

JURNAL KIMIA UNAND

ISSN No. 2303-3401

Volume 5 Nomor 4

November, 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. IDENTIFIKASI SENYAWA METABOLIT SEKUNDER DAN UJI ANTIOKSIDAN SERTA UJI TOKSISITAS EKSTRAK DAUN KAYU ARA (<i>Ficus aurata</i> (Miq.) Miq.) Adlis Santoni, Handani Permana, Mai Efdi	1-11
2. PROFIL AKTIVITAS ANTIOKSIDAN DENGAN METODE DPPH DAN TOTAL FENOLIK DARI EKSTRAK DAUN PACAR CINA Miftahul Khairah, Mai Efdi, Afrizal	12-17
3. PEMANFAATAN KERTAS KARBON SEBAGAI BAHAN ELEKTRODA PADA SUPERKAPASITOR Olly Norita Tetra, Admin Alif, Rahma Fristina	18-22
4. UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN, SITOTOKSIK DAN KANDUNGAN FENOLIK TOTAL BERBAGAI FRAKSI DARI EKSTRAK METANOL BUAH CIPLUKAN (<i>Physalis minima</i> Linn.) Nisaul Khairiyah, Bustanul Arifin, Afrizal	23-32
5. PENGARUH RASIO TITANIUM DAN STRONSIUM TERHADAP KONTROL MORFOLOGI SrTiO_3 NANO KUBUS YANG DISINTESIS MELALUI METODE SOLVOTERMAL Merida Saputri, Diana Vanda Wellia, Yulia Eka Putri	33-37
6. MODIFIKASI SILIKA MESOPORI DENGAN ANILIN SEBAGAI SUPPORT KATALIS KOBAL(II); SINTESIS DAN KARAKTERISASINYA Thalabul Ilmi, Syukri, Admi	38-45
7. SINTESIS SENYAWA AURIVILLIUS LAPIS EMPAT $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ DENGAN METODE LELEHAN CAMPURAN GARAM NaCl-KCl DAN KARAKTERISASI STRUKTUR Gita Rachmad Wibowo, Emriadi, Zulhadjri	46-51

- | | | |
|----|--|-------|
| 8 | IDENTIFIKASI SENYAWA METABOLIT SEKUNDER TANAMAN JARAK PAGAR (<i>Jatropha curcas</i> L.) DAN UJI TOKSISITAS MENGGUNAKAN METODE <i>BRINE SHRIMP LETHALITY TEST</i>
Amalya Ova, Norman Ferdinal, Adlis Santoni | 52-57 |
| 9 | ISOLASI SENYAWA KUMARIN DARI EKSTRAK ETIL ASETAT AKAR JARAK MERAH (<i>Jatropha gossypifolia</i> L.) DAN UJI TOKSISITAS DENGAN METODE <i>BRINE SHRIMP LETHALITY TEST (BSLT)</i>
Afrizal, Hasnirwan, Aprima Reza* | 58-64 |
| 10 | INHIBISI KOROSI BAJA St.37 OLEH EKSTRAK THE (<i>Camellia sinensis</i>) DALAM MEDIUM KOROSIF HCl : EFEK SINERGIS OLEH ION IODIDA
Mayesha Yusan, Yeni Stiadi*, Emriadi | 65-72 |
| 11 | SINTESIS SENYAWA AURIVILLIUS LAPIS EMPAT $PbBi_4-xLxTi_4O_{15}$ ($x = 0$ dan $0,5$) DENGAN METODE LELEHAN GARAM MENGGUNAKAN CAMPURAN NaCl dan KCl
Dhio Aulia Harrisa, Syukri Arief, Zulhadjri* | 73-77 |

IDENTIFIKASI SENYAWA METABOLIT SEKUNDER DAN UJI ANTIOKSIDAN SERTA UJI TOKSISITAS EKSTRAK DAUN KAYU ARA (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.)

Adlis Santoni*, Handani Permana, Mai Efdi

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

*E-mail: adlis_1962@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) in the one of plant that is found in Indonesia. Leaves of Kayu Ara were extracted with n-hexane, ethyl acetate and metanol by using maceration method. Hexane, ethyl acetate and metanol extract were obtained as much as 3,171 g; 7,884 g and 21,727 g. The result of secondary metabolite identification showed each n-hexane extract contain Phenolic and steroid, ethyl acetate extract contain phenolic, flavonoid, triterpenoid, and steroid, and methanol extract contain phenolic, flavonoids, triperpenoid, and steroid. Each extracts was investigated its antioxidant activity by using DPPH method. The result showed IC₅₀ values are 273,29 mg/L, 219,50 mg/L, and 87,60 mg/L. And then each extracts was also investigated its toxicity by using BSLT method. The result showed LC₅₀ values are 92,04 mg/L, 67,83 mg/L, and 53,33 mg/L. The result of phenolic total assay of extracts showed phenolic totals are 212,12; 342,42; and 3584,84 (GAE/10 mg air-dried extract). Phenolic total data showed correlation with antioxidant activity assay, the higher total phenolic, the smaller the IC₅₀ value which indicates the better ability of antioxidant activity.

Keywords : Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq), antioxidant, DPPH, toxicity, BSLT dan Phenolic total

I. Pendahuluan

Indonesia adalah negara dengan hutan tropis paling besar ketiga di dunia (setelah Brazil dan Zaire). Keanekaragaman hayati merupakan basis berbagai pengobatan dan penemuan industri farmasi dimasa mendatang. Jumlah tumbuhan berkhasiat obat di Indonesia diperkirakan sekitar 1.260 jenis tumbuhan. Tumbuhan menghasilkan metabolit sekunder yang berpotensi sebagai antioksidan, zat perwarna, penambah aroma makanan, parfum, insektisida dan obat. Ada 150.000 metabolit sekunder yang sudah diidentifikasi dan ada 4000 metabolit sekunder "baru"/tahun [1].

Dalam kehidupan sehari-hari, kita tidak dapat terbebas dari senyawa radikal bebas. Asap rokok, makanan yang digoreng, dibakar, paparan sinar matahari berlebih, asap kendaraan bermotor, obat-obat tertentu, racun dan polusi udara merupakan beberapa sumber pembentuk senyawa radikal bebas. Radikal bebas merupakan molekul yang memiliki satu atau lebih elektron yang tidak berpasangan. Elektron-elektron yang tidak berpasangan ini menyebabkan radikal bebas menjadi

senyawa yang sangat reaktif terhadap sel-sel tubuh dengan cara mengikat elektron molekul sel. Reaksi ini sering disebut sebagai oksidasi [2].

Senyawa bioaktif merupakan senyawa yang terkandung dalam tubuh hewan maupun tumbuhan. Senyawa ini memiliki berbagai manfaat bagi kehidupan manusia, diantaranya dapat dijadikan sebagai sumber antioksidan, antibakteri, antiinflamasi, dan antikanker. Antioksidan adalah zat yang dapat menunda, memperlambat dan mencegah terjadinya proses oksidasi. Antioksidan sangat bermanfaat bagi kesehatan dan berperan penting untuk mempertahankan mutu produk pangan. Manfaat antioksidan bagi kesehatan dan kecantikan, misalnya untuk mencegah penyakit kanker dan tumor, penyempitan pembuluh darah, penuaan dini, dan lain-lain. Antioksidan dalam produk pangan, dapat digunakan untuk mencegah terjadinya proses oksidasi yang dapat menyebabkan kerusakan, misalnya ketengikan perubahan warna dan aroma, serta kerusakan fisik lainnya [3].

