine tautomers that are most likely formed and most stable as well as the most complex formed between the active metabolite compounds of flavonoid daidzein with guanine. The analysis using the semiempirical austin model 1(AM1) method. The results show that formation of the most stable guanine tautomer and most formed based on total energy and heat of formation is the guanine 1. Based on the total energy and the heat of formation, guanine 1-isoflavone diol epoxide complex and guanine 1-isoflavone diketone complex are the most stable and most easily formed complex. Based on solubility guanine 5-isoflavone diol epoxide complex and guanin 2-isoflavone diketone complex are the most difficult dissolved. Based on electron transfer guanine 10-isoflavone diol epoxide and guanine 10-isoflavone diketone complex have most electron transfer. Based on bond length, guanine 10-isoflavone diol epoxide and guanine 4-isoflavone diketone have short bond length.

Keywords: tautomericguanine, flavonoids, semiempiricalAM1, daidzein

I. Pendahuluan

Flavonoid dalam tubuh manusia berfungsi sebagai antioksidan yang dapat menghambat pertumbuhan radikal bebas. Flavonoid merupakan senyawaan fenol yang dimiliki oleh sebagian besar tumbuhan hijau dan biasanya terkonsentrasi pada biji, buah, kulit buah, kulit kayu, daun, dan bunga. Flavonoid memiliki cincin benzen bebas, dalam metabolismenya cincin benzen ini dibantu oleh beberapa enzim yaitu enzim mikrosomal P-450, enzim epoksida hidrase, dan enzim glutathion-S-transferase akan membentuk isoflavon diketon dan isoflavon diol epoksida yang merupakan senyawa metabolit aktif. Enzim akan mengoksidasi senyawa isoflavonoid dan membentuk molekul oksida yang tidak stabil dan berubah menjadi diol epoksida dan diketon yang cenderung berikatan dengan gugus basa nitrogen pada asam nukleat, sehingga akan menyebabkan terjadi mutagen yang mengakibatkan timbulnya penyakit kanker dan tumor [1].

Proses terbentuknya sel kanker yang diawali dengan adanya kerusakan DNA atau mutasi

pada gen-gen pengatur pertumbuhan dinamakan proses karsinogenesis. Mutasi tersebut umumnya disebabkan karena adanya paparan senyawa karsinogen Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) dan senyawa organik lain seperti benzen, benzen (a) pyrene, kloroform dan *Polychlorinated Biphenyls* (PCBs) yang dapat membentuk metabolit aktif berupa diol epoksida dan diketon [2].

Salah satu basa asam nukleat yang berperan dalam pembentukan kompleks dengan senyawa isoflavon diol epoksida dan isoflavon diketon adalah guanin yang merupakan basa DNA golongan purin. Berdasarkan hal tersebut kita perlu mengetahui dalam bentuk seperti apa senyawa tersebut mungkin terbentuk di dalam tubuh [3].

Untuk dapat mengetahui bentuk struktur tautomer guanin yang mudah terbentuk dan dapat berinteraksi dengan senyawa isoflavon diol epoksida dan isoflavon diketon dalam tubuh perlu dikembangkan desain molekul baik dengan cara sintesis langsung maupun dengan pendekatan pemodelan menggunakan konsep-

konsep kimia komputasi. Metode kimia komputasi ini terdiri dari mekanika molekular, semiempiris, *ab initio*, dan *Density Functional Theory* (DFT). Dengan menggunakan metode kimia komputasi memungkinkan kita untuk melakukan penentuan struktur dan sifat suatu sistem kimia dengan cepat serta biaya dan waktu dapat lebih efisien [4].

Pada penelitian ini dilakukan analisis dengan menggunakan metode semiempiris AM1. Dengan menggunakan metode ini dapat diketahui bentuk tautomer guanin, isoflavon diol epoksida dan isoflavon diketon yang mudah terbentuk, serta pembentukan kompleks antara tautomer guanin dengan isoflavon diol epoksida dan tautomer guanin dengan isoflavon diketon sehingga akan berpotensi menimbulkan kanker dan tumor. Parameter yang akan dihitung yaitu energi total, energi HOMO dan LUMO, panas pembentukan, energi hidrasi, dan panjang ikatan. Selain itu juga nilai potensial kimia (μ), kekerasan kimia (η), indeks elektrofilitas (ω), dan transfer elektron (ΔN) untuk menganalisa bentuk kompleks yang mungkin terbentuk [4].

II. Metodologi Penelitian

2.1 Tempat dan Waktu

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Januari-Juni 2016 di Laboratorium Kimia Komputasi Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas.

2.2 Alat dan Bahan

Dalam penelitian ini menggunakan peralatan komputer dengan prosesor intel® GMA 4500MHD intel® Core™2 Duo Processor T6600, 2,2 GHz, memori 1GB HDD 320 GB. Adapun perangkat lunak (*software*) yang digunakan untuk mengolah data yang diperoleh dari literatur adalah sistem operasi *Windows™* 2000, *Hyperchem™* for *Windows* versi 7 untuk mengoptimasi geometri senyawa.

2.3 Molekul yang diamati

Molekul yang diamati pada penelitian ini adalah tautomer guanin yang berjumlah 10 dan kompleks antara tautomer tersebut dengan

senyawa metabolit aktif diol epoksida dan diketon dari flavonoid daidzein.

2.4 Prosedur Kerja

Dalam penelitian ini, untuk menggambarkan struktur setiap senyawa dibuat dengan menggunakan paket program *Hyperchem for Windows* versi 7. Proses selanjutnya adalah melakukan optimasi geometri molekul berupa minimasi energi molekul untuk memperoleh konformasi struktur paling stabil. Perhitungan dilakukan dengan metode semiempiris AM1 dengan RMS gradient 0.001 kkal/Å mol dan *maximum cycle* 500 atau sesuai dengan yang dibutuhkan. Metode optimasi dilakukan berdasarkan algoritma Polak-Ribiero. Keadaan struktur paling stabil ditandai dengan didapatkan energi total terendah. Untuk mendapatkan luaran data dilakukan perhitungan *single point* terhadap masing-masing molekul yang telah dioptimasi. Langkah kerja tersebut adalah untuk tautomer guanin, senyawa metabolit aktif dari flavonoid yang berbentuk diol epoksida dan diketondan penggabungan dari kedua senyawa tersebut.

Tahap selanjutnya dari penelitian ini adalah berdasarkan energi HOMO dan LUMO yang didapatkan dari tautomer guanin dan senyawa metabolit aktif dari flavonoid sehingga bisa ditentukan nilai potensial kimia (μ), kekerasan kimia (η), indeks elektrofilitas (ω), dan transfer elektron (ΔN).

III. Hasil dan Pembahasan

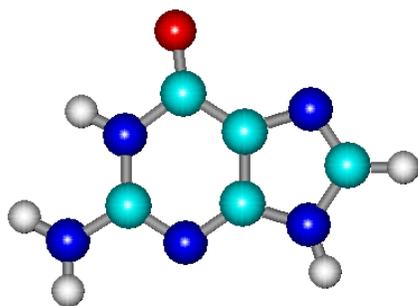
3.1 Analisis Tautomer Guanin

3.1.1 Kestabilan Tautomer Guanin

Tautomer dari guanin dioptimasi dengan menggunakan metode semiempiris AM1 sehingga didapatkan energi total dari masing-masing tautomer guanin. Energi total yang diperoleh digunakan untuk menentukan tautomer yang paling stabil. Semakin negatif energi total yang diperoleh maka semakin stabil senyawa tersebut. Dari 10 tautomer guanin yang ada, yang memiliki energi total paling negatif yaitu guanin 1 dengan energi total -47563.8256367 kkal/mol, hal ini menunjukkan bahwa guanin 1 yang paling stabil terbentuk dibandingkan dengan tautomer guanin lainnya.

Tabel 1. Energi total tautomer guanin

Tautomer guanin	Energi total (kcal/mol)
Guanin 1	-47563,8256367
Guanin 2	-47561,3551417
Guanin 3	-47556,5311478
Guanin 4	-47552,7346021
Guanin 5	-47552,1284163
Guanin 6	-47556,6204207
Guanin 7	-47556,6224901
Guanin 8	-47560,4979476
Guanin 9	-47557,3517389
Guanin 10	-47559,0814787



Gambar 1. Tautomer guanin yang paling mungkin terbentuk

Keterangan:

- = Karbon
- = Nitrogen
- = Oksigen
- = Hidrogen

3.1.2. Energi Hidrasi dan Panas Pembentukan Tautomer Guanin

Energi hidrasi tautomer guanin menunjukkan kelarutan tautomer guanin di dalam air. Energi hidrasi ini merupakan energi yang dilepaskan ion-ion gas terlarut dalam air. Semakin tinggi energi hidrasi tautomer guanin semakin sulit tautomer guanin tersebut larut di dalam air tubuh. Tautomer guanin yang dioptimasi

masing-masing memiliki energi hidrasi yang berbeda-beda. Guanin 2 memiliki energi hidrasi tertinggi yaitu -15,78 kkal/mol. Hal ini menunjukkan bahwa guanin 2 lebih sulit larut di dalam tubuh dibandingkan dengan tautomer guanin lainnya.

Panas pembentukan menunjukkan mudah atau sulitnya suatu senyawa terbentuk. Semakin rendah panas pembentukan tautomer guanin semakin mudah tautomer guanin tersebut terbentuk. Dari 10 tautomer guanin yang ada, panas pembentukan yang paling rendah adalah pada guanin 1, yaitu 48.6345633 kkal/mol. Rendahnya nilai ini berarti guanin 1 yang paling mudah terbentuk.

Tabel 2. Panas pembentukan dan energi hidrasi tautomer dan rotomer guanin

Tautomer	Panas Pembentukan (kcal/mol)	Energi hidrasi (kcal/mol)
Guanin 1	48,6345633	-15,80
Guanin 2	51,1050583	-15,78
Guanin 3	55,9290522	-15,93
Guanin 4	59,7255979	-16,30
Guanin 5	60,3317837	-16,36
Guanin 6	55,8397793	-16,25
Guanin 7	55,8377099	-16,27
Guanin 8	51,9622524	-20,02
Guanin 9	55,1084611	-20,06
Guanin 10	53,3787213	-20,59

3.2. Analisis interaksi tautomer guanin dengan senyawa isoflavon diol epoksida dan isoflavon diketon
 Interaksi tautomer guanin dengan senyawa isoflavon diol epoksida dioptimasi menggunakan metoda semiempiris AM1, dan didapatkan energi total dari masing-masingnya berbeda-beda. Berdasarkan hasil optimasi interaksi antara guanin 1 dengan isoflavon diol epoksida memiliki energi total yang paling rendah yaitu -140923.2795207 kkal/mol. Hal ini

menunjukkan bahwa guanin 1 dengan isoflavon diol epoksida yang paling stabil. Sedangkan interaksi tautomer guanin dengan senyawa isoflavon diketon juga didapatkan energi total yang berbeda, hasilnya guanin 1 dengan senyawa isoflavon diketon memiliki energi total yang paling rendah yaitu -132548.7490311 kkal/mol, ini menunjukkan guanin 1 dengan diketon paling stabil diantara kompleks lain yang terbentuk.

Energi hidrasi ini menunjukkan tingkat kelarutan yang dimiliki oleh senyawa dalam H₂O. Untuk energi hidrasi berdasarkan hasil optimasi yang memiliki energi hidrasi paling besar adalah guanin 5 dengan senyawa isoflavon diol epoksida dan guanin 2 dengan senyawa isoflavon diketon. Hal ini menunjukkan senyawa tersebut sulit larut didalam air. Berdasarkan energi hidrasi kompleks guanin 5- isoflavon diol epoksida dan kompleks guanin 2- isoflavon diketon adalah kompleks yang paling mungkin bersifat karsinogen

Panas pembentukan menunjukkan mudah atau sulitnya suatu senyawa terbentuk. Semakin rendah panas pembentukan senyawa semakin mudah senyawa tersebut terbentuk. Panas pembentukan antara interaksi tautomer guanin dengan senyawa isoflavon diol epoksida menunjukkan bahwa guanin 6 dengan senyawa isoflavon diol epoksida memiliki nilai panas pembentukan yang paling rendah yaitu sebesar -137.0319955 kkal/mol, nilai negatif pada panas pembentukan menunjukkan terjadinya reaksi eksoterm yaitu reaksi yang melepas energi dalam bentuk panas. Sedangkan untuk tautomer guanin dengan senyawa isoflavon diketon yang paling mudah terbentuk adalah guanin 1 dengan isoflavon diketon yang memiliki nilai panas pembentukan sebesar -56.3048191 kkal/mol. Dari keadaan diatas dapat terlihat guanin 6 dengan isoflavon diol epoksida dan guanin 1 dengan isoflavon diketon yang paling mudah terbentuk.

Panjang ikatan yang terjadi pada kompleks isoflavon diol epoksida dengan tautomer guanin menunjukkan kekuatan ikatan pada kompleks, panjang ikatan yang semakin kecil menunjukkan kekuatan ikatannya semakin kuat

dan sebaliknya jika panjang ikatan semakin besar menunjukkan ikatannya semakin lemah. Untuk senyawa kompleks antara guanin dengan isoflavon diol epoksida, yang memiliki nilai panjang ikatan terkecil adalah guanin 10 dengan isoflavon diol epoksida, hal ini menunjukkan ikatan yang terjadi antara guanin 10 dengan isoflavon diol epoksida lebih kuat dibandingkan kompleks lainnya. Sedangkan nilai panjang ikatan terbesar guanin 2 dengan isoflavon diol epoksida.

Untuk kompleks guanin dengan isoflavon diketon yang memiliki nilai panjang ikatan terkecil adalah guanin 4 dengan isoflavon diketon dan nilai panjang ikatan terbesar adalah guanin 1 dengan isoflavon diketon, hal ini menunjukkan ikatan antara guanin 4 dengan isoflavon diketon lebih kuat dibandingkan dengan kompleks lainnya.

3.3. Potensial Kimia (μ), Kekerasan Kimia (η), Indeks Elektrofilitas (ω)

Nilai potensial kimia (μ), kekerasan kimia (η), dan indeks elektrofilitas (ω) diperoleh dari perhitungan manual berdasarkan energi HOMO dan LUMO dari interaksi senyawa isoflavon diol epoksida dengan tautomer guanin, senyawa isoflavon diketon dengan tautomer guanin. Dari nilai potensial kimia (μ) dan kekerasan kimia (η) dari interaksi senyawa isoflavon diol epoksida dengan tautomer guanin, senyawa isoflavon diketon dengan tautomer guanin dan 10 tautomer dari guanin terlihat bahwa antara nilai potensial kimia (μ) dan kekerasan kimia (η) berbanding terbalik, semakin besar nilai potensial kimia (μ) nilai kekerasan kimia (η) semakin kecil dan sebaliknya.

Tabel 3. Potensial Kimia (μ), Kekerasan Kimia (η), Indeks Elektrofilitas (ω) tautomer guanin

Tautomer dan rautomer	Potensial kimia (μ)	Kekerasan kimia (η)	indeks elektrofilitas (ω)
Guanin 1	-4,500084	4,179977	2,422353
Guanin 2	-4,470218	4,129002	2,419816

Guanin 3	-4,606389	4,413836	2,403671
Guanin 4	-4,561743	4,450803	2,337726
Guanin 5	-4,596514	4,475005	2,360661
Guanin 6	-4,634479	4,306956	2,493454
Guanin 7	-5,436991	3,517750	4,201673
Guanin 8	-4,449704	4,258736	2,324618
Guanin 9	-4,529633	4,211542	2,435874
Guanin 10	-4,421337	4,265761	2,291293

Nilai potensial kimia (μ) dari 10 tautomer guanin pada tabel 3.4 didapatkan guanin 10 memiliki nilai potensial kimia (μ) paling besar diantara tautomer lainnya. Nilai potensial kimia berbanding terbalik dengan elektronegatifitas, semakin besar nilai potensial kimia semakin kurang elektronegatifitas senyawa tersebut dan semakin kecil nilai potensial kimia semakin besar elektronegatifitas senyawa tersebut. Pada tabel menunjukkan guanin 10 memiliki nilai potensial kimia (μ) paling besar dan paling kurang elektronegatif dibandingkan dengan tautomer guanin lainnya, sehingga guanin 10 lebih cenderung menjadi pendonor elektron diantara 9 tautomer guanin lainnya. Jika guanin 10 berikatan dengan senyawa yang memiliki nilai potensial kimia (μ) yang lebih besar maka guanin 10 akan bertindak sebagai penerima elektron, sebaliknya jika guanin 10 berikatan dengan senyawa yang lebih kecil nilai potensial kimianya maka guanin 10 akan bertindak sebagai pendonor elektron. Tautomer guanin yang mempunyai nilai potensial kimia (μ) terkecil adalah guanin 7, sehingga guanin 7 akan menjadi pendonor elektron paling kecil diantara tautomer guanin lainnya.

Untuk nilai kekerasan kimia (η) dari tautomer guanin didapatkan guanin 7 memiliki nilai kekerasan kimia (η) paling kecil dibandingkan dengan tautomer guanin lainnya, yaitu 3,517750 dan guanin 5 mempunyai nilai kekerasan kimia (η) paling besar, yaitu 4,475005. Nilai kekerasan kimia (η) berbanding lurus dengan energi gap HOMO-LUMO (ΔE), semakin besar nilai kekerasan kimia semakin besar juga energi gap

HOMO-LUMO (ΔE), sedangkan semakin kecil nilai kekerasan kimia semakin kecil juga energi gap HOMO-LUMO (ΔE), Guanin 7 memiliki kekerasan kimia paling kecil dibandingkan dengan tautomer guanin lainnya.

Nilai indeks elektrofilisitas (ω) menunjukkan reaktivitas kimia dari suatu senyawa. Tautomer guanin yang memiliki nilai indeks elektrofilisitas (ω) paling kecil adalah guanin 10 dan paling besar adalah guanin 7. Hal ini menunjukkan bahwa guanin 10 kurang reaktif dan guanin 7 paling reaktif dibandingkan dengan tautomer guanin lainnya. Selain itu guanin 10 merupakan elektrofil lemah karena mempunyai nilai indeks elektrofilisitas rendah dibandingkan dengan 9 tautomer lainnya.

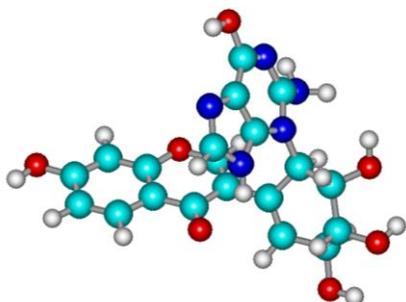
3.4. Nilai Transfer Elektron (ΔN) Guanin dengan Isoflavon diol epoksida dan Isolavon diketon

Nilai transfer elektron (ΔN) diperoleh dari perhitungan potensial kimia (μ) dan kekerasan kimia (η). Semakin besar nilai transfer elektron (ΔN) semakin mudah terbentuknya senyawa kompleks guanin dengan isoflavon diol epoksida atau senyawa kompleks guanin dengan isoflavon diketon. Transfer elektron (ΔN) menunjukkan pendonor atau penerima elektron pada suatu interaksi senyawa, nilai negatif pada transfer elektron (ΔN) menunjukkan bahwa senyawa tersebut bertindak sebagai penerima elektron dan nilai positif bertindak sebagai pendonor elektron. Pada tabel interaksi antara guanin dengan isoflavon diol epoksida, guanin 10 memiliki nilai paling tinggi dan bertindak sebagai donor elektron, sedangkan senyawa isoflavon diol epoksida bertindak sebagai penerima elektron. Untuk interaksi antara guanin dengan isoflavon diketon, guanin 10 juga memiliki nilai positif dibandingkan dengan tautomer yang lainnya. Ini membuktikan guanin 10 bertindak sebagai pendonor elektron dan isoflavon diketon sebagai penerima elektron.

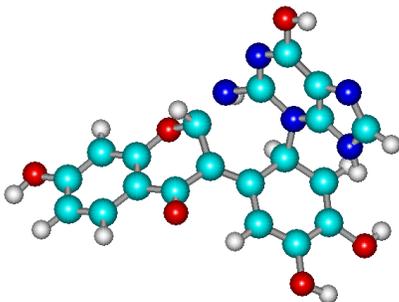
Besarnya nilai transfer elektron (ΔN) antara guanin dengan senyawa isoflavon diol epoksida menunjukkan bahwa kompleks yang paling memiliki nilai transfer elektron terbesar adalah guanin 10 dengan senyawa isoflavon diol

epoksida sedangkan kompleks antara guanin 7 dengan senyawa isoflavon diol epoksida memiliki nilai transfer elektron terkecil. Nilai transfer elektron (ΔN) antara guanin dengan senyawa isoflavon diol epoksida.

Dari nilai transfer elektron (ΔN) antara guanin dengan senyawa isoflavon diketon bentuk kompleks yang memiliki nilai transfer elektron terbesar adalah kompleks antara guanin 10 dengan senyawa isoflavon diketon, sedangkan yang memiliki nilai transfer elektron terkecil adalah kompleks antara guanin 7 dengan isoflavon diketon



Gambar 2. Senyawa kompleks guanin 10 dengan isoflavon diol epoksida



Gambar 3. Senyawa kompleks guanin 10 dengan isoflavon diketon

VI. Kesimpulan

Dari hasil analisa yang sudah dijelaskan maka dapat disimpulkan bahwa bentuk tautomer guanin yang paling stabil dan paling mudah terbentuk berdasarkan energi total dan panas pembentukannya adalah guanin 1. Berdasarkan energi totalnya dan panas pembentukan kompleks guanin 1-isoflavon diol epoksida dan guanin 1-isoflavon diketon paling stabil dan paling mudah terbentuk. Sedangkan untuk

kelarutannya kompleks guanin 5-isoflavon diol epoksida dan guanin 2-isoflavon diketon paling sulit larut yang menandakan bahwa kompleks ini yang paling mungkin bersifat karsinogen. Berdasarkan transfer elektron, kompleks guanin 10-isoflavon diol epoksida dan kompleks guanin 10-isoflavon diketon memiliki jumlah transfer elektron terbanyak dibandingkan bentuk kompleks lainnya. Untuk panjang ikatan didalam kompleks, kompleks guanin 10-isoflavon diol epoksida dan kompleks guanin 4-isoflavon diketon memiliki nilai panjang ikatan terkecil. Sedangkan kompleks antara tautomer guanin dengan isoflavon diol epoksida dan diketon yang memiliki nilai panjang ikatan terkecil adalah kompleks guanin 10-isoflavon diol epoksida.

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih diberikan kepada analis laboratorium Kimia Fisika Universitas Andalas yang telah membantu penulis selama penelitian berlangsung.

DAFTAR PUSTAKA

1. Abdallah, H.H., Janez, M., Matej, R., Vannajan, S.L., and Habibah, A.W., 2012 Chemical Reaction of Soybean Flavonoids with DNA: A Computational Study Using the Implicit Solvent Model, *International Journal of Molecular Sciences*, 1269-1283.
2. Harvey, R.G., and Nicholas, E.G., 1988 Intercalation and Binding of Carcinogenic Hydrocarbon Metabolites to Nucleic Acids, *American Chemistry Society*, 66-73.
3. Redha, A., 2010, Flavonoid: Struktur, Sifat Antioksidatif Dan Peranannya Dalam Sistem Biologis, *Jurnal Belian*, 196-202.
4. Kumar, S., and Abhay, K.P., 2013, Chemistry and Biological Activities of Flavonoids: An Overview, *The Scientific World J.*
5. Kim, S., Roel, V., Suramya, W., and Brent, A.J., 2006, Modeling Human Metabolism of Benzene Following Occupational and Environmental Exposures. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, 2246-2252.
6. Ingrid, M., dan Herry, S., 2014, Ekstraksi

- Antioksidan Dan Senyawa Aktif Dari Buah Kiwi (*Actinidia Deliciosa*), Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat, Universitas Katolik Parahyangan.
- Aini, N., Bambang, P., and Iqmal, T., 2007 Structure-AntioxsidantActivities Relationship Analysis Of Isoeugenol, Eugenol, Vanilin and Their Derivatives, *Indo. J. Chem*, vol 7 (1), 61 - 66.
 - Pietta, P.G., 2000, Flavonoid an Antioxsidant. *Journal National Product.*, 63. 1035-1045.
 - Zuhra, C.F., Juliati, Br.T., dan Harlince, S., 2008, Aktivitas Antioksidan Senyawa Flavonoid Dari Daun *Katuk (Sauropus Androgunus (L) Merr.)*, *Jurnal Biologi Sumatera*, 7 - 10.
 - Harvey, R.G., 2011, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Carcinogenicity, 28-36.
 - Harvey, R.G., 1987, Intercalation and Binding of Carcinogenic Hydrocarbo Metabolites to Nucleic Acids, New York University, 66-73.
 - Kartawiguna, E., 2001, Faktor-faktor yang berperan pada karsinogenesis, *Jurnal Kedokteran Trisakti*, Vol.20(11).
 - Meiyanto, E., Sri, S., Sri, T., Retno, M., dan Sugiyanto, 2007, Efek Kemopreventif Ekstrak Etanolik *Gynura procumbens (Lour)*, Merr Pada Karsinogenesis Kanker Payudara Tikus, *Majalah farmasi Indonesia*. 154-161.
 - Priyani, N., 2004, Sifat Fisik Dan Kimia DNA, USU digital library, Sumatera Utara.
 - Shabarni, G., Buku Ajar Bioteknologi Molekul, Universitas Padjadjaran.
 - Yekeler, H., 2000, Ab Initio Calculations of Solvent Effects on Guanine and Thioguanine tautomerism, *Indian Journal Of Chemistry*, Vol.39(A), 1231-1240.
 - Parajuli, R., 2012, Factors Governing The Stabilities Of Cu^+ Guanine And Zn^{2+} -Guanine Complexes : A DFT Study In The Gas Phase, *Journal Of Current Chemical & Pharmaceutical Sciences*, 179-189.
 - Pranowo, H.D., Pengantar Kimia Komputasi, *Austrian-Indonesian Centre For Computational Chemistry (AIC)*, Jurusan Kimia Fakultas MIPA UGM.
 - Imelda, Theresia, S.K., dan Hayatil, K.Y., 2010, Adsorpsi Atom Silikon Pada Permukaan Grafena dengan Metode AM1 Menggunakan Paket Hyperchem, *Makalah Seminar dan Rapat Tahunan BKS-PTN Indonesia Bag. Barat Bid. MIPA*, 1-2.
 - Tahir, I., Mohd, N.A., AKM, S.I., and Dahyar, A., 2011, Rational Design of Molecular Imprinting Polymer based on AM1 Semiempirical Study of Allopurinol-Methacrylic Acids Interactions, *Malaysian Technical Universities International Conference on Engineering & Technology (MUI CET)*.
 - P.Yan-Fen, and L.Tian-Bao, 2009, QSAR Study of Halogen Phenols Toxicity to *Tetrahymena Pyriformis*, *Chinese J. Struct. Chem.* Vol. 28(2), 218-222.
 - Padmanabhan, J., R, Parthasarathi., V, Subramanian., PK, Chattaraj ., 2016, Group Philicity and Electrophilicity as Possible Descriptors for Modeling Ecotoxicity Applied to Chlorophenols. *Chemical Research Toxicology*, 19:356-364.
 - Castillo, R., Juan, A., S2012, A DFT Study of the Reactivity Indexes of Ionic $[4 + 2^+]$ Diels-Alder Cycloaddition to Nitrilium and Immonium Ions. *Letters in Organic Chemistry*.

UJI SELEKTIVITAS TRANSPOR P-NITROFENOL DENGAN ADANYA ANILIN DAN FENOL DALAM FASA AIR MELALUI TEKNIK MEMBRAN CAIR FASA RUAH

Awfal M. Zen, Refinel*, Olly Norita Tetra

Laboratorium Elektro/Foto Kimia, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

**E-mail: nafirefinel21@yahoo.com*

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Specific ions separation system using bulk liquid membrane technic had been done. In the experiments, chloroform used as the membrane was used in separation p-nitrophenol in the presence of Phenol and aniline.. Compounds was transported between phase from source phase through membrane to receiver phase, which is consist of acceptor NaOH 0,1 M with pH condition of source phase 3, speed mixer was 340 rpm, time transport is 1,5 hours and 15 minutes equilibrium time in couple at concentration comparison 1 : 0 to 1 : 10. The measurement was done toward the maximum percentage transport of p-nitrophenol to receiving phase and percentage of p-nitrophenol remaining in the source phase using ultraviolet spectrophotometer. Base on statistic test by using ANNOVA method, it is significant effect to p-nitrophenol transport with added phenolic compounds and gived not significant effect with added aniline compounds.

Keywords: Transport of P-nitrofenol, Phenol, Aniline, Bulk Liquid Membrane

I. Pendahuluan

Kemajuan teknologi saat ini telah memperkenalkan pemanfaatan fasa cair sebagai membran yang merupakan salah satu metoda untuk mengatasi masalah lingkungan yang sering terjadi.. Membran cair merupakan pilihan yang handal dipakai disamping membran padat polimer yang dapat bersifat permeable, dapat dibentuk dari pelarut organik/anorganik tertentu dan ternyata dapat dioperasikan sebagai lintas transport dari komponen kimia yang akan dipisahkan[1]. Keselektifan membran cair terhadap komponen yang akan ditranspor diperoleh dengan menambahkan zat aditif tertentu sebagai mediator dan pengaturan kondisi yang tepat saat pemakaian membran sehingga tidak terjadi reaksi balik [2].

Proses pemisahan senyawa organik dari campuran dengan menggunakan membran cair telah banyak dipublikasikan. Berbagai macam penelitian tanpa adanya zat pembawa ("carrier") yang ditambahkan ke dalam membran cair sebagai mediator untuk memacu proses transport senyawa organik tersebut dalam pemisahannya telah banyak diuji keakuratannya

[3]. Teknik membran cair fasa ruah merupakan suatu metoda yang memanfaatkan membran cair untuk proses pemisahan. Dalam teknik ini membran cair tersebut memberikan seluruh fasilitas larutan dalam (ruah) dan antar mukanya untuk tempat terjadinya proses transport. Disini transport terjadi berdasarkan difusi, karena adanya perbedaan interaksi molekul pada antar muka [4]. Keuntungan dari metode pemisahan dengan membran cair fasa ruah ini adalah pelaksanaannya yang relatif lebih sederhana, pemakaian bahan kimia yang sedikit, fluks yang tinggi dan dapat digunakan secara kontinu [5]. Penelitian ini merupakan penelitian lanjutan tentang optimasi transport p-nitrofenol dengan teknik membran cair fasa ruah, dimana pada penelitian ini transport p-nitrofenol diuji keselektifannya dengan adanya senyawa anilin dan fenol. Penelitian ini dilakukan karena ketiga senyawa tersebut sering ditemui dalam lingkungan di rumah sakit yang sering digunakan dalam pembuatan obat-obatan, namun dibalik kegunaan senyawa tersebut ada dampak negatif yang ditimbulkan terhadap lingkungan seperti menimbulkan bau

yang kurang sedap serta bisa menimbulkan iritasi pada kulit apabila terkena zat tersebut [6].

II. Metodologi Penelitian

2.1 Alat dan Bahan yang digunakan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Spektrofotometer UV, pH meter Inolah, Neraca Precisa XT 220 A, sel membran cair fasa ruah, magnetik stirrer dan alat-alat gelas kimia lainnya. Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu anilin, p-nitrofenol, fenol, kloroform (CHCl_3), NaOH, HCl, NH_4OH pekat serta akuades.

2.2 Prosedur Penelitian

Pembuatan Reagen untuk Keperluan Analisis

Pembuatan Larutan Fasa Sumber

Ditimbang sejumlah 0,3697 g p-nitrofenol (BM = 139 g/mol), 0,2473 g anilin (BM = 93 g/mol) dan 0,2500 g fenol (BM = 94 g/mol). masing-masing dilarutkan dalam labu ukur 100 mL, larutan yang diperoleh adalah larutan yang mengandung p-nitrofenol 0,027 M, anilin 0,027 M dan fenol 0,027 M. Dipipet 0,2 mL masing-masing larutan tersebut kemudian dimasukkan kedalam labu ukur 50 mL, diatur pH larutan sesuai kondisi optimum transport p-nitrofenol yaitu pH 3 dengan menambahkan 5 mL HCl dan diencerkan dengan akuades sampai tepat batas, sehingga diperoleh larutan dengan perbandingan konsentrasi (1 : 1). Penelitian yang sama juga dilakukan untuk perbandingan konsentrasi 1 : 2, 1 : 4, 1 : 6, 1 : 8 dan 1 : 10.

Pembuatan Larutan Fasa Membran

Fasa membran yang berupa kloroform yang dipipet sebanyak 30 mL.

Pembuatan Larutan Fasa Penerima

Ditimbang sebanyak 0,4 gram NaOH (BM = 40 g/mol) dan dilarutkan dengan akuades dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas. Larutan fasa penerima yang diperoleh berupa NaOH dengan konsentrasi 0,1 M.

Penentuan Konsentrasi Zat dengan Spektrofotometer UV

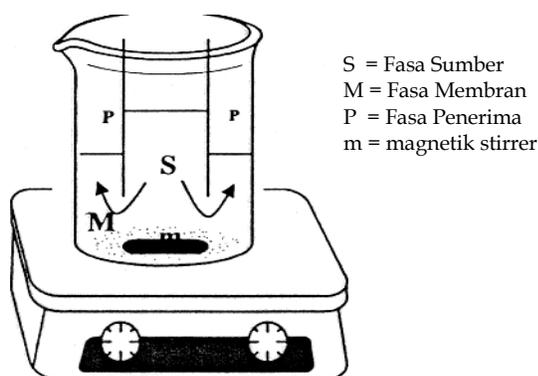
Konsentrasi senyawa organik tersebut di dalam fasa sumber dan fasa penerima sesudah operasi

ditentukan dengan spektrofotometer UV menggunakan metoda kurva kalibrasi. Pengukuran konsentrasi senyawa tersebut dilakukan dengan Spektrofotometer UV dengan menentukan λ_{max} masing-masing senyawa tersebut (anilin, p-nitrofenol dan fenol).

Kurva kalibrasi dibuat dengan memakai larutan standar zat yang sama kondisinya dengan larutan sampel. Nilai absorban larutan standar masing-masing senyawa tersebut dengan berbagai variasi konsentrasi ditentukan dengan spektrofotometer UV. Dari hasil pengukuran tersebut dibuat persamaan regresi linear masing-masing senyawa dengan mensubstitusikan harga absorban sampel yang diukur maka konsentrasi senyawa p-nitrofenol, fenol dan anilin tersebut dapat diketahui.

Teknik Pemisahan P-Nitrofenol, Fenol dan Anilin Melalui Teknik Membran Cair Fasa Ruah

Percobaan dilakukan pada kondisi optimum p-nitrofenol. Dimana ke dalam beaker gelas 50 mL (diameter dalam 2,03 cm) dimasukkan fasa membran berupa 30 mL larutan kloroform. Dalam larutan fasa membran ini dicelupkan sebuah tabung kaca silindris (diameter dalam 4,27 cm) dan dipipetkan 6 mL larutan fasa sumber berupa larutan p-nitrofenol, fenol dan anilin 0,027 M dengan pH 3. Diluar tabung gelas dipipetkan 12 mL fasa penerima NaOH 0,1 M. Teknis operasi dilakukan melalui pengadukan dengan memakai magnetik stirrer pada kecepatan 340 rpm selama 90 menit. Setelah pendiaman, fasa penerima dan fasa sumber diambil untuk diukur jumlah konsentrasi p-nitrofenol, fenol dan anilin yang terkandung di dalamnya dengan menggunakan spektrofotometer UV pada λ_{max} masing-masing senyawa tersebut.



Gambar 1. Model Percobaan Transpor Senyawa Organik Melalui Teknik Membran Cair Fasa Ruah

Pengaruh Konsentrasi Anilin dan Fenol yang Dicampurkan ke dalam Fasa Sumber Terhadap Persentase P-Nitrofenol dalam Fasa Sumber

Pada penelitian ini p-nitrofenol dimasukkan secara serentak berpasangan dengan masing-masing senyawa anilin dan fenol (dimana konsentrasi anilin dan fenol bervariasi) lalu dilakukan proses transport dengan teknik membran cair fasa ruah kemudian p-nitrofenol sisa dalam fasa sumber ditentukan dengan Spektrofotometer UV λ_{\max} masing-masing senyawa tersebut

Pengaruh Konsentrasi Anilin dan Fenol yang Dicampurkan ke dalam Fasa Sumber Terhadap Persentase P-nitrofenol dalam Fasa Penerima

Pada Penelitian ini p-nitrofenol dimasukkan secara bersamaan dengan dengan fenol dan anilin (konsentrasi anilin dan fenol bervariasi) dan dilakukan proses transport melalui teknik membran cair fasa ruah. Banyaknya senyawa p-nitrofenol yang ditranspor ke fasa penerima diperiksa dengan spektrofotometer UV λ_{\max} masing-masing senyawa tersebut.