Banyak penelitian telah membuktikan manfaat mengkonsumsi tanaman yang berkhasiat antioksidan, seperti dapat menurunkan resiko penyakit jantung, kanker, katarak dan penyakit degeneratif lain karena proses. Hal ini menjadikan antioksidan, terutama dari alam, banyak diminati di dunia saat ini. Baru-baru ini, antioksidan menjadi topik menarik. Ini merupakan minat yang besar bagi khalayak ramai, ahli obat, nutrisi, penelitian ilmu kesehatan dan makanan untuk mengetahui kapasitas dan unsur antioksidan pada makanan yang kita konsumsi begitu pula pada tumbuhan [4].

Antioksidan dapat membantu melindungi tubuh manusia melawan kerusakan yang disebabkan oleh senyawa oksigen reaktif (ROS; *reactive oxygenspecies*) dan radikal bebas lainnya. Akibat reaktivitas yang tinggi, radikal bebas dapat merusak berbagai sel makromolekul, termasuk protein, karbohidrat, lemak dan asam nukleat. Radikal bebas mampu merusak molekul dan menjadi penyebab dari beberapa penyakit degeneratif dan penyakit kronis. Penggunaan senyawa antioksidan semakin berkembang baik untuk makanan maupun untuk pengobatan seiring dengan bertambahnya pengetahuan tentang aktivitas radikal bebas. Stress oksidatif merupakan keadaan yang tidak seimbang antara jumlah molekul radikal bebas dan antioksidan di dalam tubuh. Senyawa antioksidan merupakan suatu inhibitor yang digunakan untuk menghambat autooksidasi. Efek antioksidan senyawa fenolik dikarenakan sifat oksidasi yang berperan dalam menetralisasi radikal bebas [4].

Kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) tumbuh subur di daerah tropis terutama di daerah Semenanjung Malaya, Sumatera, Kalimantan dan Filipina. Kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) merupakan tumbuhan yang mempunyai kandungan senyawa kimia berupa fenol, triterpenoid, flavonoid dan steroid yang merupakan sumber antioksidan. Tingginya kandungan antioksidan pada tumbuhankayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) menjadikan tumbuhan ini diduga memiliki kemampuan toksisitas.

Karena masih sedikit sekali penelitian mengenai manfaat tumbuhan ini. Maka dilakukanlah identifikasi senyawa metabolit sekunder serta uji aktifitas antioksidan dengan metode DPPH, uji toksisitas dengan metode *Brine Shrimp Lethality Test* dan penentuan total fenolik [5].

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sampel daun kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.), pelarut teknis yang telah didistilasi yaitu heksana, etil asetat, dan metanol. aluminium foil, akuades, larva udang *Artemia salina* Leach., dimetilsulfoksida, pereaksi Mayer untuk identifikasi alkaloid, pereaksi *Liebermann-Burchard* (asam asetat anhidrida dan asam sulfat pekat) untuk identifikasi triterpenoid dan steroid, sianidin test (bubuk magnesium dan asam klorida pekat), asam sulfat pekat dan natrium hidroksida 10 % untuk identifikasi flavonoid, besi (III) klorida untuk identifikasi fenolik, plat KLT, natrium hidroksida 1 % untuk identifikasi kumarin, natrium karbonat 20 % dan reagen Folin Ciocalteu. Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah corong, *Rotary Evaporator*, botol reagen, gelas piala, botol vial, neraca analitik, pipa kapiler, labu ukur 10 mL, labu ukur 100 mL, plat KLT, Lampu UV (λ 254 dan 356 nm) dan Spektrofotometer UV-VIS.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Persiapan Sampel daun kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.)

Identifikasi tumbuhan dilakukan di Herbarium Universitas Andalas. 5 kg daun segar kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) dipotong-potong dan dikeringanginkan sampai rapuh (tidak lagi mengandung air), kemudian dihaluskan dengan mesin *Grinder* dan ditimbang. Sampel yang telah berupa bubuk 600 gram digunakan untuk penelitian.

2.2.2 Ekstraksi Tumbuhan daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.)

Sampel berupa serbuk halus (600 g), 200 g diekstraksi dengan cara maserasi

(perendaman) menggunakan pelarut yang telah didestilasi metanol, 200 g dimasukkan dalam pelarut etil asetat, dan 200 g pada pelarut n-heksana. Maserasi dilakukan berulang setiap kali dilakukannya maserasi dibutuhkan 3 hari perendaman lalu diuapkan pelarutnya dengan menggunakan *Rotary Evaporator*. Maserasi dilakukan sampai maserat tidak lagi memberikan warna keruh. Diperoleh ekstrak dari masing-masing perendaman (ekstrak metanol, etil asetat dan n-heksana).

2.2.3 Identifikasi metabolit sekunder ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.)

1. Pengujian Alkaloid

Ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) diambil dan dimasukkan ke dalam masing-masing tabung reaksi yang berbeda dan ditambahkan dengan 2 mL kloroform dan 1 mL amonia. Setelah itu, dikocok dan kemudian ditambah beberapa tetes asam sulfat 2 N dan dikocok lagi hingga memberi lapisan asam dan kloroform. Lapisan asam dimasukkan pada tabung reaksi ditambahkan 1 tetes Mayer, adanya alkaloid ditandai dengan terbentuknya endapan putih.

2. Pengujian Flavonoid

Ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) diambil dan dimasukkan ke dalam masing-masing tabung reaksi yang berbeda. Kemudian ditambah kloroform dan air masing-masing sebanyak 5 mL dikocok dan didiamkan hingga terbentuk dua lapisan dan dipisahkan. Lapisan air diambil sebanyak 3 mL, kemudian dimasukkan ke dalam 3 tabung reaksi masing-masing 1 mL. Tabung reaksi pertama ditambahkan beberapa butir logam Mg dan ditambahkan 1-2 tetes asam klorida pekat. Tabung reaksi kedua ditambahkan beberapa 1-2 tetes asam sulfat pekat. Tabung reaksi ketiga ditambahkan natrium hidroksida 10 % sebanyak 1-2 tetes. Adanya flavonoid ditandai dengan adanya warna jingga sampai merah.

3. Pengujian Fenolik

Pemeriksaan fenolik dilakukan dengan pereaksi FeCl_3 5%. Ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) masing-masing diambil dan dimasukkan pada tabung reaksi yang berbeda. Kemudian ditambahkan metanol 2 mL dikocok hingga homogeny dan ditambahkan pereaksi FeCl_3 5%, adanya fenolik ditandai dengan terbentuknya warna hijau sampai biru kehitaman [18].

4. Pengujian Steroid, Triterpenoid dan saponin

Pemeriksaan steroid dan terpenoid dilakukan dengan pereaksi *Liebermann-Burchard*. Ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) diambil dan dimasukkan dalam masing-masing tabung reaksi yang berbeda. Kemudian ditambah kloroform dan air masing-masing sebanyak 5 mL dikocok dan didiamkan hingga terbentuk dua lapisan (lapisan air dan kloroform) dan dipisahkan. Pemeriksaan dilakukan dengan cara mengambil lapisan kloroform diteteskan pada plat tetes, dibiarkan kering. Kemudian tambahkan satu-satu tetes asam asetat anhidrida, diaduk dan tambahkan satu tetes asam sulfat pekat. Terbentuknya warna hijau atau biru menandakan adanya steroid dan timbulnya warna jingga atau merah menandakan adanya triterpenoid, untuk pengujian reagen pada uji steroid digunakan sampel segar. Lapisan air diambil 1 mL dan dimasukkan kedalam tabung reaksi. Selanjutnya dikocok kuat-kuat dalam sebuah tabung reaksi, terbentuknya busa yang tidak hilang dengan penambahan beberapa tetes asam klorida pekat menunjukkan adanya saponin.

5. Pengujian Kumarin

Ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) yang telah dilarutkan dengan masing-masing pelarutnya, kemudian ditotolkan pada batas bawah KLT dengan kapiler, dibiarkan kering pada udara terbuka. Kemudian dielusi dengan etil asetat. Noda yang dihasilkan dilihat dengan lampu UV panjang gelombang 365 nm dan terlihat

flurisensi warna biru, kemudian noda plat KLT tersebut disemprot dengan NaOH 1%. Dilihat kembali dengan lampu UV maka terlihat flourisensi warna biru yang semakin terang menunjukkan adanya kumarin.

2.2.3 Uji antioksidan dengan metoda DPPH ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.)

1. Pembuatan larutan DPPH

Ditimbang 4 mg DPPH yang dilarutkan dalam metanol hingga volume 100 mL dan didapatkan larutan DPPH 0,1 mM.

2. Pembuatan larutan uji

Sebanyak 10 mg masing-masing ekstrak dilarutkan dalam 10 mL metanol hingga didapatkan larutan sampel masing-masing ekstrak dengan konsentrasi 1000 mg/L. Larutan uji dibuat variasi konsentrasi 50, 100, 150, 200 dan 250 mg/L untuk ekstrak n-heksana dan etil asetat 50, 100, 150, 200 dan 250 mg/L untuk ekstrak metanol 10, 20, 30, 40 dan 50 mg/L dengan metode pengenceran.

3. Pengujian antioksidan

Sebanyak 1,5 mL dari setiap larutan uji ditambahkan dengan 2,5 mL DPPH 0,1 mM. Kemudian diletakkan di tempat gelap selama 30 menit dan diukur absorbannya pada panjang gelombang 517 nm. Sebagai kontrol digunakan 2,5 mL larutan DPPH 0,1 mM yang ditambah dengan 1,5 mL metanol. Berdasarkan absorbansi yang didapatkan, dihitung % inhibisi dihitung dengan rumus:

$$\% \text{inhibisi} = \frac{\text{abs}_{\text{kontrol}} - \text{abs}_{\text{sampel}}}{\text{abs}_{\text{kontrol}}} \times 100\%$$

Keterangan : abs adalah absorbansi.

Setelah didapatkan nilai % inhibisi dari perhitungan, dihitung nilai IC_{50} dari setiap larutan uji dengan menggunakan regresi yang didapatkan dari % inhibisi sehingga didapatkan nilai IC_{50} dari masing-masing ekstrak.

2.2.3 Uji Toksisitas dengan metoda *Brine Shrimps Lethality Test* (BSLT) ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.)

1. Pembenihan Udang

Hewan yang digunakan pada metoda ini adalah larva udang *Artemia salina* Leach. Larva ini diperoleh dengan cara menetas telur udang selama 48 jam dalam wadah pembiakan. Wadah ini terbagi atas 2 bagian, yaitu bagian terang dan gelap. Wadah pembiakan ini kemudian diisi dengan air laut dan telur udang yang akan ditetaskan pada bagian gelap. Setelah menetas larva akan berenang menuju bagian terang.

2. Penentuan uji toksisitas

Uji toksisitas ini dilakukan pada masing-masing ekstrak n-heksana, etil asetat, dan metanol.

Disiapkan 45 vial uji untuk masing-masing ekstrak dalam pengujian ini dan 1 vial untuk larutan kontrol. Vial yang digunakan terlebih dahulu dikalibrasi pada volume tepat 5 mL. Vial uji terdiri dari 5 variasi konsentrasi yaitu 50, 100, 150, 200, dan 250 mg/L yang masing-masingnya dilakukan triplo. Larutan sampel diuapkan, setelah kering ditambahkan 50 μ L larutan dimetilsulfoksida dan dicukupkan hingga 5 mL air laut. Setelah itu, ke dalam masing-masing vial dimasukkan 10 ekor larva udang. Untuk larutan kontrol hanya berisi 50 μ L larutan dimetilsulfoksida dan dicukupkan hingga 5 mL air laut.

Terhitung dari larva udang dimasukkan ke dalam masing-masing vial, diamati jumlah kematian larva udang pada 4 jam, 8 jam, 12 jam, 16 jam 20 jam dan 24 jam. Jumlah larva yang mati dihitung setelah 24 jam. LC_{50} dihitung dengan hubungan nilai logaritma konsentrasi bahan toksik uji dan nilai probit dari persentase mortalitas hewan uji merupakan fungsi linear $Y = a + bx$.

2.2.4 Uji total fenolik ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.)

1. Pembuatan larutan standar

10 mg asam galat dilarutkan dalam 10 mL metanol dan didapatkan konsentrasi 1000 µg/mL. Dipipet 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; dan 0,8 mL dari larutan standar dan dimasukkan dalam botol viaL. Setiap vial ditambahkan 0,5 mL reagen Folin-Ciocalteu. Campuran didiamkan selama 5 menit. Kemudian ditambahkan 1 mL natrium karbonat 20 % dan ditambahkan akuades dalam labu ukur 10 mL. Campuran didiamkan selama 120 menit. Kemudian diukur absorbannya pada panjang gelombang 765 nm. Berdasarkan absorbansi yang didapatkan, dibuat kurva kalibrasi dari larutan standar sehingga didapatkan regresi dari perhitungan larutan standar tersebut.

2. Pembuatan larutan uji

Ditimbang ekstrak n-heksana, etilasetat dan metanol masing-masingnya 10 mg dan dilarutkan dalam 10 mL metanol sehingga didapatkan konsentrasi sebesar 1000mg/L. Diambil 0.5 mL setiap larutan uji dan dimasukkan dalam viaL. Setiap vial ditambahkan 0,5 mL reagen Follin-Ciocalteu. Campuran didiamkan selama lima menit. Kemudian ditambahkan 1 mL natrium karbonat 20% dan ditambahkan akuades dalam labu ukur 10 mL. Campuran didiamkan selama 120 menit. Kemudian diukur absorbannya pada panjang gelombang 765 nm. Konsentrasi total fenolik masing-masing larutan uji ditentukan dari persamaan regresi kurva larutan standar. Total fenolik dalam ekstrak dinyatakan dalam *Gallic Acid Equivalent* (GAE/10 mg ekstrak kering).

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Ekstraksi Tumbuhan Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.)

Hasil ekstraksi daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) dengan metoda maserasi menggunakan masing-masing pelarut n-

heksana, etil asetat dan metanol untuk masing-masing sampel sebanyak 200 g dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Hasil maserasi daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) dengan masing-masing pelarut n-heksana, etil asetat, dan metanol

Ekstrak	Berat (g)	Rendemen (%)
n-Heksana	3,171	1,585
Etil asetat	7.884	3,942
Metanol	21,727	10,86

Hasil ekstraksi dengan metoda maserasi dalam penelitian ini menunjukkan rendemen ekstrak metanol paling banyak dengan nilai rendemen sebesar 10,86 % karena metanol merupakan suatu pelarut universal karena dapat melarutkan senyawa polar, semi polar dan non polar.

4.3. Identifikasi Senyawa Metabolit Sekunder pada Daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.)

Pada identifikasi metabolit sekunder ini ekstrak n-heksana, etil asetat, dan metanol daun kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) diidentifikasi metabolit sekundernya. Hasil identifikasi metabolit sekunder dari ekstrak n-heksana, etil asetat, dan metanol daun kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) dapat dilihat pada tabel 2.

Dari table 2. dapat dilihat bahwa senyawa yang terkandung maupun tidak terkandung dalam daun kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) dapat dijelaskan sebagai berikut. Hasil identifikasi metabolit sekunder terhadap ekstrak n-heksana pada tumbuhan tersebut diketahui mengandung senyawa fenolik dan steroid. Untuk ekstrak etil asetat diketahui tumbuhan ini mengandung senyawa fenolik, flavonoid, triterpenoid dan steroid, sedangkan ekstrak methanol terdapat senyawa fenolik, flavonoid, triterpenoid dan steroid. Senyawa-senyawa kimia yang tidak ditemukan dalam ekstrak n-heksana daun kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) tersebut adalah senyawa saponin, tritepenoid, kumarin dan alkaloid, sedangkan untuk ekstrak etil asetat dan metanol adalah senyawa saponin, kumarin dan alkaloid.