Penentuan Konsentrasi Anilin dan Fenol Dalam Fasa Sumber Setelah Proses Transport Melalui Teknik Membran Cair Fasa Ruah Terhadap Fasa Sumber Campuran Anilin, Fenol dan P-Nitrofenol

Pada Penelitian ini p-nitrofenol dimasukkan secara bersamaan dengan dengan fenol dan

anilin (konsentrasi anilin dan fenol bervariasi) dan dilakukan proses transport melalui teknik membran cair fasa ruah. Banyaknya senyawa anilin dan fenol sisa yang terdapat pada fasa sumber diperiksa dengan menggunakan spektrofotometer UV λ_{\max} masing-masing senyawa tersebut.

Penentuan Konsentrasi Anilin dan Fenol Dalam Fasa Penerima Setelah Proses Transport Melalui Teknik Membran Cair Fasa Ruah Terhadap Fasa Sumber Campuran Anilin, Fenol dan P-Nitrofenol

Pada Penelitian ini p-nitrofenol dimasukkan secara bersamaan dengan dengan fenol dan anilin (konsentrasi anilin dan fenol bervariasi) dan dilakukan proses transport melalui teknik membran cair fasa ruah. Banyaknya senyawa anilin dan fenol yang ditranspor ke fasa penerima diperiksa dengan menggunakan spektrofotometer UV λ_{\max} masing-masing senyawa tersebut

Uji Statistik

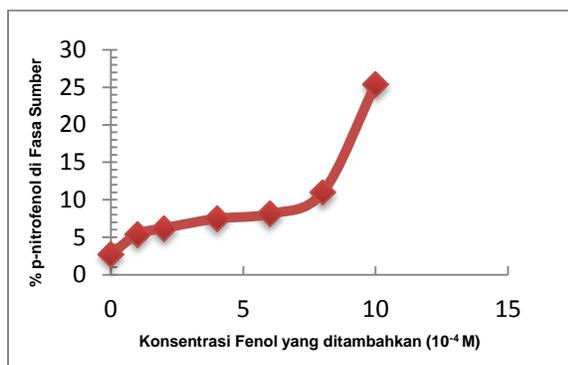
Untuk melakukan uji statistik digunakan table ANOVA, yaitu melalui uji F. Dimana Jika $F_t > F_h$, berbeda Signifikan.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Penentuan Pengaruh Konsentrasi Senyawa Fenol Terhadap Persentase Transpor P-nitrofenol

Pengaruh Konsentrasi senyawa Fenol Terhadap Persentase Transpor p-nitrofenol dalam Fasa Sumber

Transpor p-nitrofenol dari fasa sumber ke fasa penerima dengan adanya senyawa fenol sangat tergantung kepada kemampuan dari senyawa tersebut untuk berdifusi ke membran terus fasa penerima yaitu NaOH. Salah satu faktor yang mempengaruhi terjadinya proses difusi adalah kelarutan dari senyawa tersebut di dalam ketiga fasa yaitu fasa sumber, fasa membran dan fasa penerima. Disini kelarutan dalam pelarut organik kloroform mempengaruhi kemampuan senyawa tersebut untuk berdifusi kedalam fasa membran dan kemudian dipengaruhi pula oleh senyawa reagen stripping akseptor.



Gambar 2 Pengaruh Konsentrasi Senyawa Fenol Terhadap Persentase Transpor P-nitrofenol di Fasa Sumber

Kondisi Percobaan : Fasa sumber 6 mL p-nitrofenol 1×10^{-4} M dan senyawa lain dengan variasi konsentrasi tertentu, pH 3 ; fasa membran 30 mL kloroform ; fasa penerima NaOH 0.1 M ; waktu transport 1,5 jam ; waktu kesetimbangan 15 menit.

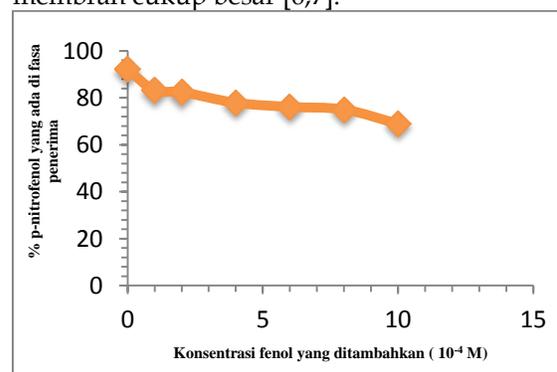
Gambar 2 menjelaskan bahwa pada percobaan ini, larutan yang mengandung p-nitrofenol dengan adanya senyawa fenol dengan perbandingan konsentrasi 1:1 s/d 1:10 didapatkan keberadaan fenol di dalam fasa sumber mempengaruhi persentase senyawa p-nitrofenol yang tertransport ke dalam fasa membran. Keadaan ini dapat terlihat dari persentase senyawa p-nitrofenol di fasa sumber yang mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya konsentrasi dari senyawa fenol di fasa sumber, hal ini disebabkan kondisi optimum transport senyawa fenol yaitu pada pH 2 sedangkan kondisi optimum dari transport p-nitrofenol yaitu pada pH 3, kondisi pH yang berdekatan ini menyebabkan senyawa fenol ikut tertransport dan masuk ke dalam fasa membran. Selain itu keberadaan senyawa pengganggu menurunkan kemampuan p-nitrofenol untuk masuk ke dalam fasa membran dan terjadi kompetisi antara fenol dengan p-nitrofenol yang berdifusi pada antar fasa sumber - fasa membran [6,7].

Pengaruh Konsentrasi Fenol Terhadap Persentase p-nitrofenol yang tertransport ke dalam Fasa Penerima

Dasar utama penentuan transport p-nitrofenol sampai ke fasa penerima adalah kemampuan

suatu senyawa berkompetisi langsung untuk berdifusi ke dalam fasa membran dan NaOH yang bertindak sebagai akseptor di dalam fasa penerima tanpa adanya zat pembawa. Penambahan senyawa fenol dengan variasi konsentrasi 1 : 1 s/d 1 : 10 memberikan interaksi yang ketat antar senyawa tersebut dalam menghambat transport p-nitrofenol ke fasa penerima. Keadaan ini dapat dibatasi bila kondisi percobaan dapat dikontrol sedemikian rupa sehingga hanya sesuai untuk satu senyawa yang diinginkan.

Bila dilihat dari kelarutan senyawa tersebut dalam air dapat dilihat bahwa kelarutan fenol dalam air jauh lebih besar dibandingkan dengan kelarutan p-nitrofenol dalam air, dimana kelarutan fenol dalam air yaitu 83 g/1000 mL dan kelarutan p-nitrofenol dalam air yaitu 11,6 g/1000 mL [9,10]. Senyawa fenol pada variasi konsentrasi 1:1 s/d 1:10 ternyata mempengaruhi transport p-nitrofenol ke fasa penerima hal ini dapat dilihat pada gambar 3 yang mengalami penurunan. Kondisi pH dalam fasa sumber transport fenol tersebut yaitu pada pH 2 dan transport p-nitrofenol pada pH 3 dalam fasa sumber, akibat kondisi yang berdekatan ini menyebabkan fenol masuk masuk ke fasa membran cukup besar [6,7].



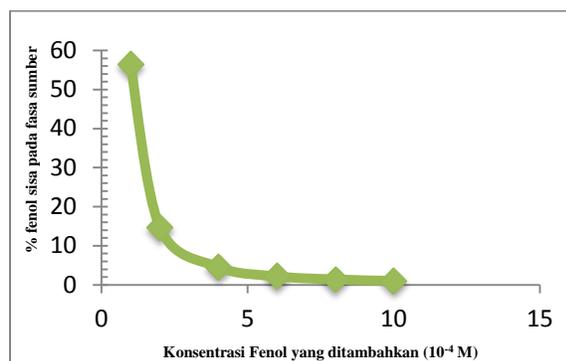
Gambar 3 Pengaruh Konsentrasi Senyawa Fenol Terhadap Persentase Transpor P-nitrofenol di Fasa Penerima

Kondisi Percobaan : Fasa sumber 6 mL p-nitrofenol 1×10^{-4} M dan senyawa fenol dengan variasi konsentrasi tertentu, pH 3 ; fasa membran 30 mL kloroform ; fasa penerima NaOH 0.1 M ; waktu transport 1,5 jam ; waktu kesetimbangan 15 menit.

3.2 Penentuan Konsentrasi Anilin dan Fenol Dalam Fasa Penerima Setelah Proses Transport Melalui Teknik Membran Cair Fasa Ruang Terhadap Fasa Sumber Campuran Anilin, Fenol dan P-Nitrofenol

Persentase Fenol dalam Larutan Fasa sumber Terhadap Transport P-nitrofenol

Berdasarkan pemilihan kondisi kerja yang digunakan dalam penelitian ini adalah kondisi optimum untuk senyawa p-nitrofenol.



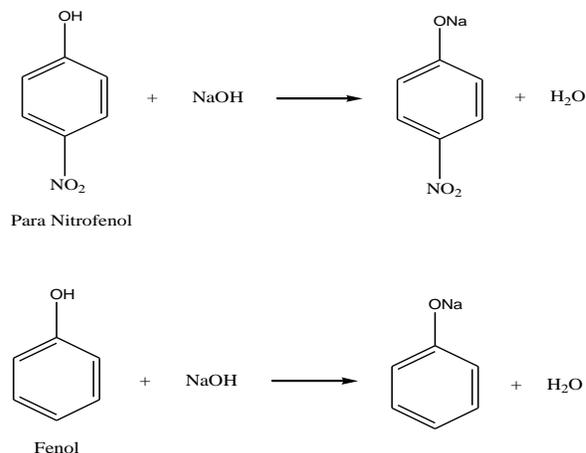
Gambar 4 Senyawa Fenol Sisa dalam Larutan Senyawa P-nitrofenol pada Fasa sumber Terhadap Transport P-nitrofenol

Kondisi Percobaan : Fasa sumber 6 mL p-nitrofenol 1×10^{-4} M dan senyawa fenol dengan variasi konsentrasi tertentu, pH 3 ; fasa membran 30 mL kloroform ; fasa penerima NaOH 0.1 M ; waktu transport 1,5 jam ; waktu kesetimbangan 15 menit.

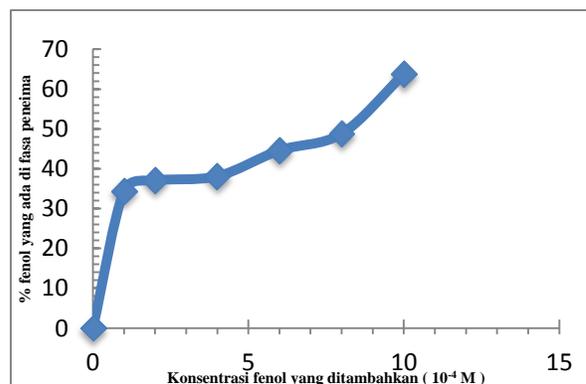
Seperti yang dilihat pada gambar 4 dapat dijelaskan bahwa pengaruh fenol terhadap transport p-nitrofenol terlihat persentase fenol sisa pada fasa sumber mengalami penurunan seiring dengan semakin besarnya konsentrasi fenol dalam fasa sumber, hal ini disebabkan karena kondisi optimum pH transport senyawa fenol yaitu pH 2 dan transport p-nitrofenol yaitu pH 3. Kondisi pH yang berdekatan ini menyebabkan fenol dalam fasa sumber berbentuk molekular serta memiliki kelarutan yang lebih besar di bandingkan dengan p-nitrofenol dalam fasa membran organik (kloroform) sehingga mengakibatkan banyaknya fenol masuk ke dalam fasa membrane ini menunjukkan bahwa fasa membran tidak selektif [6,7].

Persentase Fenol dalam Larutan Fasa Penerima Terhadap Transport P-nitrofenol

Keselektifan fasa penerima sangat dipengaruhi oleh reagen stripping akseptornya yaitu larutan NaOH. P-nitrofenol bereaksi dengan NaOH, Fenol juga mengalami reaksi dengan NaOH seperti pada reaksi [11,12] dibawah ini :



Dari reaksi di atas terlihat bahwa kedua molekul tersebut yakni fenol dan p-nitrofenol tertransport ke dalam fasa penerima, hal ini ditunjukkan oleh gambar 5



Gambar 5 Senyawa Fenol Sisa dalam Larutan Senyawa P-nitrofenol pada Fasa Penerima Terhadap Transport P-nitrofenol

Kondisi Percobaan : Fasa sumber 6 mL p-nitrofenol 1×10^{-4} M dan senyawa fenol dengan variasi konsentrasi tertentu, pH 3 ; fasa membran 30 mL kloroform ; fasa penerima NaOH 0.1 M ; waktu transport 1,5 jam ; waktu kesetimbangan 15 menit.

3.3 Selektivitas Teknik Membran Cair Fasa Ruah Terhadap Transport P- nitrofenol dalam Adanya Senyawa Fenol

Uji keselektifan transport senyawa p-nitrofenol dalam adanya ion senyawa fenol dan anilin dapat dipelajari dengan menggunakan cara analisa statistik dengan model analisis varian (ANOVA) seperti yang terlihat pada table 1 dibawah ini.

Tabel 1.Analisa Statistika Senyawa P-nitrofenol Terhadap Keberadaan Senyawa Fenol

Perbandingan Konsentrasi	% senyawa p-nitrofenol ke fasa penerima dengan adanya senyawa fenol
	1 : 0
1 : 1	83.17
1 : 2	81.90
1 : 4	77.89
1 : 6	76.14
1 : 8	75.03
1 : 10	68.94
F Hitung	69.87
F Tabel	4.46
Keterangan	Berbeda Nyata

Harga F tabel untuk variasi fenol yaitu 4.46 seperti dapat dilihat pada lampiran 6. Dari tabel di atas dapat dinyatakan bahwa keberadaan fenol dalam larutan senyawa p-nitrofenol mempengaruhi transport p-nitrofenol ke fasa penerima, Nilai statistic di atas menunjukkan bahwa keselektifan metoda ini dalam mentranspor p-nitrofenol ke fasa penerima dengan adanya senyawa fenol sangat rendah akibatnya senyawa fenol tersebut ikut lolos ke fasa penerima [15].

3.4 Penentuan Pengaruh Konsentrasi Senyawa Anilin Terhadap Transpor P-nitrofenol

Dari Tabel 2 dapat dilihat bahwa dari transport p-nitrofenol dengan penambahan anilin tidak didapatkan perubahan yang signifikan dari persentase p-nitrofenol di fasa sumber maupun di fasa penerima walaupun tidak didapatkan persentase anilin di fasa sumber dan di fasa penerima. Pada percobaan ini dapat diperoleh juga banyaknya senyawa anilin yang

terperangkap di dalam fasa membran namun senyawa anilin tersebut tidak dapat masuk ke dalam fasa penerima, hal ini disebabkan karena pada fasa sumber anilin memiliki kelarutan yang lebih besar dibandingkan dengan p-nitrofenol serta memiliki ukuran molekular yang lebih kecil dan anilin juga memiliki sifat yang sama dengan fasa membran (kloroform) yaitu sama-sama bersifat non polar sehingga anilin tersebut dapat mudah masuk ke dalam fasa membran namun tidak mempengaruhi banyaknya p-nitrofenol yang masuk ke dalam fasa membran, sedangkan sebaliknya pada fasa penerima tidak didapatkan anilin yang masuk ke dalam fasa penerima, ini disebabkan faktor dari fasa penerima yaitu larutan NaOH yang memiliki sifat polar sedangkan molekul anilin memiliki sifat non polar, perbedaan sifat inilah yang menyebabkan anilin tidak dapat masuk ke dalam fasa penerima. Sifat yang sama antara anilin ini mengakibatkan anilin tidak dapat masuk ke fasa penerima sehingga menyebabkan anilin tertahan di dalam fasa membran. Namun pada senyawa p-nitrofenol hal demikian tidak berlaku disebabkan senyawa p-nitrofenol tersebut mengalami reaksi dengan NaOH yang menyebabkan p-nitrofenol masuk sampai ke fasa penerima, dengan kata lain interaksi antar fasa membran dan fasa penerima selektif [13,14].

Tabel 2. Data Transpor P-Nitrofenol dengan Penambahan Anilin di Fasa Sumber

Perban kosentr	% p-nitro fenol			% Anilin		
	FS	FM	FP	FS	FM	FP
1 : 0	2.71	5.18	92.11	-	-	-
1 : 1	8,79	1,94	89,27	-	100	-
1 : 10	8,32	1,79	89,89	-	100	-

IV. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa transport p-nitrofenol melalui teknik membran cair fasa ruah tidak selektif terhadap adanya senyawa fenol, hal ini ditunjukkan dengan ditemukannya senyawa fenol dalam fasa penerima setelah proses transpor dan

mengakibatkan senyawa p-nitrofenol tersisa dalam sumber seiring dengan meningkatnya konsentrasi dari fenol di fasa sumber, sedangkan transport p-nitrofenol selektif dengan adanya senyawa anilin, dimana tidak ditemukannya senyawa anilin di dalam fasa penerima setelah proses transport. Berdasarkan uji statistik dengan menggunakan metoda ANNOVA didapatkan pengaruh yang signifikan terhadap transport p-nitrofenol dengan penambahan senyawa fenol dan pengaruh yang non signifikan terhadap penambahan senyawa anilin

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua analis Laboratorium Jurusan Kimia FMIPA Unand yang telah membantu menyediakan semua peralatan dan bahan dalam penelitian ini.