Dimana kandungan senyawa metabolit sekunder bervariasi pada setiap tumbuhan, hal ini dipengaruhi oleh perbedaan bagian tumbuhan yang digunakan, letak geografis, perubahan iklim, dan perbedaan morfologis.

Tabel 2. Hasil identifikasi metabolit sekunder dari ekstrak metanol, etil asetat, dan n-heksana daun kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.).

Ekstrak	Kandungan Senyawa	Hasil Uji
Metanol	Flavonoid	+
	Fenolik	+
	Saponin	-
	Triterpenoid	+
	Steroid	+
	Alkaloid	-
	Kumarin	-
Etil asetat	Flavonoid	-
	Fenolik	+
	Saponin	-
	Triterpenoid	+
	Steroid	+
	Alkaloid	-
	Kumarin	-
n-Heksana	Flavonoid	-
	Fenolik	+
	Saponin	-
	Triterpenoid	-
	Steroid	+
	Alkaloid	-
	Kumarin	-

Keterangan : + (positif) = ada, - (negatif) = tidak ada.

4.4. Uji Aktivitas Antioksidan dengan Metode DPPH

Uji antioksidan dilakukan terhadap ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol bertujuan untuk mengetahui aktivitas antioksidan dari berdasarkan nilai IC_{50} yang didapatkan dari pengukuran absorbansi. Prinsip metode uji antioksidan adalah pengukuran penangkapan radikal bebas. Pengujian aktivitas antioksidan dari sampel dilakukan secara spektrofotometri berdasarkan kemampuannya dalam

mekanisme pengambilan atom hidrogen dari senyawa antioksidan oleh radikal bebas.

Senyawa 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil yang bereaksi dengan senyawa antioksidan melalui pengambilan atom hidrogen dari senyawa antioksidan untuk mendapatkan pasangan elektron akan menghasilkan bentuk tereduksi difenil pikril hidrazin dan senyawa bukan radikal yaitu DPP Hidrazin yang stabil. Adanya penurunan serapan tersebut maka aktivitas antioksidan penangkap radikal dapat ditentukan. Hasil pengukuran antioksidan dari ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol dapat dilihat pada Tabel 3 sedangkan perhitungan nilai persen inhibisi dapat dilihat pada Lampiran 8 [14].

Pada tabel 3 terlihat bahwa nilai IC_{50} dari masing-masing ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol sebesar 273,29 mg/L, 219,50 mg/L dan 87,60 mg/L. Hasil uji antioksidan dengan metode DPPH dilakukan terhadap beberapa variasi konsentrasi dari sampel tersebut. Berdasarkan data pengukuran nilai absorbansi maka dapat dianalisis pengaruh konsentrasi sampel dengan persentase peredaman, yaitu peningkatan aktivitas sebanding dengan bertambahnya konsentrasi. Aktivitas peredaman radikal bebas biasanya dinyatakan sebagai persentase peredaman dari DPPH dan dapat juga dinyatakan dengan IC_{50} . Nilai IC_{50} (Inhibition Concentration) merupakan konsentrasi efektif yang dibutuhkan untuk menghambat sebesar 50% dari konsentrasi radikal DPPH.

Menurut Jun *et.al* (2003), aktivitas antioksidan digolongkan sangat aktif jika nilai IC_{50} kurang dari 50 mg/L, digolongkan aktif bila nilai IC_{50} 50-100 mg/L, digolongkan sedang bila nilai IC_{50} 101-250 mg/L, dan digolongkan lemah bila nilai IC_{50} 250-500 mg/L, serta digolongkan tidak aktif bila nilai IC_{50} lebih besar dari 500 mg/L. Berdasarkan hasil uji aktivitas antioksidan diketahui bahwa ekstrak metanol bersifat paling bagus karena digolongkan aktif sedangkan pada ekstrak

etil asetat dan n-heksana digolongkan pada sedang dan lemah.

Tabel 3. Uji aktivitas antioksidan ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) ($\lambda = 517 \text{ nm}$)

Ekstrak	Konsentrasi (mg/L)	Inhibisi (%)	IC ₅₀ (mg/L)
n-Heksana	50	14,53	273,29
	100	16,82	
	150	25,04	
	200	38,24	
	250	47,61	
Etil asetat	50	18,92	219,50
	100	22,56	
	150	35,56	
	200	43,02	
	250	59,46	
Metanol	10	8,79	87,60
	20	15,11	
	30	17,02	
	40	25,24	
	50	30,40	

4.5. Uji Toksisitas dengan Metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT)

Pengujian toksisitas dilakukan dengan menggunakan metode BSLT (*Brine Shrimp Lethality Test*) dengan larva udang *Artemia salina* Leach. Metode ini merupakan metode yang telah teruji hasilnya dengan tingkat kepercayaan 95% untuk mengamati toksisitas suatu senyawa di dalam ekstrak kasar [9].

Larva udang memiliki kulit yang tipis dan peka terhadap lingkungannya. Zat atausenyawa asing yang ada di lingkungannya akan terserap ke dalam tubuh dengan cara difusi dan langsung mempengaruhi kehidupan larva udang tersebut. Larva udang yang sensitif ini akan mati apabila zat atausenyawa asing tersebut bersifat toksik. Metode BSLT pada penelitian ini menggunakan larva udang *Artemia salina* Leach. Sebanyak 10 ekor dimasukkan ke dalam botol vial yang telah berisi ekstrak masing-masing pelarut. Pada penelitian ini dilakukan secara triplo dengan konsentrasi ekstrak 50, 100, 150, 200 dan 250 mg/L. Berdasarkan perhitungan dengan menggunakan analisis probit terhadap ekstrak n-heksana, etil asetat dan

metanol dari daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) diperoleh nilai LC₅₀ (*Lethal Concentration* 50%) [8]. Hasil uji toksisitas sampel daun kayu Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol dapat dilihat pada tabel 4.

Tabel 4. Hasil pengamatan uji toksisitas sampel daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol

Ekstrak	Konsentrasi (mg/L)	Jumlah larva mati (setelah 24 jam)	Persentase Kematian Larva (%)
Heksana	50	12	40
	100	15	50
	150	16	56,66
	200	19	63,33
	250	21	70
Etil asetat	50	14	46,66
	100	16	53,33
	150	18	60
	200	20	66,66
	250	22	73,33
Metanol	50	15	50
	100	18	60
	150	21	70
	200	22	73,33
	250	24	80

Keterangan: Larva yang dimasukkan ke dalam vial berjumlah 10 ekor, pengerjaan dilakukan secara triplo

Dari tabel dapat ditentukan nilai LC₅₀ dari ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol dengan menggunakan kurva regresi antara log konsentrasi (X) dan nilai probit (Y). Cara perhitungan nilai LC₅₀ masing-masing ekstrak dapat dilihat pada lampiran. Hasil LC₅₀ ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol dapat dilihat pada tabel 5.

Data persen kematian serta nilai probit dapat dilihat pada lampiran dan grafik kurva kalibrasi antara log [C] dan penentuan nilai probit uji *Brine Shrimp Lethality* pada setiap ekstrak dapat dilihat pada lampiran 9.

Tabel 5. Hasil LC₅₀ ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol daun kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.)

No.	Ekstrak	LC ₅₀ (mg/L)
1	n-Heksana	92,04
2	Etil asetat	67,83
3	Metanol	53,33

Berdasarkan nilai toksisitas dalam senyawa dari tumbuhan jika LC₅₀ ≤ 30 mg/L maka bersifat sangat toksik, ketika konsentrasi ekstrak 31 mg/L ≤ LC₅₀ ≤ 1000 mg/L bersifat toksik jika LC₅₀ > 1000 mg/L maka bersifat tidak toksik. Pada hasil uji menunjukkan bahwa ekstrak metanol adalah ekstrak yang paling aktif dengan nilai LC₅₀ sebesar 53,33 mg/L, ekstrak etil asetat dengan LC₅₀ sebesar 67,83 mg/L dan ekstrak n-heksana dengan LC₅₀ sebesar 92,04 mg/L. Berdasarkan tingkat toksisitas bahwa ekstrak metanol, ekstrak etil asetat dan ekstrak n-heksana bersifat toksik. Ekstrak yang bersifat toksik saat diuji dengan menggunakan metode *Brine shrimp Lethality test* (BSLT) dapat menyebabkan kematian 50 % larva artemia dalam waktu 24 jam pada konsentrasi LC₅₀ < 1000 mg/L menandakan bahwa sampel memiliki sifat sebagai antikanker, antibakteri, antijamur dan sebagainya [9].

4.6. Uji Total Fenolik

Penentuan kandungan total fenolik dengan metode Folin-Ciocalteu dilakukan berdasarkan kemampuan reagen Folin-Ciocalteu mengoksidasi gugus hidroksil (OH⁻) dari senyawa golongan fenol. Senyawa fenolik mereduksi fosfomolibdat fosfotungstat dalam Folin-Ciocalteu membentuk molibdenum yang berwarna biru. Analisis kandungan total fenolik menggunakan metode Folin-Ciocalteu yang absorbansinya diukur pada panjang gelombang 765 nm.

Penentuan total fenolik digunakan larutan standar asam galat karena asam galat merupakan suatu senyawa yang mempunyai kandungan fenolik yang tinggi. Kadar total fenolik ekstrak daun kayu ara dihitung sebagai Ekuivalen Asam Galat per 10 mg ekstrak kasar yang didapat dari kurva regresi dari Asam galat. Larutan

standar yang digunakan dalam penentuan kandungan total fenolik adalah asam galat dengan variasi konsentrasi 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, dan 80 mg/L. Hasil pengukuran total fenolik ekstrak daun kayu ara dapat dilihat pada Lampiran 9. Hasil nilai total fenolik dapat dilihat pada Tabel 6

Tabel 6. Kandungan total fenolik dalam ekstrak n-heksana, etil asetat dan metanol dari daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) (λ = 765 nm)

No	Ekstrak	Total Fenolik (GAE/10 mg ekstrak kering)
1	n-Heksana	212,12
2	Etilasetat	342,42
3	Metanol	3584,84

Berdasarkan data yang didapatkan nilai total fenolik metanol paling tinggi dibandingkan dengan ekstrak n-heksana dan ekstrak etil asetat. Dimana penentuan total fenolik ini berhubungan dengan kepolaran suatu pelarut karena senyawa fenolik merupakan senyawa yang relatif bersifat polar sehingga nilai total fenolik pada pelarut polar akan lebih tinggi dari pada non polar, karena senyawa polar akan mudah larut pada pelarut polar dan ini terbukti dengan data yang didapatkan.

4.7. Hubungan Uji Aktivitas Antioksidan Metode DPPH dengan Total Fenolik

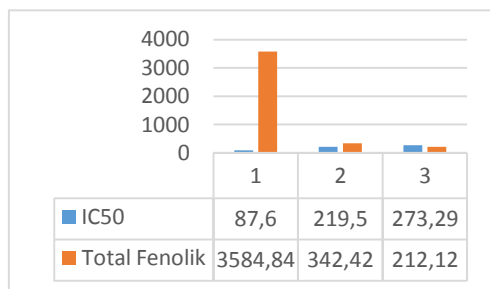
Beberapa penelitian menunjukkan bahwa hubungan nilai IC₅₀ dengan total fenolik berbanding terbalik. Hal ini juga terdapat pada data yang terlihat pada Tabel 7. dan Gambar 1.

Berdasarkan data yang didapatkan dimana uji aktivitas antioksidan metode DPPH ini berhubungan dengan penentuan total fenolik, dimana total fenolik berbanding terbalik dengan nilai IC₅₀ atau semakin tinggi total fenolik terdapat pada sampel maka semakin rendah pula nilai IC₅₀, tetapi aktivitas antioksidannya semakin bagus, karena semakin tinggi kandungan fenolik maka semakin banyak atom hidrogen yang didonorkan menyebabkan radikal bebas akan stabil kembali. Karena itu lah

senyawa fenol tidak menjadi reaktif dan bisa dimanfaatkan menjadi antioksidan. Teori ini pun di dukung oleh data yang diperoleh pada uji aktivitas antioksidan dimana ekstrak metanol yang mempunyai total fenolik yang paling besar daripada ekstrak etil asetat dan n-heksana.

Tabel 7. Hubungan Nilai IC₅₀ Metode DPPH dengan Total Fenolik untuk masing-masing ekstrak daun Kayu Ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.)

Ekstrak	IC ₅₀ (mg/L)	Total Fenolik (GAE/10 mg Ekstrak kering)
n-Heksana	273,29	212,12
Etil asetat	219,50	342,42
Metanol	87,60	3584,84



Keterangan : 1, 2 dan 3 berturut-turut adalah ekstrak metanol, etil asetat dan n-heksana

Gambar 1. Grafik yang menunjukkan hubungan antara Nilai IC₅₀ Metode DPPH dengan Total Fenolik untuk masing-masing ekstrak

IV. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diperoleh kesimpulan bahwa, identifikasi metabolit sekunder terhadap masing-masing ekstrak daun kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) menunjukkan bahwa ekstrak n-heksana mengandung fenolik dan steroid, ekstrak etil asetat mengandung fenolik, flavonoid, triterpenoid dan steroid serta ekstrak metanol mengandung fenolik, flavonoid, triterpenoid dan steroid. Semua ekstrak daun kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) memiliki aktivitas antioksidan. Aktivitas

antioksidan yang aktif ditunjukkan oleh ekstrak metanol dengan nilai IC₅₀ 87,60 mg/L, sedangkan ekstrak etil asetat menunjukkan aktivitas antioksidan yang sedang yaitu 219,50 mg/L dan n-heksana menunjukkan aktivitas antioksidan lemah yaitu 273,29 mg/L. Uji toksisitas dengan metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT) terhadap masing-masing ekstrak daun kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) menunjukkan aktivitas tertinggi terdapat pada ekstrak metanol dengan nilai LC₅₀ sebesar 53,33 mg/L, sedangkan ekstrak etil asetat 67,83 mg/L dan ekstrak n-heksana 92,04 mg/L. Kadar total fenolik pada masing-masing ekstrak daun kayu ara (*Ficus aurata* (Miq.) Miq.) menunjukkan kadar fenolik terbanyak terdapat pada ekstrak metanol yaitu 3584,84 GAE/10 mg ekstrak kering, sedangkan untuk ekstrak etil asetat 342,42 GAE/10 mg ekstrak kering dan ekstrak n-heksana yaitu 212,12 GAE/10 mg ekstrak kering.

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih untuk dosen pembimbing yang telah memberikan banyak masukan sehingga penelitian dapat selesai dan juga ucapan terima kasih untuk rekan-reka, serta analis di laboratorium Kimia Organik Bahan Alam atas motivasinya.

Referensi

1. Yuhernita, Juniarti, 2014, Analisis Senyawa Metabolit Sekunder Dari Ekstrak Metanol Daun Surian Yang Berpotensi Sebagai Antioksidan, *Makara Sains*, 15 (1), 1.
2. F. Fiya, Tri W. A., dan Widodo F. M., 2015, Ekstraksi senyawa bioaktif sebagai antioksidan alami *Spirulina platensis* Segar dengan Pelarut yang Berbeda, *JPHPI*, 18(1), 33-34.
3. Rusyana, Yaya, 2013, Taksonomi *Ficus aurata* (Miq.) Miq., Jakarta.
4. Nurhamidah, Nurdin H., Y. Manjang, A. Dharma, dan Suryati, 2015, Phytochemical screening and antioxidant activity from fruit and leaf extracts of *Ficus aurata* (Miq.) Miq. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(11), 270.