Referensi

1. Molina, C., Areanas L., Victoria, and Ibanez, J. A., 2012, Characterization of Membrane System and Complex Character of The Permeability from an Electrical Model, *J. Phys Chem*, 10(1) : 10323-10331.
2. Mulder, M., 2012, Basic Principle of Membrane Technology, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, pp 244 - 259.
3. Szpakowska, M., Nagy, O. B., 2013, Stability of Support Liquid Membranes Containing Acorga P-50 as Carrier, *J. Membrane.Sci*, 129(2) : 251-261.
4. Richard, A. B., 2014, Chemical Separation with Liquid Membranes, *ACS Symposium American Chemical Society*, Washington DC, pp 1-202.
5. Safavi, A., Shams, E., 2015, Selective and Efficient Transport of Hg (II) Trough Bulk Liquid Membran Using Methyl Red as Carrier, *J. Membrane.Sci*, 144(4) : 37-43.
6. Lubis, S. P., 2015, Optimasi Transport p-Nitrofenol Melalui Teknik Membran Cair Fasa Ruah, *Skripsi Kimia Universitas Andalas*, Padang.
7. Fitri, A., 2013, transport dan pemekatan Fenol Melalui Membran Kloroform dengan Metoda Membran Cair Fasa Ruah secara Dinamis, *Skripsi Kimia UNAND*.
8. Tetra, O. N., Alif, A., Refinel, Aziz, H., Desniwati., 2015, Uji Selektifitas Transpor Fenol Melalui Teknik Membran Cair Fasa Ruah, *Prosiding Seminar FMIPA Universitas Lampung*, Lampung.
9. Refinel, Rahmayeni, Zaharasma, K., 2009, Optimalisasi Kestabilan Emulsi Sebagai Membran Cair Untuk Ekstraksi Fenol dalam Air, *Jurnal Kimia UNAND*.
10. Refinel, Zaharasma, Sari, N. P., 1999, Pengaruh Ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} Terhadap Ekstraksi Fenol dalam Air dengan Teknik Membran Cair Emulsi, *Jurnal Kimia UNAND*, 5 (1): 40 - 43.
11. Refinel, Alif, A., Setiawa, A., 2011, Optimasi Transpor Fenol Melalui Membran Koloroform dalam Teknik Membran Cair Fasa Ruah, *Prosiding Seminar Nasional UNRI*, Pekanbaru.
12. Sfaat, M., 2012, Kinetika Reduksi 4-nitrofenol dengan Katalis Zeolit Alam Termodifikasi Nanopartikel, *Jurnal Kimia UNSRI*.
13. Parham, H., Shamsipur, M., 2014 Selective Membrane Transport of Pb^{2+} ion by a Cooperative Carrier Composed of 18-Crown-6, tetrabutylammonium Iodide and Palmitic Acid, *J. Membrane. Sci*, 95(1) : 21-27.
14. Tetra, O. N., Refinel, Zaharasma., 2008, Penambahan Asam Oleat Terhadap Sistem Transpor Cu(II) dengan Zat Pembawa Oksin Melalui Teknik Membran Cair Fasa Ruah, *Jurnal Kimia UNAND*, 2(1) : 45-49.
15. Settle, F. A., 2010, Hand Book Instrumental Techniques for Analytical Chemistry Prentice Hall PTR, New York.

MODIFIKASI SILIKA MESOPORI DENGAN ANILIN SEBAGAI SUPPORT KATALIS Ni(II); SINTESIS DAN KARAKTERISASINYA

Dina Putri Salim, Syukri*, Yetria Rilda

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: syukri.darajat@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Mesoporous silica has been synthesized and modified with aniline as a support for catalyst Ni (II). The XRD Characterization showed that the semi-crystalline mesoporous silica structure did not change after the modified. Based on FTIR analysis results, it can be concluded that the grafting process of metal ion Ni (II) has been successfully performed. The measurement results with AAS showed that the modified mesoporous silica with aniline has Ni-loading ability that relatively lower compared to mesoporous silica and amorphous silica which equal to 62%. While Ni-leaching support developed in this research has the best value of metal leaching than both of its competitors in the amount of 0.0082%.

Keywords: Nickel (II), grafting, support, mesoporous silica, metal leaching

I. Pendahuluan

Katalis merupakan bahan yang hampir selalu digunakan dalam bidang perindustrian. Katalis sangat penting dalam industri karena dapat menurunkan energi aktivasi reaksi dan meningkatkan laju reaksi seperti yang digunakan dalam industri kimia, penanganan gas buang dan reaksi kimia lain¹.

Saat kompleks transisi digunakan pada fasa homogen terdapat masalah utama yaitu sulitnya memisahkan katalis dari produk sehingga katalis tidak dapat dipakai ulang dan akumulasi logam transisi yang bersifat toksik akan mempengaruhi lingkungan. Salah satu jalan keluarnya adalah mengamobilisasi katalis pada zat pendukung/*support* sehingga berubah menjadi katalis heterogen². Salah satu material *support* yang efektif untuk mengamobilisasi katalis homogen adalah silika, karena mempunyai kestabilan termal dan kimia yang bagus, memiliki luas permukaan yang besar (>600 m²/g) dan mempunyai ukuran mikropori dan mesopori rentang 5-500 Å³. Silika amorf maupun silika mesopori telah banyak digunakan sebagai material *support* anorganik. Diketahui bahwa sintesis silika menggunakan CTABr sebagai *molecular*

templating agent mempunyai ukuran partikel yang lebih seragam dibandingkan silika amorf.

Pada beberapa kasus, proses amobilisasi katalis homogen pada material *support* terjadi melalui ikatan kovalen dan dapat memberikan pengaruh pada kereaktifan dan selektivitas dari katalis⁴. Agar interaksi antara katalis dan permukaan silika tidak secara kovalen, maka permukaan silika terlebih dahulu difungsionalisasi dengan anilin (C₆H₅NH₂) yang berlaku sebagai basa Bronsted dan kemudian diintroduksi dengan boron triflorida (BF₃) yang dapat bertindak sebagai asam Lewis. Seperti pada penelitian Asda dkk, Yesenia dkk, yang menggunakan asam lewis, dimana BF₃ dipermukaan dapat memecah ukuran partikel sehingga menyebabkan ukurannya menjadi lebih kecil. Dihasilkannya amobilat dengan ukuran partikel yang lebih kecil akan sangat menguntungkan bagi katalis karena semakin kecil ukuran partikel maka akan memperbesar luas permukaan spesifik sehingga akan mempengaruhi kecepatan reaksi namun memiliki *metal loading* yang kecil dan *leaching* yang besar⁴.

Pada penelitian ini katalis heterogen disintesis dengan cara mengamobilisasi

logam Ni(II) pada permukaan *support* silika mesopori yang sudah dimodifikasi dengan anilin saja sebagai basa bronsted dengan tujuan apakah dengan anilin saja mempengaruhi nilai *metal loading* dan *leaching* logam Ni(II) yang tergrafting pada *support* silika.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan adalah natrium silikat (Na_2SiO_3) (Merck), nikel(II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Merck), asam asetat glasial (CH_3COOH) (Merck), anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) (Merck), toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) (Merck), metanol (CH_3OH) (Merck), asam klorida (HCl) (Merck), cetiltrimetilamoniumbromida ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$) (Merck).

Peralatan yang digunakan diantaranya adalah beberapa peralatan gelas antara lain: labu alas bulat, erlenmeyer, tabung reaksi dan *beaker glass*. Peralatan lainnya adalah *hot plate magnetic stirrer*, kondensor, desikator, neraca analitis, oven, cawan porselen, pipet tetes, masker dan sarung tangan. Instrument yang digunakan adalah *X-Ray Diffraction* (Philips X-Pert Powder Diffractometer), *Fourier Transform Infra-Red* (FT-IR Perkin Elmer) AAS (*Atomic Absorbtion Spectroscopy*).

2.2. Prosedur Penelitian

2.2.1 Pembuatan Larutan Template CTABr

Bahan-bahan disiapkan dengan perbandingan rasio mol Na_2SiO_3 : CTABr : H_2O 1:0,53:120. Kedalam gelas piala yang telah diisi dengan 133 mL akuades ditambahkan perlahan-lahan sebanyak 11,86 g CTABr dengan pengadukan yang lambat. CTABr dilarutkan sampai didapatkan larutan bening.

2.2.2 Sintesis Silika Mesopori

Silika mesopori disintesis dengan metode hidrotermal dengan rasio mol Na_2SiO_3 : CTABr : H_2O = 1:0,53:120. Kedalam larutan CTABr ditambahkan 5,76 mL larutan Na_2SiO_3 ditambahkan secara perlahan-lahan sampai terbentuk koloid berwarna putih, pH larutan dicek dengan menggunakan pH meter, kemudian didapatkan pH 11,10, pH dispersi koloid ditepatkan menjadi 11 larutan diatur

menjadi 11 dengan penambahan asam asetat glasial. Kemudian campuran ini dimasukkan kedalam *autoclave* dan dipanaskan pada temperatur 110 °C selama 72 jam (3 hari) didalam oven. Setelah dikeluarkan dari oven, campuran tersebut didinginkan kemudian disaring dengan kertas *whattmann* no.1, dan dikeringkan pada temperatur kamar selama 12 jam. Proses selanjutnya adalah memanaskan kembali padatan tersebut selama 12 jam pada temperatur 105 °C. Produk yang diperoleh disebut silika mesopori asintesis (SM_{as}).

2.2.3 Penghilangan molekul surfaktan dengan metode ekstraksi

Padatan SM_{as} direfluks dengan campuran pelarut CH_3OH : HCl (perbandingan volume CH_3OH : HCl adalah 9:1) pada temperatur 70°C selama 2 jam. Setelah itu, suspensi disaring, dan padatan yang diperoleh dicuci terlebih dahulu dengan methanol kemudian dilanjutkan dicuci dengan air, dikeringkan pada temperatur kamar dan selanjutnya dioven pada temperatur 105°C selama 12 jam untuk menghilangkan air. Selanjutnya padatan yang diperoleh adalah silika mesopori (SM).

2.2.4 Sintesis silika modifikasi

Sebanyak 4 g padatan SM dipanaskan sambil diaduk selama 3 jam pada temperatur 200 °C untuk proses aktivasi dan padatan tersebut adalah silika mesopori aktivasi (SM_A). Padatan SM_A ini direaksikan dengan anilin dalam pelarut toluen dengan perbandingan >SiOH : N anilin = rasio1:1,2. Setelah itu distirer selama 24 jam dengan kecepatan 300 rpm. Suspensi tersebut disaring, dan dicuci dengan toluen kemudian dikeringkan dalam desikator untuk mendapatkan silika mesopori modifikasi (SM_{mN}).

2.2.5 Amobilisasi Ni(II) pada S_a , SM, SM_{mN}

Sebanyak 0,1 g silika amorf (S_a) disuspensikan pada 10 mL larutan Ni^{2+} 0,002 M dan distirer selama 24 jam pada temperatur kamar. Suspensi yang didapatkan disentrifus untuk mendapatkan padatan silika amorf-Ni ($S_a\text{-Ni}$). Prosedur yang sama dilakukan untuk SM dan SM_{mN}

sehingga diperoleh produk katalis SM-Ni dan SM_mN-Ni. Kadar Ni(II) yang terdapat pada filtrat ditentukan dengan menggunakan AAS.

2.2.6 Uji Leaching

Untuk menguji kestabilan ketiga amobilat diatas (S_a-Ni, SM-Ni, dan SM_mN-Ni), maka 0,0610 g katalis masing-masingnya dimasukkan kedalam 10 mL akuades dan distirer selama 24 jam. Suspensi dipisahkan sehingga didapatkan filtrat dan endapan. Filtrat ditentukan kadar logam dengan AAS.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil Analisis dengan Fourier Transform Infra-Red (FTIR)

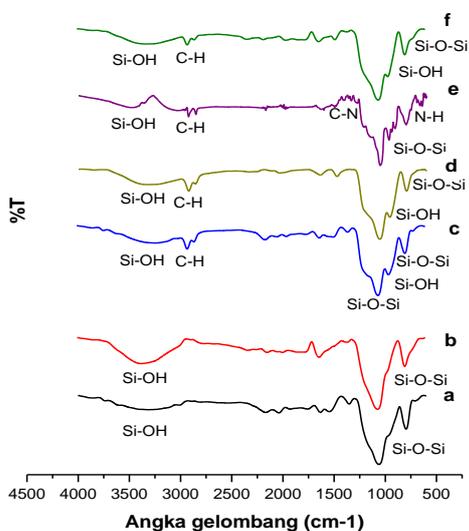
Analisis FTIR merupakan metode analisis untuk melihat gugus-gugus fungsi, komposisi kimia dan ikatan yang terjadi yang terdapat dalam suatu senyawa baik senyawa organik maupun senyawa anorganik. Pada penelitian ini, analisis FTIR dilakukan untuk Silika amorf, Silika mesopori, Silika mesopori modifikasi dan katalis S_a-Ni, SM-Ni, SM_mN-Ni. seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.

Dari spektra yang terdapat pada gambar 1 dapat dilihat kemunculan beberapa pita serapan yang spesifik untuk silika. Untuk ketiga *support* yang diuji yaitu S_a, SM dan SM_mN dapat dilihat pita serapan utama yang harus muncul pada senyawa silika yang penting dapat ditemukan, yaitu >Si-O-Si<*asymmetric stretching* pada daerah angka gelombang 1061, 1058, dan 1053 cm⁻¹ pada S_a, SM, SM_mN masing-masingnya. Kemudian pita serapan yang muncul adalah >SiO-H *stretching* pada daerah angka gelombang 3315, 3233, dan 3474 cm⁻¹. Selain itu pita serapan yang muncul adalah vibrasi dari >Si-O-Si<*symmetric stretching* pada daerah angka gelombang 796, 794, 799 cm⁻¹ pada S_a, SM, SM_mN masing-masingnya [6]. Dan pada SM dan SM_mN juga terlihat pita serapan pada angka gelombang 966 cm⁻¹ yang mengindikasikan vibrasi *bending*>Si-OH pada *channel* mesopori yang menandakan bahwa pori internal dari silika telah terbentuk⁶.

Gambar 1.c spektrum dari silika mesopori muncul pita serapan baru yaitu pada angka gelombang 2921 dan 2855 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi dari *stretching* C-H alifatis yang menunjukkan adanya surfaktan, selain itu pada angka gelombang 640 cm⁻¹ menandakan adanya *bending* C-H, hal ini menandakan bahwa proses penghilangan surfaktan dengan proses ekstraksi meskipun sudah dibantu dengan refluks masih menyisakan surfaktan artinya surfaktan tidak hilang 100%.

Gambar 1.e spektrum dari silika modifikasi menunjukkan pada silika modifikasi muncul 2 pita serapan baru yaitu vibrasi C-N *stretching* dan N-H *wagging* pada angka gelombang 1499 dan 694 cm⁻¹ masing-masingnya. Hal ini mengindikasikan adanya *modifier* (anilin) sehingga dapat dikatakan bahwa proses modifikasi terjadi. Sedangkan keberadaan logam menunjukkan masuknya logam pada pori-pori eksternal dan internal silika dapat dibuktikan dengan terjadinya pergeseran pita serapan⁷. Gambar 1.b, 1.d, dan 1.f menunjukkan spektrum dari logam Ni(II) yang *tergrafting* pada ketiga *support* yaitu silika amorf, silika mesopori dan silika modifikasi. Gambar 1.b logam Ni yang *digrafting* pada silika amorf dibandingkan dengan 1.a silika amorf saja mengalami pergeseran pita serapan ke daerah angka gelombang yang lebih besar yaitu untuk gugus >SiO-H *stretching* dari bilangan gelombang 3315 cm⁻¹ ke 3373 cm⁻¹, untuk gugus >Si-O-Si< dari 1061 cm⁻¹ ke 1064 cm⁻¹. Pada gambar 1.c spektrum dari logam Ni yang *digrafting* silika mesopori secara umum dengan keberadaan logam juga mengalami pergeseran pita serapan ke daerah angka gelombang yang lebih besar yaitu pada vibrasi >SiO-H *stretching* angka gelombang 3233 cm⁻¹ ke 3309 cm⁻¹ hal ini menunjukkan bahwa logam Ni sudah *tergrafting*/menempel pada silika mesopori. Selain itu juga terjadi pergeseran pada gugus, siloksan >Si-O-Si< yang juga bergeser pada daerah angka gelombang

yang lebih besar yaitu dari 1056 cm^{-1} ke 1058 cm^{-1} .



Gambar 1. Spektra FT-IR (a) Silika amorf (b) Silika amorf-Ni(II) (c) Silika mesopori (d) Silika mesopori-Ni(II) (e) silika modifikasi (f) silika modifikasi-Ni

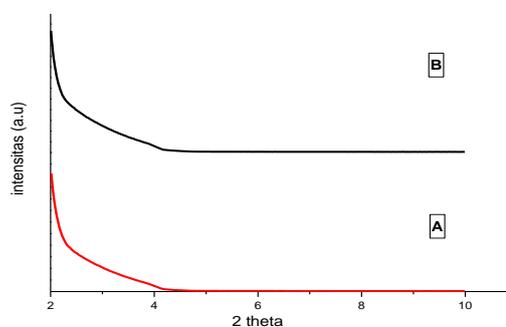
Gambar 1. merupakan spektrum FTIR logam Ni yang digrafting pada silika modifikasi. Keberhasilan proses grafting pada silika modifikasi ditandai dengan hilangnya pita serapan yaitu pada 1499 cm^{-1} dan yang menandakan hilangnya pita serapan gugus C-N aromatis stretching dan pada 694 cm^{-1} yang menandakan hilangnya gugus N-H wagging dari anilin. Selain itu terjadinya pergeseran pita serapan ke daerah angka gelombang yang lebih kecil yaitu pada angka gelombang 3474 cm^{-1} ke 3331 cm^{-1} yang merupakan gugus $>\text{SiO-H}$ stretching dari silanol. Dengan bergesernya pita serapan ke daerah angka gelombang yang lebih kecil menandakan keberadaan logam Ni(II) menyebabkan vibrasi silika modifikasi lebih mudah, dan menandakan keberhasilan grafting logam pada modifikasi.

Dari penjelasan diatas pada Gambar 1.b, 1.d, dan 1.f dapat disimpulkan bahwa keberadaan logam pada silika amorf dan silika mesopori menyebabkan keseluruhan pita serapan bergeser ke daerah angka gelombang yang lebih besar yang

menandakan bahwa dengan adanya logam silika sulit bervibrasi sedangkan pada silika mesopori modifikasi serapan bergeser ke daerah angka gelombang yang lebih kecil yang menandakan bahwa dengan adanya logam silika sedikit lebih mudah bervibrasi. Perbedaan pergeseran pita serapan ini dikarenakan perbedaan interaksi logam dengan support silika. Pada silika amorf dan silika mesopori terjadi ikatan kovalen koordinasi dengan logam yang mengakibatkan vibrasi dari kerangka silika menjadi lebih sulit, sedangkan pada silika modifikasi terjadi interaksi elektrostatis sehingga vibrasi dari silika menjadi lebih mudah.

3.2 Hasil Analisis X-Ray Diffraction (XRD)

Pada penelitian ini digunakan silika semikristalin sebagai support dan dimodifikasi. Untuk membuktikan bahwa silika mesopori yang disintesis merupakan semikristalin serta untuk melihat pengaruh struktur silika mesopori setelah dimodifikasi maka dilakukan analisis menggunakan X-Ray Diffraction (XRD). Pada Gambar 2 memperlihatkan pola XRD dari dua sampel yaitu SM dan SM_mN .