5. Nurhamidah, Nurdin H., Y. Manjang, A. Dharma, dan Suryati, 2015, Phytochemical screening and antioxidant activity from fruit and leaf extracts of *Ficus aurata* (Miq.) Miq., *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(11), 272.
6. Donia, Gamal A., 2013, Chemical constituents and protective effect of *Ficus ingen* (Miq.) Miq. On carbon tetrachloride-induced acute liver damage in male wistar albino rats, *Journal of Saudi chemical society*, 17(1), 125-133.
7. Indraswari A., 2008, Optimasi Pembuatan Ekstrak Daun Dewandaru (*Eugenia uniflora* L.) Menggunakan Metode Maserasi dengan Parameter Kadar Total Senyawa Fenolik dan Flavonoid, *Farmasi Universitas Muhammadiyah Surakarta*, 6.
8. Aksara R., Weny J.A. Musa, dan La A., 2013, Identifikasi Senyawa Alkaloid Dari Ekstrak Metanol Kulit Batang Mangga (*Mangifera indica* L), *JURNAL ENTROPI*, 8(1), 1.
9. Gamal A. S., Ahmed M. Z., dan Saleh I. A., 2013, Chemical constituents and protective effect of *Ficusingens* (Miq.) Miq. on carbon tetrachloride-induced acute liver damage in male Wistar albino rats, *Journal of Saudi Chemical Society*, 17, 125-133.
10. Enitome E. B, Chiew V. L., dan Edward G. R., 2013, The leaves of *Ficus exasperata* Vahl (Moraceae) generates uterine active chemical constituents. *Journal of Ethnopharmacology*, 145, 803-812.
11. Pathom S., Rutt S., dan Anumart B., 2013, New sesquiterpenes and phenolic compound from *Ficus foveolata*, *Fitoterapia*, 85, 1-7.
12. Widorini O. R. Taslim E. Isolasi dan Identifikasi Senyawa 1-hidroksi 6,7 dimetoksi- (3',3':2,3) dimetil piranosanton Dari Ekstrak Metanol Kulit Batang *Garcinia cylindrocarpa*, *Jurnal Sains dan Seni Pomits*, 1(1), 1-2.
13. Miryanti, A., Lanny S., dan K. Budiono, 2013, Ekstraksi Antioksidan dari Kulit Buah Manggis (*Garcinia mangostana* L.), *Jurnal Ilmu Pengetahuan Alam UI.*, 7-8.
14. Kurniawati, Maya, 2007, Penentuan Formula Antioksidan untuk Menghambat Ketengikan pada Bumbu Ayam Goreng Kalasan Selama Satu Bulan, *Fakultas Teknologi Pertanian Institut Pertanian Bogor*. Bogor.
15. Anggraeni, D., dan Erwin. 2015, Uji Fitokimia dan Uji Toksisitas (*Brine Shrimp Lethality Test*) Ekstrak Daun Kelakai (*Stenochlaena palustris*), *Kimia FMIPA Universitas Mulawarman*, 74.
16. F. Roslizawaty, dan D. Pertiwi, 2014, Uji Toksisitas Ekstrak Etanol Sarang Semut Lokal Aceh (*Myrmecodia* sp.) dengan Metode BSLT Terhadap Larva Udang *Artemia salina* Leach, *Jurnal Medika Veterinaria*, 8(1), 60-61.
17. A. W. Ningdyah, Andi H. A., dan A. Jayuska, 2015, Uji Toksisitas dengan Metode BSLT (*Brine Shrimp Lethality Test*) Terhadap Hasil Fraksinasi Ekstrak Kulit Buah Tampoi (*Baccaurea macrocarpa*). *JKK*, 4(1), 75-83.
18. Sari A., Nora I., L. Destiarti, dan L. Arianie., 2014, Uji Aktivitas Antioksidan Daging Buah Asam Paya (*Eleiodoxa conferta* Burret) dengan Metode DPPH dan Tiosianat, *JKK*, 3(1), 49-56.
19. Edi S., dan Frenly W., 2015 Aktivitas Penangkap Radikal Bebas dari Ekstrak Fenolik Daun Sukun (*Artocarpus altilis* F.), *Jurusan Kimia Universitas Sam Ratulangi*, Manado.
20. H. Handayani, F. Heppy, dan Sriherfyna, 2016, Ekstraksi Antioksidan Daun Sirsak Metode *Ultrasonic Bath* (Kajian Rasio Bahan : Pelarut dan Lama Ekstraksi), *Jurnal Pangan dan Agroindustri*, 4(1), 262-272.
21. Egi A. M., I. A. R. Asih, dan Made A., 2012, Isolasi dan Uji Aktivitas Antioksidan Senyawa Flavonoid dari Ekstrak Daun Jambu Biji Putih (*Psidium guajava* Linn), *Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana*, Bali.
22. Adi A. S., Nurhayati B., dan Yuszda K. S., 2013, Penentuan Kandungan Fenolik Total dan Aktivitas Antioksidan dari Rambut jagung (*Zea mays* L.) yang Tumbuh di Daerah Gorontalo, *Kimia Universitas Negeri Gorontalo*, Gorontalo.

23. Riza A., dan Hari S., 2012, Penetapan Kadar Fenolik Total Ekstrak Metanol Kelopak Bunga Rosella Merah (*Hibiscus sabdariffa* Linn) dengan Variasi Tempat Tumbuh Secara Spektrofotometri, *Jurnal Ilmiah Kefarmasian*, 2(1), 73-80.
24. Evi U.U., M. Amrun H., 2007, Uji Aktivitas Antioksidan Ekstrak Buah Naga (*Hylocereus undatus* (Haw.) Britt. & Rose), *Jurnal ILMU DASAR*, 8(1), 83-90.
25. Minhatun N., Tukiran, S., dan Nurul H., 2014, Uji Skrining Fitokimia pada Ekstrak Heksan, Kloroform dan Metanol dari Tanaman Patikan Kebo (*Euphorbiae hirtae*), *Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya*, Surabaya.

PROFIL AKTIVITAS ANTIOKSIDAN DENGAN METODE DPPH DAN TOTAL FENOLIK DARI EKSTRAK DAUN PACAR CINA

Miftahul Khairah*, Mai Efdi, Afrizal

Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: thakhairah@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Pacar cina is one of the plants that are found in Indonesia. Phytochemical test results show that the plant tested positive for phenolic which is the active compound for antioxidant. All of tested sample is pacar cina leaves extract, the extraction method for pacar cina leaves is maceration, extraction process using three solvent, that are hexane, ethyl acetate, and methanol. Each extract were tested antioxidant activity with 1,1-diphenyl-2-picrilhidrazyl (DPPH), and the ethyl acetate extract is the most active antioxidant with Inhibition Concentration (IC_{50}) value is 16.46 mg/L and the highest value of the total phenolic content is 566,24 GAE/10 mg dry extract.

Keywords: Pacar cina, antioxidant, phenolic total

I. Pendahuluan

Indonesia merupakan salah satu negara yang kaya akan sumber daya alam hayati yang beraneka ragam jenisnya (*Biodiversity*). Indonesia juga merupakan salah satu dari tujuh negara *megabiodiversiti*, seperti Brazilia, Australia, Kolombia, Madagaskar, Meksiko, dan Zaire. Keanekaragaman hayati hutan tropis Indonesia adalah gudang senyawa organik bahan alam yang mempunyai struktur molekul beranekaragam dengan aktivitas yang luar biasa¹.