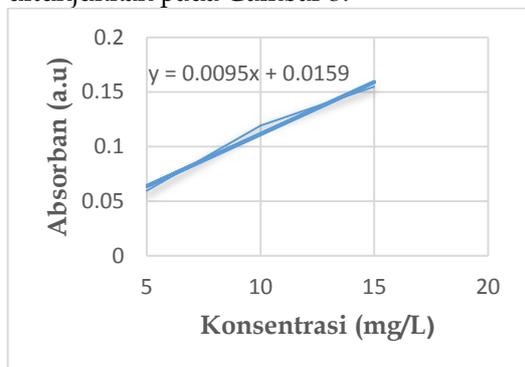
Gambar 2. Pola XRD dari a. silika mesopori, b. silika modifikasi

Gambar 2 menunjukkan perbandingan difraktogram SM dan SM_mN . Kedua difraktogram tampak mirip dan tidak terlalu jauh berbeda. Pada gambar 4.4 pola yang muncul memperlihatkan satu puncak yang tajam dan lebar yang memiliki intensitas yang tinggi dan puncak seperti bahu yang memiliki intensitas yang lemah. Pola difraksi ini mengarah pada silika mesopori karena muncul pada daerah small angle antara 1° sampai 4° pada 2θ . Hal ini

menunjukkan bahwa terdapat kestabilan *support* saat dimodifikasi dan ketahanan dari struktur silika mesopori modifikasi dapat dipertahankan karena *modifier* tidak merusak struktur dari dindingnya. Proses modifikasi ini tidak memberikan efek yang besar terhadap kristalinitas dinding pori dan pori dari silika mesopori.

3.3 Hasil Analisis Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

Analisis menggunakan AAS bertujuan untuk menentukan kadar logam Ni yang terdapat pada amobilat (*metal loading*) dan menentukan kadar logam Ni setelah uji kestabilan katalis (*metal leaching*). Pengukuran dilakukan range kurva kalibrasi larutan standar nikel yang ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Kurva kalibrasi larutan standar Ni

Nilai *metal loading* dan *leaching* untuk masing-masing *support* ditunjukkan pada tabel 1. Dari tabel menunjukkan nilai *metal loading* silika mesopori yang dimodifikasi dengan anilin memiliki nilai yang relative rendah jika dibandingkan dengan kedua *support* lainnya, namun untuk nilai *metal leaching* memiliki nilai yang paling kecil yang menandakan bahwa silika mesopori yang dimodifikasil memiliki kestabilan yang baik dan interaksi yang terjadi antara ion logam Ni²⁺ dengan *support* kuat yang ditandai dengan nilai *leaching* yang kecil dari 10%. *Leaching* merupakan proses lepasnya logam yang telah berinteraksi dengan *support* ke dalam pelarut untuk melihat kestabilan ion logam Ni(II) untuk bertahan pada *support*⁸.

Tabel 4.1. Tabel perbandingan *metal loading* dan *leaching* terhadap jenis *support*

No	Amobilat	Metal loading (%) ¹	Metal leaching(%) ²	Efisiensi (%)
1	Sa-Ni	87,19	0,082	0,09
2	SM-Ni	83,62	0,060	0,07
3	SMmN-Ni	62,10	0,0039	0,006

$$^1 \text{ metal loading} = \frac{m \text{ Ni dalam amobilat}}{m \text{ Ni mula-mula}} \times 100\%$$

$$^2 \text{ metal leaching} = \frac{m \text{ Ni dalam larutan}}{m \text{ amobilat}} \times 100\%$$

IV. Kesimpulan

Modifikasi silika dengan anilin telah berhasil dilakukan, silika mesopori modifikasi ini dijadikan *support* untuk ion logam nikel. kadar logam Ni yang terdapat pada *support* silika modifikasi dan kadar logam Ni yang lepas setelah pelarutan berturut-turut 62% dan 0,0082 %.

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada analis Laboratorium Kimia Material Universitas Andalas, analis Laboratorium Fisika Universitas Negeri Padang, dan analis Laboratorium kimia Universitas Negeri Padang atas bantuan dan dukukannya pada penelitian ini.

Referensi

1. Sari F.N., Syukri, dan Zuhadjri, 2013, Penentuan kondisi optimum aktivitas katalitik mangan(II) yang digrafting pada silika modifikasi, *Jurnal Kimia Unand*, 2(1).
2. Syukri, Emdeniz, Yetria R., Admi, Hidayaturrahmat, Rika F. Y., Prieta R. P., dan Eka MSD., 2013 Studi Spektroskopi Blending Garam Transisi MCI2 (M = Mn, Fe, Co dan Ni) dengan ZnO, *Prosiding Semirata BKS-PTN Unila Lampung*, 397-400
3. Santen. R. A., J. A. Mouljin, van Leeuwen Piet W. N, B. A. 1999, *Averill Catalysis: An Integrated Approach*, 2ndEd., Elsevier Science Technology Books.
4. Munawan A., Syukri, Emdeniz, Efdi,M., 2014, Uji Pendahuluan

- Aktivitas Katalitik Katalis Mangan(II) yang di Amobilisasi pada Silika Modifikasi dalam Reaksi Transesterifikasi. *Jurnal Kimia Unand* , 3(3) , 6-11.
5. Syukri, Syukri A., Admi, dan Rika M.S., **2013**, Penentuan Kondisi Optimum Aktifitas Katalitik Ni(II)-Asetonitril yang Diamobilisasi Pada Silika Modifikasi Untuk Reaksi Transesterifikasi, *Jurnal Kimia Unand (ISSN No. 2303-3401)*, 2(1):59.
 6. Stuart, B.,**2004** *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Hal 97-98.
 7. Mulya S, Rika., Syukri, Admi, **2013**, Penentuan kondisi optimum aktifitas katalitik Ni(II)-asetonitril yang diamobilisasi pada silika modifikasi untuk reaksi transesterifikasi,*Jurnal Kimia Unand*, 2(1).
 8. Wanyika, Harrison., Erastus G, Paul K, Zhiyong T, Yan G,**2011**,Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica nanoparticles with tunable physical properties by varying molar composition of reagents, *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, Vol. 5(21), pp. 2402-2410.

SINTESIS DAN KARAKTERISASI LAPISAN TIPIS TiO₂ BERPORI YANG DIDOPING DENGAN NITROGEN MELALUI METODE PEROKSO SOL-GEL UNTUK APLIKASI MATERIAL PEMBERSIH DIRI (SELF CLEANING MATERIAL)

Diana Vanda Wellia^a, Yulia Eka Putri^a, Nurul Pratiwi^a, dan Safni^b

^aLaboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

^bLaboratorium Kimia Analitik dan Terapan, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

E-mail: nurulpratiwi293@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: The photocatalytic properties of TiO₂ on a surface of a material give an ability of the surface that being cleaned without any manual activity, called self cleaning material. The photocatalytic properties of TiO₂ compound in anatase phase can be activated under visible light by nitrogen doping and its ability can be increased by modifying the surface of TiO₂ thin film with generated porous structure using polietilen glikol (PEG). The porous N-doped TiO₂ thin films were prepared by heating aqueous peroxotitanate thin films by addition of polietilen glikol (PEG) deposited uniformly on superhydrophilic uncoated glass at 500 °C for 1 h. The result of X-ray diffraction (XRD) characterization revealed that the phase of all synthesized porous N-doped TiO₂ were anatase. The UV-Vis spectroscopy showed the synthesized porous N-doped TiO₂ thin films exhibit the absorption in the visible range (400-500 nm). Photocatalytic activity of porous N-doped TiO₂ thin films were evaluated by using fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR) to determine the ability of this photocatalyst for stearic acid degradation under visible light irradiation. The result showed that N-TiO₂/PEG-2.1 thin film degraded the stearic acid was about 87,86%, which was 1,12 times higher than that of N-doped TiO₂ and 9,9 times higher than that of undoped TiO₂ thin film.

Keywords: anatase, porous, photocatalyst, self-cleaning, superhydrophilic

I. Pendahuluan

Lapisan tipis Titanium dioksida (TiO₂) mempunyai sifat fotokatalitik yang secara luas dapat diaplikasikan sebagai *self cleaning material*, *solar cells* dan pendegradasi berbagai polutan berbahaya.¹ Namun, *band gap* dari TiO₂ pada fasa *anatase* murni yang besar (3,2 eV) hanya dapat diaktivasi pada sinar UV, sehingga penggunaan fotokatalis ini menjadi terbatas.² Berbagai usaha telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya untuk dapat menggeser penyerapan cahaya dari fotokatalis TiO₂ ke daerah sinar tampak yaitu melalui doping dengan logam transisi (Fe, Mn, V)³⁻⁵ dan unsur non logam (N, C, S).⁶⁻⁸

Pendopngan dengan unsur non logam diketahui dapat memperkecil band gap secara efektif. Dari semua unsur non logam,

nitrogen merupakan dopan terbaik yang mampu memperkecil *band gap* TiO₂ secara langsung ataupun dengan membentuk pita terisolasi diantara pita valensi dan pita konduksi, sehingga TiO₂ dapat diaktivasi dibawah sinar tampak ($\lambda > 388$ nm).⁶

Beberapa metode telah dilakukan untuk mensintesis lapisan tipis TiO₂ yang didoping nitrogen seperti metode LP-MOCVD,⁹ AP-CVD,¹⁰ *radio frequency* (RF) *sputtering*,¹¹ pemanasan dibawah tekanan N₂ atau NH₃,¹² metode sol-gel,¹³ dan lain-lain. Diantara semua metode tersebut, metode sol-gel merupakan metode yang sering digunakan karena memiliki beberapa keuntungan seperti penggunaan alat yang sederhana, suhu yang rendah, dan mampu meningkatkan homogenitas dari lapisan tipis. Namun, metode sol-gel ini sering kali

menggunakan pelarut organik yang mahal dan berbahaya. Modifikasi metode ini menjadi metode perokso sol-gel diketahui mampu menutupi kekurangan dari metode sol-gel biasa ini dalam proses pembuatan lapisan tipis TiO₂ yang didoping nitrogen.¹⁴

Selain itu, keberadaan pori pada lapisan tipis TiO₂ dengan luas permukaan yang besar diketahui mampu meningkatkan efisiensi dari fotokatalis ini.¹⁵ Lapisan tipis TiO₂ yang didoping nitrogen yang transparan, rata dan aktif pada sinar tampak telah berhasil disintesis sebelumnya melalui metode perokso sol-gel yang ramah lingkungan.¹⁴

Pada penelitian ini lapisan tipis N-doped TiO₂ yang disintesis dengan metode perokso sol-gel di modifikasi permukaannya dengan membentuk struktur berpori dengan menggunakan polietilen glikol (PEG) untuk meningkatkan kemampuan aktifitas fotokatalitik lapisan tipis ini pada sinar tampak. Lapisan tipis yang disintesis dikarakterisasi dengan menggunakan XRD, SEM-EDX dan DRS UV-Vis. Sedangkan untuk aktivitas fotokatalitik lapisan tipis TiO₂ berpori yang didoping nitrogen di evaluasi dengan mendegradasi asam stearat dibawah sinar tampak selama 24 jam.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan kimia yang digunakan pada penelitian ini adalah titanium(IV) klorida (TiCl₄) 99,9% (Merck), Hidrogen peroksida (H₂O₂) p.a 30% (Merck), amonium hidroksida p.a (NH₄OH) 25% (Merck), PEG 4000 (Merck), Aseton (C₃H₆O) teknis (Merck), Metanol (CH₃OH) teknis (Merck), asam stearat (C₁₈H₃₆O₂) (Merck), perak nitrat (AgNO₃) teknis (Merck).

Peralatan yang digunakan diantaranya adalah peralatan gelas, kaca silika normal (25,4 mm x 76,2 mm), dip coater, furnace, lampu halogen 500 W dan lain-lain. Sedangkan instrumentasi yang digunakan adalah X-ray diffraction (XRD; Simadzu XRD 7000), scanning electron microscopy (SEM; Hitachi S-3500), Diffuse reflectance

spectrophotometer UV-Vis (DRS UV-Vis), fourier transmission infra red (FTIR; PerkinElmer).

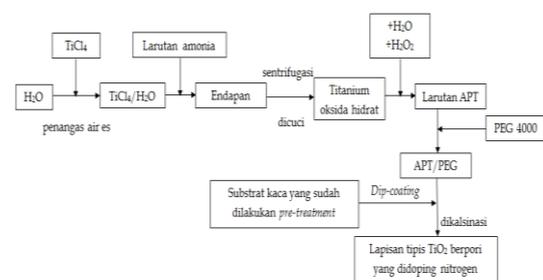
2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Pembuatan larutan asam perokso titanat (APT)

Sebanyak 3,6 mL alikuot TiCl₄ ditambahkan ke dalam 300 mL akuades tetes demi tetes dalam sebuah penangas air es dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Setelah 30 menit, pH diatur menjadi 10 dengan penambahan amonia tetes demi tetes. Setelah pengadukan selama 24 jam, endapan putih yang dihasilkan disaring dan dicuci dengan akuades hingga tidak terdeteksi lagi Cl⁻ dengan mereaksikan air sisa pencucian dengan larutan AgNO₃. Kemudian endapan yang diperoleh ditambahkan dengan 80 mL akuades. Setelah itu, sebanyak 28 mL H₂O₂ ditambahkan kedalam larutan tetes demi tetes sambil diaduk. Selanjutnya, larutan tersebut ditambahkan dengan PEG 4000 dengan variasi penambahan 0,7 g, 1,4 g dan 2,1 g. Larutan diaduk selama 4 jam hingga membentuk larutan asam perokso titanat (APT) yang berwarna kuning transparan.

2.2.2 Pembuatan lapisan tipis TiO₂ berpori yang didoping nitrogen

Kaca silika normal yang telah dipanaskan pada 500 °C selama 1 jam dicelupkan ke dalam larutan asam perokso titanat dengan penambahan PEG (APT/PEG). Selanjutnya kaca yang telah terlapisi di panaskan kembali pada 500 °C selama 1 jam. Skema dari pembuatan lapisan tipis TiO₂ berpori yang didoping nitrogen diilustrasikan pada gambar 1.

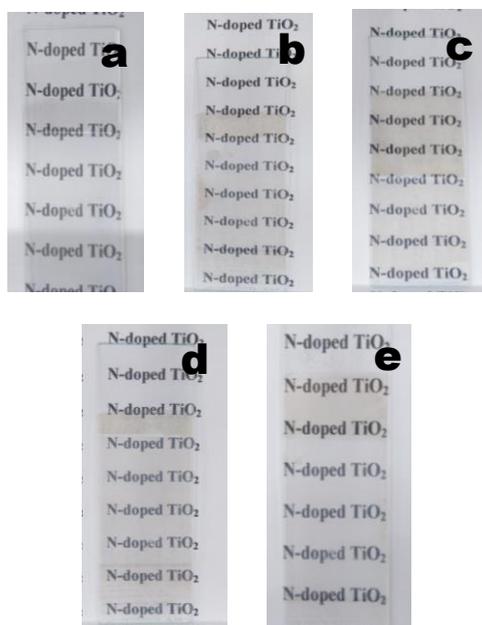


Gambar 1. Skema pembuatan lapisan tipis TiO₂ berpori yang didoping nitrogen

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Produk Lapisan Tipis TiO₂ Berpori yang didoping Nitrogen

Lapisan tipis yang disintesis pada penelitian ini ada tiga jenis yang pertama yaitu lapisan tipis TiO₂ tanpa pendopingan nitrogen yang diberi label *undoped-TiO₂*, yang kedua lapisan tipis TiO₂ dengan pendopingan nitrogen yang diberi label *N-TiO₂*, dan yang ketiga adalah lapisan tipis TiO₂ yang didoping nitrogen dengan penambahan PEG sebagai pembentuk pori yang diberi label *N-TiO₂/PEG-0.7*, *N-TiO₂/PEG-1.4* dan *N-TiO₂/PEG-2.1*.



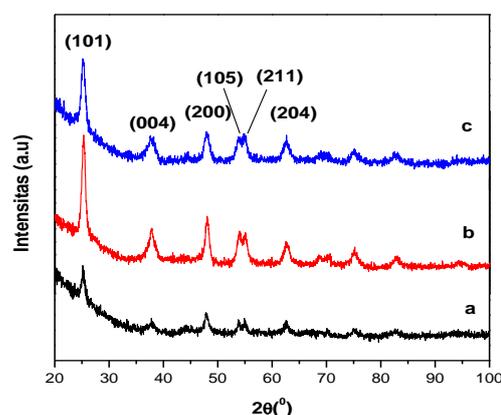
Gambar 2. Foto lapisan tipis (a) *undoped-TiO₂* (b) *N-TiO₂* (c) *N-TiO₂/PEG-0.7* (d) *N-TiO₂/PEG-1.4* (e) *N-TiO₂/PEG-2.1* pada kaca hidrofilik

Gambar 2 menunjukkan semua sampel lapisan tipis TiO₂ yang disintesis. Pada gambar 2 ini terlihat bahwa lapisan tipis TiO₂ yang didoping nitrogen dengan penambahan PEG (gambar 2c, d dan e) memberikan hasil pelapisan yang transparan, rata dan juga tidak ditemukan retakan. Selain itu hasil pelapisan TiO₂ yang didoping nitrogen dengan penambahan PEG juga terlihat berwarna sedikit kekuningan (gambar 2c, d dan e) seperti halnya dengan hasil pelapisan TiO₂ yang didoping nitrogen tanpa penambahan PEG

(gambar 2b). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan PEG tidak mempengaruhi kualitas hasil pelapisan. Sedangkan warna sedikit kekuningan yang dihasilkan pada lapisan mengindikasikan adanya pendopingan atom nitrogen pada lapisan tersebut.¹⁵ Hal ini sedikit berbeda dengan hasil pelapisan *undoped-TiO₂* yang tidak terlalu terlihat warna kekuningan pada substrat kacanya seperti yang ditunjukkan pada gambar 2a.

3.2. Hasil Karakterisasi Produk dengan X-Ray Diffractometer (XRD)

Fasa kristal dan ukuran kristal dari TiO₂ berpori yang didoping nitrogen ditentukan dengan menggunakan XRD (gambar 3).



Gambar 3. Pola XRD dari (a) *undoped-TiO₂* (b) *N-TiO₂* (c) *N-TiO₂/PEG-2.1*

Pola XRD dari ketiga sampel yang dikarakterisasi menunjukkan puncak refleksi pada bidang kristal (101), (004), (200), (105), (211) dan (204). Nilai *hkl* ini mengacu kepada refleksi kristal *anatase TiO₂*,¹⁷ yang mana hal ini mengindikasikan bahwa semua sampel TiO₂ berpori yang didoping nitrogen hanya mengandung fasa *anatase* dan juga berdasarkan hasil ini terlihat bahwa penambahan PEG terhadap TiO₂ yang didoping nitrogen tidak mempengaruhi struktur kristal.

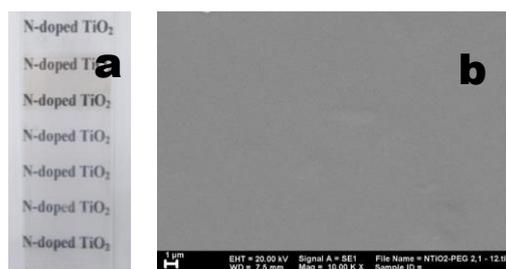
Ukuran kristal dari sampel yang dikarakterisasi dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan Scherrer.

$$d = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta)$$

Dimana d adalah ukuran kristal (nm), λ adalah panjang gelombang yang digunakan ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), θ adalah sudut difraksi dan β adalah FWHM (*Full Width at Half Maximum*) pada $2\theta \times (\pi/180)$. Berdasarkan persamaan Scherrer, ukuran kristal dari *undoped*-TiO₂, N-TiO₂ dan N-TiO₂/PEG-2.1 secara berturut-turut adalah 12,0 nm, 11,2 nm dan 9,7 nm.

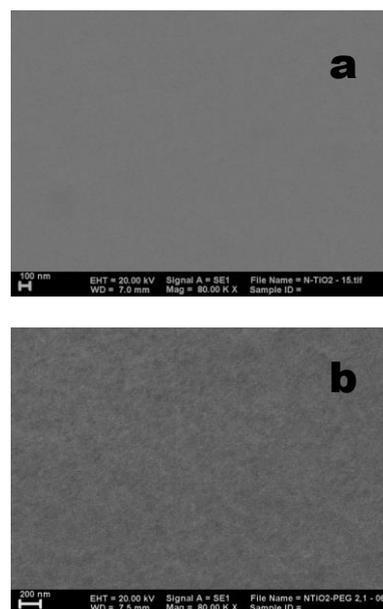
3.3. Karakterisasi Morfologi Produk dengan SEM-EDX

Karakterisasi SEM-EDX dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan dan komposisi kimia unsur-unsur penyusun pada permukaan sampel lapisan tipis TiO₂ berpori yang didoping nitrogen yang telah disintesis. Pada penelitian ini, hasil SEM pada perbesaran 10.000 kali ditujukan untuk melihat ada tidaknya retakan pada lapisan tipis yang telah disintesis.



Gambar 4. (a) Foto lapisan tipis N-TiO₂/PEG-2.1 pada substrat kaca (b) Foto SEM dari lapisan tipis N-TiO₂/PEG-2.1

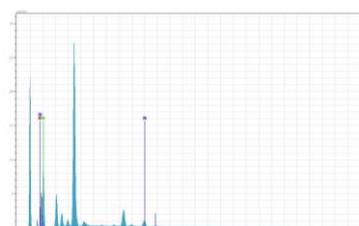
Lapisan tipis TiO₂ berpori yang didoping nitrogen pada substrat kaca ditunjukkan pada gambar 4a. Lapisan tipis ini secara visual terlihat rata dan transparan dengan hasil pelapisan yang sedikit kuning akibat dari pengaruh pendopingan nitrogen. Hasil pelapisan ini dilihat lebih detail dengan menggunakan SEM dengan perbesaran 10.000 kali seperti yang ditunjukkan pada gambar 4b, dimana hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa lapisan tipis TiO₂ berpori yang didoping nitrogen tidak memiliki retakan pada permukaannya, yang mana hal ini dipengaruhi oleh penyerapan larutan APT yang rata pada permukaan kaca hidrofilik yang menghasilkan hasil pelapisan yang rata pula.



Gambar 5. Foto SEM (a) N-TiO₂ (b) N-TiO₂/PEG-2.1 dengan perbesaran 80.000 kali

Gambar 5 merupakan hasil SEM yang menunjukkan bahwa sampel lapisan tipis N-TiO₂/PEG-2.1 memiliki permukaan yang lebih berpori dibandingkan dengan lapisan tipis N-TiO₂ tanpa penambahan PEG. Adanya struktur berpori ini menyebabkan luas permukaan sampel menjadi lebih besar sehingga mampu memberikan pengaruh yang baik terhadap aktivitas fotokatalitiknya.¹⁸

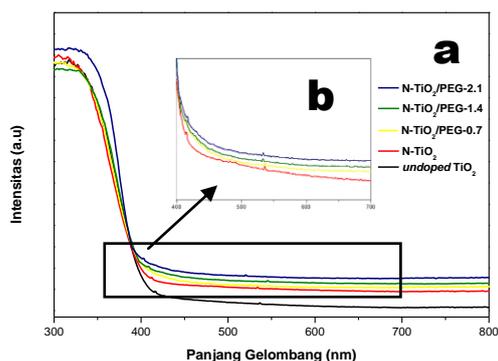
Komposisi unsur kimia yang terdapat pada lapisan tipis N-TiO₂ berpori yang disintesis dapat diketahui dengan menggunakan EDX (gambar 6), dimana berdasarkan spektrum tersebut dapat diketahui bahwa sampel lapisan tipis TiO₂ berpori yang didoping nitrogen hasil sintesis mengandung titanium, oksigen dan nitrogen.



Gambar 6. Spektrum EDX lapisan tipis N-TiO₂/PEG-2.1

3.4. Karakterisasi Sifat Optik

Karakterisasi sifat optik dari sampel lapisan tipis yang disintesis diketahui dengan menggunakan DRS UV-Vis (gambar 7) yang menunjukkan terjadinya peningkatan serapan pada daerah sinar tampak yaitu pada panjang gelombang 400–550 nm, yang mana hal ini diakibatkan oleh pendopongan atom nitrogen.¹⁹

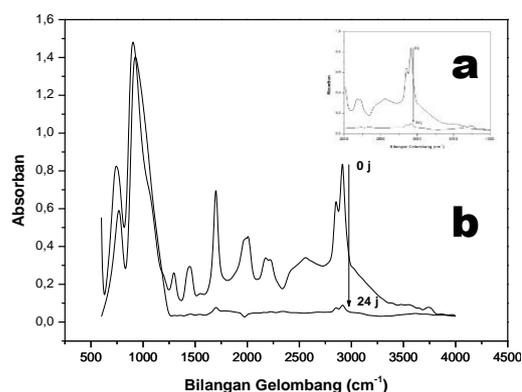


Gambar 7. Spektrum DRS UV-Vis (a) semua sampel lapisan tipis yang disintesis pada daerah 300-800 nm (b) yang diperbesar pada daerah 400-700 nm

3.5 Uji Aktivitas Fotokatalitik

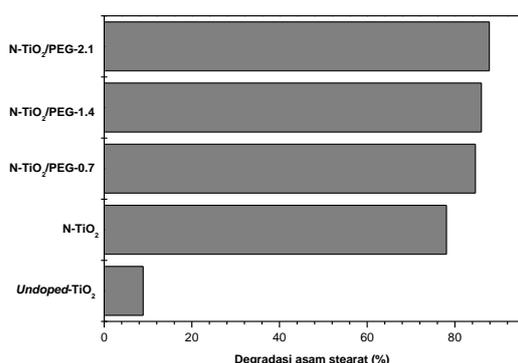
Aktivitas fotokatalitik dari semua sampel lapisan tipis yang telah disintesis diuji dengan mempelajari proses fotodegradasi dari asam stearat yang dilapiskan pada sampel lapisan tipis dan disinari dibawah sinar tampak selama 24 jam.¹⁵

Gambar 8 menunjukkan spektrum FTIR dari asam stearat pada lapisan tipis N-TiO₂/PEG-2.1 sebelum dan setelah penyinaran dengan lampu halogen 500 W selama 24 jam. Berdasarkan gambar 8 tersebut dapat terlihat jelas besarnya penurunan absorban asam stearat pada lapisan tipis N-TiO₂/PEG-2.1 dalam kurun waktu 24 jam. Penurunan absorban asam stearat ini secara spesifik dilihat pada bilangan gelombang 2917 cm⁻¹. Penurunan absorban inilah yang digunakan untuk menghitung persentase asam stearat yang terdegradasi selama 24 jam proses penyinaran.



Gambar 8. Spektrum FTIR asam stearat dari bilangan gelombang (a) 2000-4000 cm⁻¹ (b) dari bilangan gelombang 600-4000 cm⁻¹ sebelum (0 jam) dan setelah (24 jam) penyinaran

Analisis FTIR terhadap persentase degradasi asam stearat dari semua sampel lapisan tipis yang disintesis ditunjukkan oleh gambar 9. Berdasarkan gambar 9 diketahui bahwa sampel lapisan tipis N-TiO₂ memiliki persentase degradasi 78,08%, yang mana hasil ini 8,77 kali lebih tinggi dibandingkan dengan persentase degradasi sampel lapisan tipis *undoped* TiO₂. Hal ini dipengaruhi oleh pendopongan nitrogen pada lapisan tipis tersebut yang menyebabkan kemampuan penyerapan pada sinar tampak meningkat, sehingga aktivitas fotokatalitiknya dalam mendegradasi asam stearat juga meningkat ketika disinari oleh lampu halogen 500 W selama 24 jam. Namun jika dibandingkan lapisan tipis TiO₂ yang didoping nitrogen tanpa penambahan PEG dengan sampel TiO₂ yang didoping nitrogen dengan penambahan PEG, terlihat bahwa persentase degradasi asam stearat dari lapisan tipis TiO₂ yang didoping nitrogen dengan penambahan PEG jauh lebih tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa aktivitas fotokatalitik dari sampel TiO₂ yang didoping nitrogen dengan penambahan PEG meningkat, karena penambahan PEG menghasilkan struktur berpori pada lapisan tipis tersebut yang menyebabkan luas permukaannya menjadi lebih besar.



Gambar 9. Aktivitas fotokatalitik dari lapisan tipis TiO₂ berpori yang didoping nitrogen hasil sintesis dibawah penyinaran sinar tampak selama 24 jam

Faktor utama yang mempengaruhi tingginya aktivitas fotokatalitik lapisan tipis TiO₂ berpori yang didoping nitrogen pada sinar tampak adalah karena adanya peningkatan kemampuan serapan dari lapisan tipis tersebut pada daerah sinar tampak yang dibuktikan dengan hasil karakterisasi DRS Uv-Vis (gambar 7). Hal ini disebabkan oleh adanya pendopingan atom nitrogen pada kisi kristal TiO₂.¹⁵ Selain itu, faktor adanya struktur berpori yang menyebabkan luas permukaan menjadi lebih besar juga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari lapisan tipis tersebut.¹⁸ Faktor-faktor inilah yang mendukung sampel lapisan tipis N-TiO₂/PEG-2.1 memiliki aktivitas fotokatalitik yang paling tinggi dibandingkan dengan sampel lapisan tipis yang lain yaitu dengan persentase degradasi asam stearat sebesar 87,86%. Hasil persentase degradasi lapisan tipis N-TiO₂/PEG-2.1 ini terhadap asam stearat adalah 1,12 kali lebih tinggi dibandingkan dengan N-TiO₂ tanpa penambahan PEG dan 9,9 kali lebih tinggi dibandingkan dengan TiO₂ yang tidak terdoping dengan nitrogen.

IV. Kesimpulan

Lapisan tipis TiO₂ berpori yang didoping nitrogen telah berhasil disintesis melalui metode perokso sol-gel dengan menggunakan PEG sebagai pembentuk pori. Lapisan tipis ini berwarna sedikit kekuningan, transparan, rata dan memiliki

aktivitas fotokatalitik pada sinar tampak yang meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah penambahan PEG. Lapisan tipis TiO₂ berpori yang didoping nitrogen yang memiliki aktivitas fotokatalitik yang paling tinggi adalah lapisan tipis N-TiO₂/PEG-2.1 dengan jumlah penambahan PEG sebesar 2,1 g dalam 100 ml larutan APT, dimana sampel ini mampu mendegradasi asam stearat sebesar 87,86%, yang mana 1,12 kali lebih tinggi dibandingkan N-doped TiO₂ dan 9,9 kali lebih tinggi dibandingkan dengan undoped TiO₂.

V. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Dr. Safni, staff Laboratorium Kimia Material Universitas Andalas sebagai pihak yang telah mendukung penelitian ini.

Referensi

1. Kadam, A. N., Dhabbe, R. S., Kokate, M.R., and Garadkar, K.M., **2014**, Preparation of N-doped TiO₂ via Microwave-Assisted Method and its Photocatalytic Activity for Degradation of Malathion, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 669-676
2. Darzi, S. J., Mahjoub, A. R., and Sarfi, S., **2012**, Visible Light Active Nitrogen doped TiO₂ Nanoparticles Prepared by Sol-gel Acid Catalyzed Reaction, *Iranian Journal of Materials Science & Engineering* (9)
3. Anpo, M., Takeuchi, M., Catal, J, **2003**, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *Journal of Catalysis*, 216, 505-516
4. Ghosh, A. K., Maruska, H. P., **1997**, Photoelectrolysis of water in sunlight with sensitized semiconductor electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1516-1522
5. Choi, W. Y., Termin, A., Hoffmann, M. R., **1994**, Role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO₂-corellation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.* 98, 13669-13679

6. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., **2001**, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293, 269-271
7. Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., Asai, K., **2002**, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett*, 81, 454-456
8. Khan, S. U. M., Al-shahry, M., Ingler, J.W. B., **2002**, Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂, *Science*, 297, 2243-2245
9. Guillot, J., Fabreguette, F., Imhoff, L., Heintz, O., Marco de Lucas, M. C., Sacilotti, M., Domenichini, B., Bourgeois, S., **2001**, Amorphous TiO₂ in LP-OMCVD TiN_xO_y thin films revealed by XP, *Appl. Surf. Sci*, 177, 268
10. Sato, N., Matsuda, M., Yoshinaga, M., Nakamura, T., Sato, S., Muramatsu, A., **2009**, The synthesis and photocatalytic properties of nitrogen doped TiO₂ films prepared using the AC-PLD method, *Top. Catal*, 52, 1592
11. Sakai, Y. W., Obata, K., Hashimoto, K., Irie, H., **2008**, Enhancement on nitrogen and sulfur-doped TiO₂ thin film, *Vacuum*, 83, 683-687
12. Mi, L., Xu, P., Wang, P. N., **2008**, Experimental Study on the Bandgap Narrowings of TiO₂ Films Calcined under N₂ or NH₃ Atmosphere, *Appl. Surf. Sci*, 255, 2574
13. Ananpattarachai, J., Kajitvichyanukul, P., Seraphin, S., **2009**, Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants, *J Hazard Mater*, 168, 253-261
14. Xu, Q. C., Wellia, D. V., Amal, R., Liao, D. W., Loo, S. J. C., Tan, T. T. Y., **2010**, Superhydrophilicity-assisted preparation of transparent and visible light activated N-doped titania film, *Nanoscale*, 2, 1122-1127
15. Bu, S., Jin, Z., Liu, X., Yang, L., Cheng, Z., **2004**, Fabrication of TiO₂ porous thin film using peg template and chemistry of the process, *Materials Chemistry and Physics*, 88, 273-279
16. Barkul, R. P., Koli, V. B., Shewale, V. B., Patil, M. K., Delekar, S. D., **2016**, Visible active nanocrystalline N-doped anatase TiO₂ particles for photocatalytic mineralization studies, *Materials Chemistry and Physics*, xxx, 1-10
17. Gan, W. Y., Lam, S. W., Chiang, K., Amal, R., Zhao, H., Brungs, M. P., **2007**, Novel TiO₂ thin film with non-UV activated superwetting and antifogging behaviours, *Journal of Materials Chemistry*, 17, 952-954
18. Guo, X., Wang, X., He, F., **2012**, Sol-gel synthesis of N-doped mesoporous TiO₂ with high crystallinity and high visible light photocatalytic activity, *Applied Mechanics and Materials*, 217-219, 857-861

ISOLASI, KARAKTERISASI, DAN UJI SITOTOKSISITAS SENYAWA KUMARIN DARI EKSTRAK ETIL ASETAT KULIT BATANG JARAK KEPYAR (*Ricinus communis* L.)

Hasnirwan*, Bustanul Arifin, Eka Putri

Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam, Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Andalas

*E-mail: hasnirwan@fmipa.unand.ac.id

Jurusan Kimia FMIPA, Kampus Limau Manis, 25163

Abstrak: Isolasi senyawa kumarin dari ekstrak etil asetat kulit batang jarak kepyar (*Ricinus communis* L.) telah dilakukan. Ekstrak etil asetat dikromatografi kolom menggunakan silika gel sebagai fasa diam dan n-heksan, etil asetat dan metanol sebagai fasa gerak dengan metode SGP (*Step Gradient Polarity*). Senyawa hasil isolasi berupa minyak berwarna kekuningan sebanyak 10 mg dan memberikan noda tunggal berfluorisensi biru dengan pereaksi NaOH yang merupakan ciri khas dari senyawa kumarin pada plat kromatografi lapis tipis. Berdasarkan spektrum UV menunjukkan adanya ikatan rangkap pada senyawa hasil isolasi yaitu pada λ 203,60 nm, 336,80 nm, dan 344,20 nm. Spektrum IR menunjukkan adanya serapan gugus fungsi OH pada $3320,40\text{ cm}^{-1}$, C-H alifatik pada $2937,91\text{ cm}^{-1}$, C=C pada $1437,48\text{ cm}^{-1}$, C-O pada $1111,18\text{ cm}^{-1}$, dan C(O)-O pada $1021,97\text{ cm}^{-1}$. Ekstrak dan senyawa isolat telah diuji sitotoksitasnya, dan didapatkan ekstrak dan senyawa hasil isolasi tidak aktif terhadap uji sitotoksitas dengan metode BSLT (*Brine Shrimps Lethality Test*) dengan nilai LC_{50} 12.189,896mg/L dan 148.251,809 mg/L.

Kata kunci: *Ricinus communis* L., kumarin, uji sitotoksitas

1. Pendahuluan

Jarak kepyar (*Ricinus communis* L.) merupakan salah satu tanaman yang biasa digunakan sebagai obat tradisional. Jarak kepyar merupakan anggota *Euphorbiaceae*, merupakan tanaman yang dibiakkan di daerah tropis dan subtropis[1]. Daun, akar dan biji jarak kepyar biasa digunakan sebagai obat tradisional untuk mengobati penyakit kulit, rematik dan luka bakar³. Berdasarkan uji fitokimia pada penelitian sebelumnya, tanaman jarak kepyar ini mengandung senyawa alkaloid, flavonoid, asam benzoat dan turunannya, kumarin, tokoferol, terpenoid dan asam lemak[1].

Banyak tanaman yang hidup di daerah tropis dan subtropis biasanya menunjukkan aktifitas antimikroba dan antilarva[1]. Aktifitas antimikroba ini erat kaitannya dengan sifat toksik tanaman, dimana sifat toksik ini berkaitan juga dengan senyawa metabolit sekunder yang terkandung pada tanaman tersebut. Oleh karena itu penelitian terhadap sifat toksik ekstrak kulit batang jarak kepyar untuk menentukan adanya kandungan senyawa metabolit sekunder aktif yang masih sangat dibutuhkan agar pemanfaatannya lebih maksimal sebagai obat alternatif[2].

Salah satu senyawa yang aktif bersifat sitotoksik adalah senyawa kumarin. Kumarin dan turunannya merupakan senyawa yang sangat reaktif[3]. Perubahan terhadap struktur dasar kumarin diketahui dapat memberikan

pengaruh terhadap aktifitas biologisnya[4]. Penelitian ini bertujuan untuk mengisolasi senyawa kumarin dari ekstrak etil asetat kulit batang jarak kepyar dan mengetahui aktifitas sitotoksiknya.