Salah satu tumbuhan yang ada di Indonesia adalah keluarga Meliaceae yang dapat tumbuh di daerah tropis dan subtropics. Tanaman berkayu ini terdiri dari 50 genus dan 550 spesies, dari family Meliaceae ini telah diujikan pada beberapa aktivitas biologis, seperti aktivitas sitotoksik dari *Sandoricum koetjape*², serta aktivitas antileukimia dari *Toona sinensis*³. *Aglaia* merupakan genus terbesar dari keluarga Meliaceae, yang terdiri dari 130 spesies⁴. *Aglaia odorata* salah satu spesies dari genus *Aglaia* yang banyak tumbuh di Indonesia, yaitu di Sumatera, Kalimantan, Jawa, Sulawesi, Bali, dan Flores. *Aglaia odorata* atau yang dikenal dengan pacar cina memiliki banyak senyawa aktif untuk bioaktivitas, seperti anti insektisida⁵, anti bakteri⁶, aktifitas sitotoksik⁷, dan antikanker⁸. Tanaman ini banyak digunakan

sebagai obat-obatan, dimana daunnya digunakan sebagai obat memar, bisul, diare, stimulan jantung, dan obat peradangan, sedangkan bunganya digunakan sebagai obat batuk, pusing, sukar menelan, dan obat untuk membantu persalinan⁹.

Melihat banyaknya tumbuhan ini ditemukan di Indonesia, serta manfaat yang diberikan, peneliti memutuskan untuk melakukan penelitian mengenai tumbuhan pacar cina. Hasil uji pendahuluan fitokimia daun pacar cina diketahui bahwa daun ini mengandung senyawa metabolit sekunder fenolik yang merupakan senyawa yang berperan dalam aktivitas antioksidan. Berdasarkan hal tersebut, maka pada penelitian ini dilakukan uji aktivitas antioksidan menggunakan metode DPPH (*1,1-difenil-2-pikrilhidrazil*) serta kandungan total fenolik terhadap ekstrak serta fraksi hasil kromatografi kolom dari daun pacar cina.

Tumbuhan pacar cina memiliki berbagai macam kandungan diantaranya minyak asiri, alkaloid, saponin, flavonoid, terpenoid, triterpenoid, alkaloid, tannin arilpropanoid, dimer arilpropanoid (lignan), asam sinamat, dan odorin. Genus *Aglaia* mengandung minyak atsiri, alkaloid, saponin, flavonoid, tanin, lignan, aminopirolidin, odorin, dan 5'-epiodorin

dan odorinol, serta senyawa-senyawa turunan siklopenta[b]benzopiran (thapsakin aglain, dan aglaforbesin) dan turunan benzo[b]oksepin (forbaglin dan tapoksepin)¹⁰.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Destilat (heksana, etil asetat, metanol), pereaksi uji fitokimia yaitu kloroform (CHCl_3), akuades, besi(III)klorida (FeCl_3), raksa(II) klorida (HgCl_2), kalium iodide (KI), serbuk magnesium (Mg), dan asam klorida pekat (HCl), anhidrida asetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$), asam sulfat pekat (H_2SO_4), ammonia (NH_3), dan natrium hidroksida (NaOH). Silika gel (0,063 – 0,200 mm), plat KLT (silika gel 60 F₂₅₄). 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH), asam galat, reagen Folin-Ciocalteu, natrium karbonat (Na_2CO_3). Peralatan Grinder, seperangkat alat distilasi, seperangkat alat *Rotary Evaporator* (BUCHI), Oven, Botol gelap, Kolom Kromatografi (diameter 5cm, panjang 80 cm), Pipet Mikro, Mikro plat 96 well, Spektrofotometer, Neraca Analitik, Chamber, Spatula, Pipa Kapiler, Lampu UV (λ 254 nm dan 365 nm), botol vial, saringan teh, kertas saring, dan alat-alat gelas lainnya yang lazim digunakan dalam penelitian kimia organik.

2.2. Prosedur penelitian

Preparasi Sampel

Sampel segar daun pacar cina sebanyak 10 kg dikering anginkan di dalam ruangan selama 3 minggu, kemudian sampel digrinder hingga didapatkan sampel dalam bentuk serbuk kering sebanyak 4,5 kg, sampel disimpan dalam botol kaca gelap.

Uji profil fitokimia daun pacar cina

Sampel seberat 1 gram dimasukkan ke dalam tabung reaksi, ditambahkan dengan kloroform dan air suling perbandingan 1:1 sebanyak 5 mL, dilakukan pengocokan, kemudian didiamkan hingga terbentuk dua lapisan kloroform-air. Lapisan bawah merupakan lapisan kloroform, lapisan atas merupakan lapisan air. Dipisahkan lapisan air dengan cara dekantasi ke dalam tabung reaksi yang lain. Lapisan kloroform digunakan untuk pemeriksaan senyawa triterpenoid dan steroid. Lapisan air

digunakan untuk pemeriksaan flavonoid, saponin, dan fenolik.

a. Pemeriksaan flavonoid

Sebanyak 1 mL lapisan air yang sudah dipisahkan dimasukkan kedalam tabung reaksi, ditambahkan dengan asam klorida pekat dan beberapa butir serbuk magnesium. Pewarnaan orange sampai merah menunjukkan hasil positif flavonoid.

b. Pemeriksaan fenolik

Sebanyak 1 mL larutan dimasukkan kedalam tabung reaksi. Kemudian ditambahkan sedikit larutan besi(III) klorida. Fenolik membentuk kompleks dengan besi(III) klorida menghasilkan warna biru atau ungu tua.

c. Pemeriksaan saponin

Sebanyak 1 mL lapisan air dimasukkan kedalam tabung reaksi. Kemudian dikocok kuat-kuat, apabila terbentuk busa yang tidak hilang dalam 5 menit, dan dengan penambahan beberapa tetes asam klorida pekat tetap menunjukkan adanya busa, hal ini menunjukkan positif saponin.

d. Pemeriksaan triterpenoid dan steroid

Lapisan kloroform diteteskan pada tiga lubang plat tetes. Plat 1 ditambah asam sulfat pekat, plat kedua ditambahkan asam sulfat pekat dan anhidrida asetat, plat 3 ditambahkan lapisan kloroform saja sebagai pembanding. Pewarnaan merah atau merah ungu memberikan hasil positif triterpenoid sementara warna hijau atau hijau biru memberikan hasil positif steroid.

e. Pemeriksaan alkaloid

Sampel digerus dalam lumpang bersama sedikit pasir dan 10 mL kloroform. Kemudian ditambahn 10 mL campuran kloroform-amoniak dan difiltrasi. Filtrat yang didapatkan ditambah dengan asam sulfat 2N, didiamkan hingga membentuk dua lapisan, lapisan asam pada bagian atas dipisahkan lalu ditambahkan pereaksi Meyer. Hasil positif alkaloid ditandai dengan timbulnya kekeruhan hingga endapan berwarna putih.

f. Pemeriksaan kumarin

Lapisan air dimasukkan dalam tabung reaksi, kemudian ditambah pelarut metanol dan selanjutnya dipanaskan. Filtrat yang didapatkan, ditotolkan pada plat KLT dan selanjutnya dielusi dengan perbandingan eluen tertentu. Hasil elusi diamati dibawah sinar UV ($\lambda = 254$ nm dan 356nm). Adanya fluoresensi biru yang diberikan menandakan positif mengandung kumarin

Ekstraksi Senyawa dari Daun Pacar Cina

Proses ekstraksi daun pacar cina dilakukan dengan metode maserasi. Sampel pertama kali direndam dengan pelarut heksan, proses maserasi dilakukan hingga maserat yang didapatkan telah bewarna bening. Maserat disaring untuk selanjutnya dipekatkan menggunakan *rotary evaporator* hingga didapatkan ekstrak pekat heksan. Ampas yang tersisa dari hasil maserasi direndam kembali dengan pelarut etil asetat, dan dilanjutkan dengan pelarut metanol.