2. Metodologi Penelitian

2.1 Alat

Alat yang digunakan adalah alat gerinda, neraca analitik, seperangkat alat distilasi, Rotary Evaporator Heidolph WB 2000, lampu UV $\lambda = 254\text{ nm}$ dan 365 nm , oven, chamber untuk KLT (Kromatografi Lapis Tipis), kolom kromatografi, spektrofotometer UV-1700 Series (Shimadzu), spektroskopi inframerah (IR) (Perkin Elmer 1600 series) dan alat gelas-gelas lainnya.

2.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah n-heksan (Brataco), etil asetat (Brataco) dan metanol (Brataco), silika gel 60 (0,063-0,200 mm/ Merck), plat kromatografi lapis tipis F₂₅₄, kertas saring, aluminium foil, natrium hidroksida 1% (Merck), telur udang *Artemia salina*, air laut, dan dimetilsulfoksida (DMSO) (Merck).

2.3 Uji profil fitokimia senyawa kumarin

Sampel sebanyak 2-5 gram dirajang halus dan diekstrak dengan pelarut metanol. Hasil ekstrak ditotolkan pada batas bawah plat KLT dengan menggunakan pipa kapiler, dibiarkan kering

pada udara terbuka. Kemudian dielusi dalam bejana yang berisi 10 mL eluen etil asetat 100%. Noda yang dihasilkan dimonitor di bawah sinar UV (365 nm). Hasil KLT kemudian disemprot dengan larutan natrium hidroksida 1% dalam etanol : air (1 : 1), dan selanjutnya dilihat kembali dibawah sinar UV (365 nm). Adanya fluoresensi yang bertambah terang setelah disemprot dengan natrium hidroksida 1% menandakan adanya senyawa kumarin.

2.4 Maserasi kulit batang jarak kepyar

Sebanyak 700 g sampel jarak kepyar yang sudah halus dimaserasi dengan heksana selama 2 hari dan sesekali diaduk. Setelah 2 hari, hasil maserasi disaring dan filtrat yang diperoleh di pekatkan dengan *rotary evaporator* dan diperoleh ekstrak pekat dari pelarut heksana. Ampas hasil maserasi dilakukan maserasi kembali dengan pelarut heksana sampai 5 kali maserasi. Ekstrak pekat masing-masing maserasi dikumpulkan dan diperoleh ekstrak pekat heksana. Selanjutnya ampas hasil maserasi pelarut heksana dikering anginkan. Setelah kering, ampas dimaserasi kembali dengan pelarut etil asetat selama 2 hari dan sesekali diaduk. Setelah 2 hari, hasil maserasi disaring dan filtrat yang diperoleh di pekatkan dengan *rotary evaporator* dan diperoleh ekstrak pekat dari pelarut etil asetat. Ampas hasil maserasi dilakukan maserasi kembali dengan pelarut etil asetat sampai 4 kali maserasi. Ekstrak pekat masing-masing maserasi dikumpulkan dan diperoleh ekstrak pekat etil asetat.

2.5 Isolasi dengan kromatografi kolom

2.5.1 Uji Kromatografi lapis tipis

Sebelum dilakukan kromatografi kolom, ekstrak kental etil asetat di KLT terlebih dahulu menggunakan perbandingan eluen tertentu untuk menentukan pelarut yang tepat digunakan dalam pemisahan. Dengan menggunakan KLT ini dapat terlihat sistem pemisahan nantinya menggunakan sistem SGP atau isokratik.

2.5.2 Kromatografi kolom

Sampel yang telah di preadsorpsi dimasukkan ke dalam kolom secara perlahan. Metoda yang digunakan pada kromatografi kolom adalah sistem eluen SGP (Step Gradient Polarity) dimulai dari pelarut yang non polar hingga polar. Pelarut yang digunakan adalah dimulai dari n-heksana, dan etil asetat. Hasil elusi dari kolom ditampung dengan vial yang kemudian di KLT kembali untuk mengetahui pola

pemisahan nodanya. Noda dan nilai Rf yang sama dari hasil elusi digabung sehingga didapatkan beberapa fraksi. Fraksi yang diperoleh A-E. Dari fraksi tersebut dilakukan pemurnian lanjut terhadap fraksi C dengan cara rekolom.

2.5.3 Rekolom fraksi C

Fraksi C direkolom dengan fasa diam silika gel dan fasa gerak menggunakan eluen dengan sistem SGP dimulai dari n-heksana dan etil asetat. Hasil elusi dari kolom ditampung dengan vial yang kemudian di KLT kembali untuk mengetahui pola pemisahan nodanya. Diperoleh 20 fraksi dan fraksi yang mengandung kumarin adalah pada fraksi 8.

2.6 Uji kemurnian dan karakterisasi

2.6.1 Uji kemurnian

Senyawa hasil isolasi dilarutkan dengan pelarut yang sesuai dan ditotolkan pada plat KLT dan dielusi dengan beberapa perbandingan eluen. Hasil elusi dilihat dengan menggunakan pengungkap noda lampu UV λ 254 nm dan λ 365 nm. Untuk senyawa murni akan memberikan bercak noda tunggal meskipun digunakan eluen dengan kepolaran yang berbeda.

2.6.2 Karakterisasi

Senyawa hasil isolasi dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV dan IR dimana masing-masing spektrum yang didapatkan dianalisis sehingga didapatkan informasi ikatan rangkap berkonyugasi yang terdapat pada senyawa hasil isolasi dan gugus fungsi yang ada pada senyawa hasil isolasi.

2.7 Uji sitotoksitas dengan metode "Brine Shrimp Lethality Test"

2.7.1 Pembenuhan udang

Hewan uji yang digunakan adalah larva udang *Artemia salina* Leach. Larva didapatkan dengan menetas telur udang selama 48 jam dalam wadah pembiakan. Wadah pembiakan terdiri atas dua bagian yang saling terhubung, dimana terdapat bagian terang dan bagian gelap. Wadah kemudian diisi dengan air laut dan telur udang yang akan ditetaskan ke dalam wadah bagian gelap. Setelah menetas larva akan berenang menuju bagian terang wadah.

2.7.2 Uji sitotoksitas

Uji sitotoksitas ini dilakukan terhadap ekstrak etil asetat dan senyawa hasil isolasi. Sebanyak 10 vial uji disiapkan untuk masing-masing

ekstrak dan senyawa isolasi dan 2 vial untuk larutan kontrol. Vial yang digunakan terlebih dahulu dikalibrasi pada volume 5 mL. Sampel uji terdiri dari 5 variasi konsentrasi yaitu 31,25; 62,5; 125; 250 dan 500 mg/L yang masing-masingnya dilakukan duplo. Larutan sampel tersebut diuapkan, setelah kering ditambah 50 μ L dimetil sulfoksida dan dicukupkan 5 mL dengan air laut. Untuk larutan kontrol hanya berisi 50 μ L dimetil sulfoksida dan air laut. Setelah itu, ke dalam masing-masing vial dimasukkan 10 ekor larva udang. Jumlah larva yang mati dihitung setelah 24 jam. LC_{50} dihitung dengan hubungan nilai logaritma konsentrasi bahan uji dan nilai Probit dari persentase mortalitas hewan uji merupakan fungsi linear $Y = a + bX$.

3. Hasil dan Diskusi

3.1 Uji profil fitokimia senyawa kumarin

Hasil uji fitokimia sampel kulit batang jarak kepyar menunjukkan bahwa kulit batang jarak kepyar mengandung senyawa kumarin. Hal ini dibuktikan dengan adanya noda berwarna biru setelah dilihat dibawah sinar uv 365 nm dan setelah disemprotkan dengan NaOH 1%, fluoresensi menjadi semakin terang. Hasil ini sesuai dengan artikel yang ditulis oleh Ribeiro dan kawan-kawan yang menyatakan bahwa tanaman jarak kepyar mengandung senyawa alkaloid, flavonoid, kumarin, terpenoid dan sterol².

3.2 Maserasi kulit batang jarak kepyar

Metode ekstraksi yang digunakan pada penelitian ini adalah maserasi. Penggunaan metode ini ditinjau dari hasil yang didapatkan, dimana dengan perendaman dengan suatu pelarut secara berulang-ulang akan mendapatkan hasil ekstraksi yang lebih maksimum. Dibandingkan dengan metode ekstraksi yang menggunakan pemanasan seperti sokletasi, maka metode maserasi lebih banyak dipilih karena kebanyakan senyawa metabolit mudah rusak dengan pemanasan. Penelitian ini menggunakan ampas bubuk jarak kepyar yang sudah diekstraksi dengan heksana yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya. Ekstrak kental etil asetat yang diperoleh sebanyak 12,42 gram.

3.3 Isolasi dengan kromatografi kolom

3.3.1 Uji kromatografi lapis tipis

Ekstrak etil asetat dikromatografi lapis tipis untuk mengetahui pola pemisahan senyawa

yang terdapat di dalamnya. Hasil KLT dapat dilihat pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Kromatogram hasil kromatografi lapis tipis

Berdasarkan pola pemisahan noda dari ekstrak etil asetat pada plat KLT yang dilihat dibawah sinar UV 365 nm didapatkan bahwa terdapat banyak noda yang tidak terpisah dengan baik. Sehingga proses kromatografi kolom lebih tepat dilakukan menggunakan sistem kepolaran bertingkat (SGP).

3.3.2 Kromatografi kolom

Proses kromatografi kolom menggunakan sistem kepolaran bertingkat (SGP) dengan pelarut n-heksan, etil asetat, dan metanol. Hasil kromatografi kolom diperoleh sebanyak 278 eluat kemudian dimonitor dengan KLT dan digabungkan berdasarkan pola dan R_f noda yang sama, sehingga diperoleh 5 fraksi (A-E).

Dari 5 fraksi yang didapatkan, fraksi yang diambil untuk selanjutnya dimurnikan adalah fraksi C (vial 71-172) dengan berat 1,51 g. Fraksi ini diambil karena terdapat noda berfluoresensi biru di bawah sinar UV 365 nm pada plat KLT. Namun noda yang terbentuk belum tunggal, maka dilakukan pemisahan lebih lanjut dengan metode rekolom.

3.3.3 Rekolom fraksi C

Proses rekolom dilakukan dengan sistem kepolaran bertingkat dengan pelarut n-heksan dan etil asetat. Hasil kromatografi ditampung ke dalam 219 vial, dan dimonitor dengan KLT dan dipisahkan hasil yang positif mengandung kumarin. Hasil yang menunjukkan reaksi positif adanya kumarin yaitu pada fraksi 8 (vial 70-84).

Hasil yang ditampung pada vial 70-84 tersebut digabungkan dan diuapkan pelarutnya. Setelah semua pelarutnya menguap, maka pemurnian dilanjutkan dengan penambahan pelarut yang mampu menarik senyawa kumarin sehingga senyawa kumarin terpisah dari senyawa lainnya. Fraksi tersebut ditambahkan dengan n-heksan berulang-ulang untuk menarik senyawa kumarin. Larutan ini dimonitoring

dengan plat KLT dengan penampak noda sinar UV 254 nm, 365 nm dan NaOH 1%. Hasil monitoring dengan plat KLT didapatkan noda berwarna biru, setelah disemprot NaOH 1% menjadi berfluorisensi hijau kekuningan. Ini membuktikan bahwa senyawa dengan warna noda biru (R_f 0,20) merupakan senyawa kumarin, untuk memperkuat senyawa tersebut adalah kumarin maka dilakukan uji kemurnian dan karakterisasi senyawa tersebut.

3.4 Uji kemurnian dan karakterisasi

3.4.1 Uji kemurnian

Untuk membuktikan bahwa senyawa telah murni, senyawa dielusi dengan beberapa perbandingan eluen serta penambahan beberapa penampak noda dan dapat dilihat pada Tabel 3.1 dan 3.2.

Tabel 3.1. Pengujian senyawa dengan beberapa penampak noda

N	Penampak noda	Hasil
1	Sinar UV 254 nm	Tidak ada noda
2	Sinar UV 365 nm	1 noda, biru
3	NaOH 1%	1 noda, Berfluorisensi

Tabel 3.2. Hasil uji kemurnian senyawa dengan plat KLT

N	Eluen	R_f
1	n-heksan : etil asetat (7:3)	0,04
2	n-heksan : etil asetat (6:4)	0,13
3	n-heksan : etil asetat (5:5)	0,20

Berdasarkan Tabel 3.1 dan 3.2 menunjukkan bahwa senyawa yang telah diisolasi telah murni, karena telah menunjukkan 1 noda. Berdasarkan nilai R_f dari hasil uji KLT dengan perbandingan eluen dapat disimpulkan bahwa senyawa yang diisolasi bersifat polar, karena nilai R_f semakin tinggi dengan semakin ditingkatkan kepolaran eluen.

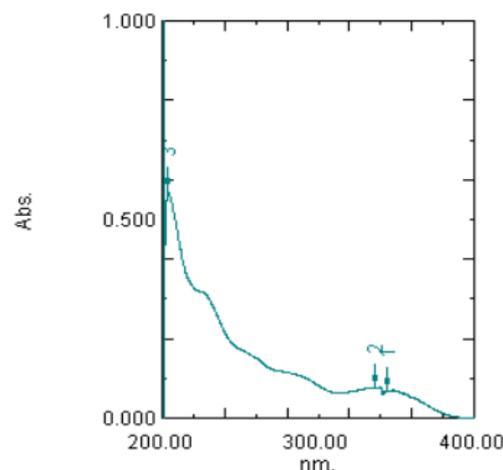
3.4.2 karakterisasi

3.4.2.1 Spektroskopi UV

Spektrum UV memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang 203,60; 336,80 dan 344,20 nm yang dapat dilihat pada Gambar 3.2.

Berdasarkan pita serapan maksimum yang diperoleh dari spektrum UV mengindikasikan adanya ikatan rangkap berkonjugasi, karena sistem konjugasi ini menyerap cahaya pada $\lambda > 200$ nm yang menandakan adanya kromofor yang memberikan transisi dari π ke π^* , yang

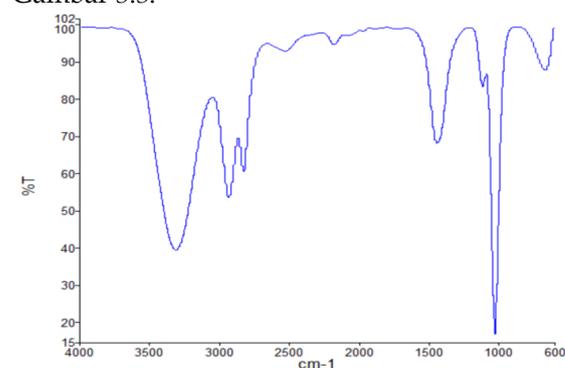
merupakan kromofor yang khas untuk sistem ikatan rangkap terkonjugasi ($-C=C-C=C-$) atau pada cincin aromatik. Serta terdapat kromofor yang memberikan transisi dari n ke π^* dengan adanya pita serapan pada $\lambda_{maks} > 300$ nm, memperlihatkan adanya konjugasi sistem heteroatom dengan suatu ikatan rangkap terkonjugasi ($-C=C-C=O-$) atau pada cincin piron.



Gambar 3.2. Spektrum UV senyawa hasil isolasi

3.4.2.2 Spektroskopi IR

Karakterisasi senyawa hasil isolasi dilakukan dengan spektroskopi IR memperlihatkan beberapa serapan yang dapat dilihat pada Gambar 3.3.



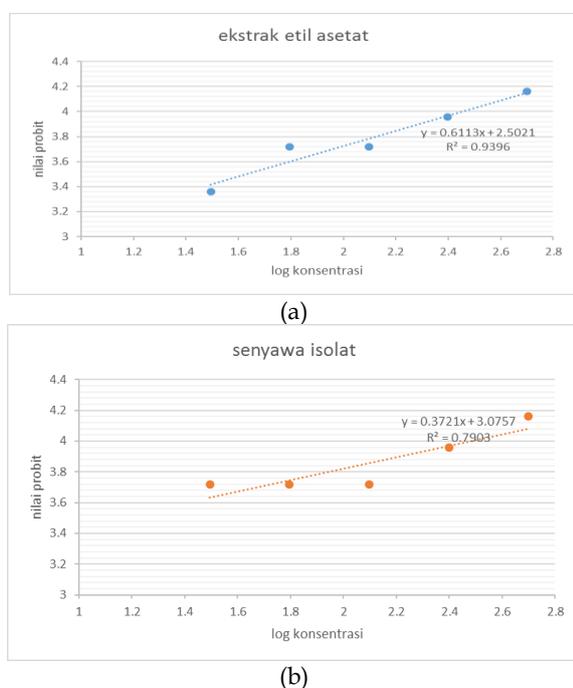
Gambar 3.3. Spektrum inframerah senyawa hasil isolasi pada plat KBr

Spektrum inframerah senyawa hasil isolasi semakin mendukung senyawa hasil isolasi merupakan senyawa kumarin dengan memberikan indikasi beberapa pita serapan, yaitu pada bilangan gelombang 3320,40 cm^{-1} menunjukkan pita serapan $-OH$ alkohol. Kemudian pada bilangan gelombang 2937,91 cm^{-1} menunjukkan pita serapan $C-H$ alkana. Pita serapan pada bilangan gelombang 1437,48 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus $C=C$ alkena yang didukung dengan adanya serapan pada

bilangan gelombang 660,97 cm^{-1} (daerah sidik jari) yang mengindikasikan cincin aromatis, pita serapan pada 1111,18 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus C-O, pita serapan pada 1021,97 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus C(O)-O[5]. Berdasarkan analisis spektrum IR tersebut menegaskan bahwa senyawa hasil isolasi adalah senyawa kumarin karena memiliki gugus fungsi seperti gugus C-O, ikatan rangkap C=C dan gugus C(O)-O.

3.5 Uji sitotoksitas dengan metode "Brine Shrimp Lethality Test"

Pengujian aktifitas sitotoksitas dilakukan terhadap ekstrak etil asetat dan senyawa hasil isolasi. Persen kematian larva udang dikonversi menjadi nilai probit. Jumlah larva udang yang mati pada ekstrak etil asetat dan senyawa hasil isolasi berbeda-beda tergantung kemampuannya sebagai sitotoksik. Hasil perhitungan aktifitas sitotoksitas ini berupa nilai LC_{50} . Nilai LC_{50} dihitung dari persamaan regresi yang diperoleh antara log konsentrasi dengan nilai probit. Grafik sitotoksitas ekstrak etil asetat dan senyawa hasil isolasi dapat dilihat pada Gambar 3.4 (a) dan (b). Nilai LC_{50} untuk ekstrak etil asetat dan senyawa hasil isolasi dapat dilihat pada Tabel 3.3.



Gambar 3.4. Grafik sitotoksitas (a) ekstrak etil asetat dan (b) senyawa hasil isolasi

Tabel 3.3 Hasil LC_{50} ekstrak dan senyawa isolasi

No.	Sampel	LC_{50} (mg/L)
1	Ekstrak etil asetat	12.203,94
2	Senyawa isolat	148.696,24

Hasil perhitungan LC_{50} didapatkan bahwa ekstrak etil asetat dan senyawa isolat memiliki daya aktif sitotoksik yang sangat lemah terhadap hewan uji karena memiliki nilai LC_{50} yang besar dari 1000 mg/L. Suatu senyawa dikatakan aktif terhadap uji sitotoksik jika nilai LC_{50} lebih kecil dari 1000 mg/L[6], sedangkan nilai LC_{50} dari ekstrak etil asetat dan senyawa hasil isolasi jauh melebihi 1000 mg/L dan bisa dikatakan bahwa ekstrak etil asetat dan senyawa hasil isolasi tidak aktif terhadap uji sitotoksik.

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil isolasi dari ekstrak etil asetat kulit batang jarak kepyar adalah golongan kumarin yang berupa minyak yang berwarna kuning muda. Spektrum UV menunjukkan adanya ikatan rangkap pada senyawa hasil isolasi yaitu pada λ 203,60 nm, 336,80 nm, dan 344,20 nm. Spektrum IR Spektrum IR menunjukkan adanya serapan gugus C-H alifatik pada 2937,91 cm^{-1} , C=C pada 1437,48 cm^{-1} , C-O pada 1111,18 cm^{-1} , dan C(O)-O pada 1021,97 cm^{-1} yang menunjukkan bahwa senyawa hasil isolasi berupa kumarin dan adanya serapan gugus fungsi -OH pada 3320,40 cm^{-1} menandakan bahwa senyawa hasil isolasi memiliki gugus fungsi hidroksi. Hasil uji sitotoksik menunjukkan bahwa ekstrak etil asetat dan senyawa hasil isolasi dari kulit batang jarak kepyar tidak berpotensi sebagai zat sitotoksik dengan nilai LC_{50} masing-masingnya 12.203,94 mg/L dan 148.696,24 mg/L.

Referensi

- [1] Ribeiro, P. R., Castro, R. D., Fernandez, L.G., Chemical Constituents of the Oilseed Crop *Ricinus communis* and Their Pharmacological Activities: A review, *Industrial Crops and Products* 91, 2016, 358-376.
- [2] Lisdawati, V., Wiryowidagdo, S., Kardono, L. B. S., *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT) dari Berbagai Graksi Ekstrak Daging Buah dan Kulit Mahkota Dewa (*Phaleria macrocarpa*), *Buletin Penelitian Kesehatan* 34 no. 3, 2006, 111-118.
- [3] Rashamushe, T. J. Studies towards the Synthesis of Novel, Coumarin-based HIV-1 Protease Inhibitors, *Tesis*, Department of Chemistry Rhodes University, Grahamstown, 2008.
- [4] Dighe, N. S., Pattan, S. R., Dengale, S. S., Musmade, D. S., Shelar, M., Tambe, V.,

- Hole, M. B., *Synthetic and Pharmacological Profiles of Coumarins: A Review*, Scholars Research Library Archives of Applied Science Research, 2, 2010, 65-71.
- [5] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R., *Introduction to Spectroscopy* Fourth Edition, Brooks/Cole Cengage Learning, United State, 2001.
- [6] Rahayu, M. R., Sibarani, J., Swantara, I. M. D., Uji Toksisitas dan Identifikasi Ekstrak Etanol Spons *Callyspongia aerizusa* terhadap Larva *Artemia salina* L., *Cakra Kimia (Indonesian E-Journal of Applied Chemistry)* 1, 2013, 1-7.

STUDI PERBANDINGAN PROFIL METABOLIT SEKUNDER DAN TOKSISITAS DARI PRODUK EKSTRAK KERING KULIT MANGGIS

M. Satria Rizaldi^a, Syafrizayanti^{a*}, Mai Efdi^b

^aLaboratorium Biokimia, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Andalas

^bLaboratorium Kimia Organik Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: syafrizayanti@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manih Padang, 25163

Abstract: Mangosteen pericarp extract products have been widely used as health supplements and herbal medicines. Xanthones of mangosteen pericarp have been reported with various bioactivities. However, many of commercially available products of mangosteen have not been tested scientifically. Therefore, the aim of this study was to determine the profile of secondary metabolites and toxicity properties of mangosteen pericarp extract products. Five different products of mangosteen pericarp extract were dissolved in water, methanol, and ethyl acetate, and determined its secondary metabolite profiles. Then, the toxicity was determined by using Brine Shrimp Lethality Test (BSLT) method. Overall, Four of five samples dissolved almost 50% in methanol but not in water and ethyl acetate. Sample B, C, and D contained phenolics, sample A, B, C, and D positive contained steroids, and all samples contained saponins. The toxicity assay showed that sample A, B, C, D, and E have LC₅₀ value, were 15.5; 14.0; 28.9; 6.5; 16.8 µg/mL, respectively. In conclusion, all samples can be considered highly toxic.

Keywords: Mangosteen pericarp extract, xantone, toxicity, BSLT

I. Pendahuluan

Indonesia memiliki keanekaragaman hayati terbesar kedua didunia setelah Brasil. Indonesia memiliki sekitar 25.000-30.000 spesies tanaman yang merupakan 80% dari jenis tanaman di dunia dan 90% dari jenis tanaman di Asia. Sebagian besar masyarakat Indonesia terutama di daerah pedesaan menggunakan obat-obatan herbal tradisional yang dikenal sebagai jamu untuk mengobati penyakit. Jamu adalah kata dalam bahasa Jawa yang berarti obat tradisional dari tanaman¹.

Salah satu jenis produk obat herbal atau jamu yang sedang marak digunakan di Indonesia sejak beberapa tahun terakhir adalah produk ekstrak kulit manggis (*Garcinia mangostana* L.). Bagian dari *G. mangostana* seperti kulit buah, batang, dan akar telah digunakan selama ratusan tahun di Asia Tenggara sebagai obat untuk berbagai kondisi medis.

Di India, Thailand, China, dan negara lain di Asia menggunakan kulit buah kering sebagai agen antimikroba dan untuk perlakuan antiparasit dalam disentri maupun untuk dan kulit pohon manggis diakui memiliki sifat antiperadangan dan karenanya salep yang berasal dari daun dan kulit pohon manggis digunakan untuk mengobati gangguan penyakit kulit².

Senyawa metabolit sekunder utama daripada *G. mangostana* adalah turunan xanton. Konstituen utama xanton daripada *G. mangostana* adalah α -mangostin dan γ -mangostin. Lebih dari 60 xanton diisolasi dari bagian tanaman dari *G. mangostana*, antara lain β -mangostin, 1-isomangostin, 3-isomangostin, 8-deoksigartanin, garsinon B, garsinon D, garsinon E, gartanin, mangostanol, mangostanin, dan mangostinin³. Aktivitas biologis daripada xanton yang diisolasi dari *G. mangostana* telah

dilaporkan antara lain antibakteri, antikanker, antiperadangan, antivirus, dan antijamur⁴.

Berdasarkan Surat Keputusan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia Nomor: HK.00.05.4.2411 tentang Ketentuan Pokok Pengelompokan dan Penandaan Obat Bahan Alam Indonesia⁵, menyatakan bahwasanya obat bahan alam Indonesia dikelompokkan menjadi jamu, Obat Herbal Terstandar (OHT), dan fitofarmaka. Produk kelompok jamu, OHT, atau fitofarmaka harus mencantumkan logo dan tulisannya masing-masing. Pada umumnya, produk ekstrak kulit manggis yang beredar mencantumkan logo "Jamu", dan ada juga yang mencantumkan logo "Obat Herbal Terstandar". Bahkan, produk tersebut mengklaim berpotensi sebagai antikanker, antiradang, antibakteri, antioksidan, dan antipenuaan.

Dengan tidak tersedianya informasi yang jelas mengenai kandungan kimia pada produk ekstrak kulit manggis yang beredar di pasaran, maka dosis pemakaian menjadi tidak standar dan dapat berakibat membahayakan bagi pemakai. Oleh sebab itu, diperlukan suatu penelitian untuk menguji profil metabolit sekunder dan potensi toksik daripada produk ekstrak kering kulit manggis.

II. Metodologi Penelitian

2.1 Bahan kimia, peralatan, dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah lima merk (A, B, C, D, dan E) produk ekstrak kulit manggis, metanol (CH₃OH) (Brataco), etil asetat (C₄H₈O₂) (Brataco), asam sulfat (H₂SO₄) pekat (Merck), asam sulfat (H₂SO₄) 2 N (Merck), asam klorida (HCl) pekat (Merck), besi(III) klorida (FeCl₃) (Merck), serbuk Magnesium (Mg) (Merck), anhidrida asetat (C₄H₆O₃) (Fisson), kloroform (CHCl₃) (Merck), ammoniak (NH₃) (Merck), DMSO (C₂H₆SO

(Merck), pereaksi dragendorff (Merck), larva udang *A. salina* (Lab. Biokimia), dan air laut. Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah tabung reaksi (Pyrex[®]), gelas ukur (Pyrex[®]), pipet tetes, plat KLT, plat tetes, bejana, lampu penerangan, aerator, dan botol vial.

Instrumen-instrumen yang digunakan dalam penelitian ini adalah hot plate (Corning PC-420D), pipet mikro (Masterpette), neraca analitik (Kern ABJ), dan kaca pembesar.

2.2 Prosedur penelitian

2.2.1 Uji profil fitokimia

1. Uji flavonoid

Sebanyak satu mL lapisan air dimasukkan kedalam tabung reaksi, kemudian ditambahkan asam klorida pekat dan serbuk magnesium. Apabila terbentuk warna jingga hingga merah, maka sampel menunjukkan hasil positif flavonoid⁶.

2. Uji fenolik

Sebanyak satu mL lapisan air dimasukkan kedalam tabung reaksi, kemudian ditambahkan besi(III) klorida 5%. Apabila terbentuk warna hijau hingga ungu, maka sampel menandakan positif fenolik⁶.

3. Uji saponin

Sebanyak 1 mL lapisan air dimasukkan kedalam tabung reaksi, kemudian dikocok selama satu menit. Adanya busa yang tidak hilang selama lima menit menandakan sampel positif saponin⁶.

4. Uji triterpenoid-steroid

Lapisan kloroform diteteskan kedalam tiga lubang pada plat tetes. Pada lubang pertama ditambahkan asam sulfat pekat. Pada lubang kedua ditambahkan asam sulfat pekat dan anhidrida asetat. Pada lubang ketiga sebagai kontrol. Terbentuknya warna merah atau ungu menandakan sampel positif triterpenoid, sedangkan warna biru atau hijau menandakan sampel positif steroid⁶.

5. Uji alkaloid

Ekstrak sampel ditotolkan pada plat KLT menggunakan plat kapiler. Setelah ditotolkan, dibiarkan beberapa detik, kemudian dioleskan dengan pereaksi dragendorff. Terbentuknya warna jingga menandakan sampel positif alkaloid⁶.

2.2.2 Uji Toksisitas

Uji toksisitas dilakukan dengan metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT) menggunakan larva udang sebagai hewan uji. Larva udang diperoleh dengan meneteskan telur udang dalam wadah pembiakan (bejana) selama 48 jam. Wadah pembiakan dibagi menjadi dua bagian, yaitu bagian gelap dan bagian terang. Wadah diisi dengan air laut dan pada bagian gelap dimasukkan telur udang yang akan ditetaskan. Setelah telur menetas, larva udang akan berenang menuju bagian yang terang. Larutan sampel dibuat dengan menimbang serbuk sebanyak 50 mg, kemudian ditambahkan 50 µL DMSO dan 5 mL air laut sehingga didapatkan konsentrasi sampel 10000 µg/mL dan selanjutnya dibuat variasi konsentrasi 1000; 500; 100; 50; 10; 5; 1 µg/mL, sedangkan untuk kontrol hanya dimasukkan DMSO dan air laut.

Larva udang dimasukkan sebanyak sepuluh ekor kedalam masing-masing vial, kemudian diamati jumlah kematian setelah 24 jam. Jumlah larva udang yang mati setelah 24 jam diperlukan untuk menentukan nilai LC₅₀⁷.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Profil fitokimia

Hasil profil fitokimia ekstrak kering kulit manggis terdapat pada Tabel 1. Secara keseluruhan, sampel B, C, dan D positif mengandung fenolik, sampel A, B, C, dan D positif mengandung steroid, serta semua sampel positif mengandung saponin.

3.2 Toksisitas

Pengujian ini dilakukan sebanyak 3 kali (*triplicate*). Dalam setiap konsentrasi ekstrak digunakan sepuluh ekor larva udang berumur 48 jam sebagai hewan uji. Jumlah kematian larva udang yang lebih banyak dapat dikatakan sifat toksisitasnya cukup baik. Untuk mendukung hasil tersebut,

Tabel 1. Profil metabolit sekunder produk ekstrak kering kulit manggis terhadap flavonoid, fenolik, saponin, triterpenoid-steroid, dan alkaloid

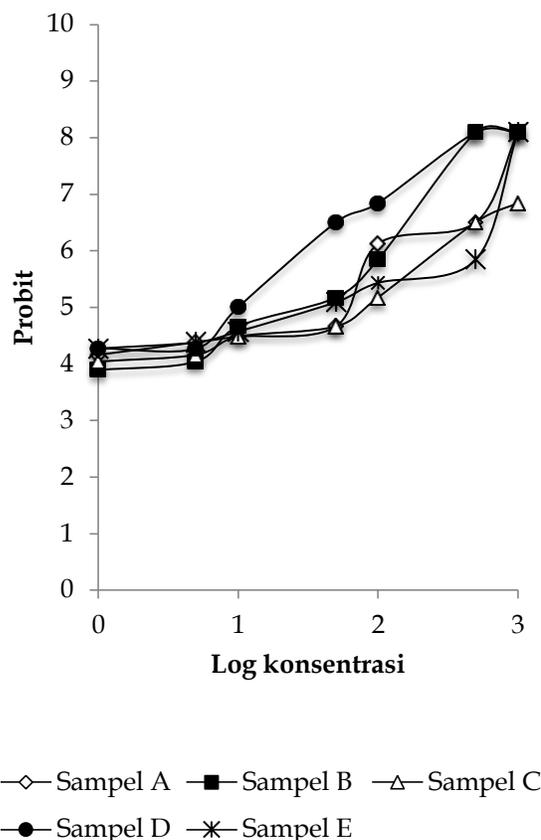
Pelarut	Air					Metanol					Etil asetat				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
Flavonoid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenolik	-	+	-	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Saponin	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triterpenoid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Steroid	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-
Alkaloid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Maka dilakukan perhitungan nilai probit untuk mendapatkan nilai LC_{50} . Hasil toksisitas dapat dilihat pada Gambar 1.

Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa dengan bertambahnya konsentrasi dapat meningkatkan kematian (nilai probit) dari larva udang. Peningkatan larva udang ini disebabkan dalam larutan dengan konsentrasi yang lebih besar terdapat senyawa aktif toksik yang lebih banyak sehingga menyebabkan kematian larva udang semakin besar.

Untuk mengetahui nilai LC_{50} , maka digunakan persamaan regresi dari grafik dengan memasukkan nilai y setengah dari jumlah larva udang yang digunakan sebagai hewan uji. Berdasarkan nilai LC_{50} yang diperoleh, maka dapat disimpulkan bahwa sampel D memiliki kemampuan toksik tertinggi ($LC_{50} = 6,5 \mu\text{g/mL}$) dan sampel C memiliki kemampuan toksik terendah ($LC_{50} = 28,9 \mu\text{g/mL}$). Secara keseluruhan, nilai LC_{50} daripada sampel A, B, C, D, dan E berturut-turut adalah 15,5; 14,0; 28,9; 6,5; 16,8 $\mu\text{g/mL}$.

Menurut Meyer⁸, suatu ekstrak tanaman dikatakan memiliki bioaktivitas yang tinggi apabila memiliki nilai LC_{50} kecil dari 1000 $\mu\text{g/mL}$, maka dari itu, dapat disimpulkan bahwa semua sampel memiliki kemampuan toksik yang sangat aktif terhadap *A. salina*, sehingga berpotensi sebagai antitumor atau antikanker.



Gambar 1. Grafik log konsentrasi terhadap probit dari toksisitas produk ekstrak kering kulit manggis

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa sampel B, C, dan D positif mengandung fenolik, sampel A, B, C, dan D positif mengandung steroid, serta semua sampel positif mengandung saponin. Kemudian, semua sampel memiliki kemampuan toksik yang sangat aktif, sehingga berpotensi sebagai antitumor atau antikanker.

V. Ucapan Terima Kasih

Kepada analis Laboratorium Biokimia dan Kimia Organik Bahan Alam yang telah menyukseskan penelitian ini.

Referensi

1. Riswan, S. and Roemantyo, H. S., 2002, Jamu as traditional medicine in Java, Indonesia. *South Pacific Study*, 23(1), 1-10.

2. Sato, A., Fujiwara, H., Oku, H., Ishiguro, K., and Ohizumi, Y., **2004**, Alpha-mangostin induces Ca²⁺-ATPase-dependent apoptosis via mitochondrial pathway in PC12 cells. *J. Pharmacol. Sci.*, 95(1), 33-40.
3. Obolskiy, D., Pischel, I., Siritwatanametanon, N., and Heinrich, M., **2009**, *Garcinia mangostana* L.: A phytochemical and pharmacological review. *Phytother. Res.*, 23(8), 1047-1065.
4. Pedraza-Chaverri, J., Cárdenas-Rodríguez, N., and Orozco-Ibarra, M., **2008**, Medicinal properties of mangosteen (*Garcinia mangostana*). *Food and Chem. Toxicol.*, 46(10), 3227-3239.
5. Obat BP., **2004**, Regulation of national agency of drug and food control number HK. 00.05. 4.2411 on provision of grouping and labelling of Indonesian natural products.
6. Farnsworth, N. R., **1966**, Biological and phytochemical screening of plants. *J. Pharm. Sci.*, 55(3), 225-276.
7. Yanti, R., Mustakim, A., Arifin, B., Efdi, M., and Itam, A., **2015**, Aktivitas brine shrimp lethality dari *Strobilanthes crispus* dan *Sonchus arvensis* sebagai tanaman obat. SEMIRATA.
8. Meyer, B. N., Ferrigni, N. R., Putnam, J. E., Jacobsen, L. B., and Nichols, D., **1982**, Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. *Plant. Med.*, 45(5), 31-34.