Uji aktivitas antioksidan

a. Pembuatan larutan DPPH

Sebanyak 4 mg DPPH kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, dilarutkan dengan metanol sampai tanda batas sehingga didapatkan larutan DPPH 0,1 mM.

b. Pembuatan larutan uji

Larutan uji dibuat dengan cara melarutkan 10 mg ekstrak etil asetat dengan metanol ke dalam labu ukur 10 mL, didapatkan konsentrasi larutan induk sebesar 1000 mg/L. Selanjutnya dibuat lima variasi konsentrasi dari larutan induk dengan metode pengenceran. Variasi konsentrasi berturut-turut adalah 50, 100, 150, 200, dan 250 mg/L.

c. Pengujian aktivitas antioksidan

Masing-masing variasi konsentrasi larutan uji dipipet sebanyak 0,1 mL menggunakan pipet mikro, kemudian dimasukkan ke dalam *micro plat 96 well*. Setelah dimasukkan semua larutan uji, dimasukkan juga larutan DPPH 0,1mM sebanyak 0,1 mL menggunakan pipet mikro ke dalam *micro*

plate 96 well. Setiap larutan uji dan larutan DPPH 0,1mM diperlakukan secara triplo, campuran dibiarkan selama 30 menit setelah penambahan DPPH 0,1 mM. Pengerjaan yang menggunakan DPPH dilakukan diruangan gelap. Larutan kontrol negatif serta blanko dimasukkan juga ke dalam *microplat 96 well*. Selanjutnya diukur absorbansi dari masing-masing larutan uji, blanko dan kontrol negatif pada panjang gelombang 517 nm. Berdasarkan absorbansi yang didapatkan, dihitung % inhibisi dengan rumus berikut¹¹:

$$\% \text{ inhibisi} = \frac{\text{Absorban kontrol negatif} - \text{Absorban sampel}}{\text{Absorban kontrol negatif}} \times 100\%$$

Uji kandungan total fenolik

a. Pembuatan larutan standar

Larutan induk dibuat dengan melarutkan 10 mg asam galat dalam labu ukur 10 mL menggunakan pelarut metanol hingga didapatkan konsentrasi 1000 mg/L. Variasi konsentrasi dibuat dengan memipet 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; dan 0,8 mL dari larutan induk, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL. Kedalam setiap labu ditambahkan 0,5mL reagen Folin-Ciocalteu dan didiamkan selama 5 menit. Setelah itu ditambahkan juga 1 mL larutan natrium karbonat 20%, dan diencerkan dengan akuades sampai tanda batas. Campuran didiamkan selama 120 menit. Nilai absorbannya diukur pada panjang gelombang 760 nm. Berdasarkan nilai absorbansi yang didapatkan, dibuat kurva kalibrasi dan didapatkan persamaan regresi dari larutan standar.

b. Pembuatan larutan uji

Sebanyak 10 mg ditimbang dari masing-masing ekstrak dan dilarutkan dalam 10 mL metanol sehingga didapatkan konsentrasi sebesar 1000mg/L. 0,5 mL larutan dimasukkan dalam labu ukur 10 mL. Ke dalam labu ukur ditambahkan 0,5 mL reagen Folin-Ciocalteu dan didiamkan selama lima menit. Kemudian ditambahkan 1 mL larutan natrium karbonat 20% dan diencerkan dengan akuades sampai tanda batas. Campuran didiamkan selama 120 menit. Selanjutnya diukur absorbannya

pada panjang gelombang 765 nm. Konsentrasi total fenolik larutan uji ditentukan dari persamaan regresi kurva larutan standar. Total fenolik dalam ekstrak dinyatakan dalam *Gallic Acid Equivalent* (GAE).

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Uji Profil Fitokimia

Hasil uji kandungan senyawa metabolit sekunder daun pacar cina dapat dilihat pada Tabel Hasil uji kandungan metabolit sekunder terhadap daun pacar cina.

Tabel 1. Hasil uji kandungan metabolit sekunder terhadap daun pacar cina

No	Kandungan Kimia	Pereaksi	Hasil uji
1	Alkaloid	Meyer	+
2	Fenolik	FeCl ₃	+
3	Flavonoid	Sianidin test	-
4	Kumarin	NaOH 1%	+
5	Triterpenoid	LB	+
6	Steroid	LB	+
7	Saponin	H ₂ O	-

Keterangan : (+) = Ada (-) = Tidak ada

Ekstraksi Senyawa dari Daun Pacar Cina

Hasil ekstrak dari daun pacar cina dapat dilihat pada Tabel Hasil ekstraksi daun pacar cina dengan pelarut Heksan, Etil asetat, dan Metanol.

Tabel 2. Hasil ekstraksi daun pacar cina dengan pelarut Heksan, Etil asetat, dan Metanol

No	Ekstrak	Berat (g)
1	Heksan	131,538
2	Etil Asetat	159,632
3	Metanol	42,158

Dari tabel diatas dapat diketahui bahwa di dalam daun pacar cina, kandungan senyawa yang bersifat semi polar paling banyak terekstrak dengan pelarut etil asetat, kemudian dilanjutkan oleh senyawa yang bersifat non polar yang diekstrak dengan pelarut heksan, dan ekstrak paling sedikit terdapat pada senyawa bersifat polar yang diekstrak menggunakan pelarut metanol.

Uji Aktivitas Antioksidan Setiap Ekstrak

Hasil pengukuran antioksidan dari setiap ekstrak dapat dilihat pada Tabel Uji aktivitas antioksidan ekstrak heksan, etil asetat, dan metanol.

Tabel 3. Uji aktivitas antioksidan ekstrak heksan, etil asetat, dan metanol.

Ekstrak	IC ₅₀ (mg GAE/mg ekstrak)
Heksan	43,716
Etil Asetat	16,462
Metanol	132,922

Nilai IC₅₀ dapat ditentukan dengan membuat persamaan regresi antara konsentrasi setiap larutan uji yang merupakan sumbu X, dan nilai % inhibisi sebagai sumbu Y¹². Menurut Jun, et. Al (2003), aktivitas antioksidan digolongkan sangat aktif jika nilai IC₅₀ kurang dari 50 mg/L, digolongkan aktif apabila nilai IC₅₀ 50-100 mg/L, digolongkan sedang apabila nilai IC₅₀ 101-250 mg/L, dan digolongkan lemah apabila nilai IC₅₀ 250-500 mg/L, jika nilai IC₅₀ besar dari 500 mg/L maka sampel dikatakan tidak aktif terhadap antioksidan¹³. Ekstrak etil asetat memiliki kandungan yang paling aktif terhadap aktifitas antioksidan, sehingga dapat dilanjutkan dengan proses isolasi untuk memisahkan senyawa-senyawa terdapat dalam fraksi aktif tersebut.

Uji Kandungan Total Fenolik Ekstrak

Hasil pengukuran absorbansi seluruh larutan uji (ekstrak etil asetat, heksan, metanol) dapat dilihat pada Tabel Kandungan total fenolik dalam ekstrak etil asetat, ekstrak heksan, dan ekstrak metanol dari daun tumbuhan *Aglaia odorata*. (λ = 760 nm)

Tabel 4. Kandungan total fenolik dari daun tumbuhan *Aglaia odorata*. (λ = 760 nm)

No	Sampel	Kandungan Total fenolik (GAE/10mg ekstrak kering)
1	Ekstrak heksan	335,92
2	Ekstrak etil asetat	566,24
3	Ekstrak metanol	242,18

Berdasarkan data yang didapatkan, kandungan total fenolik dari ekstrak etil asetat lebih tinggi dibandingkan kandungan total fenolik ekstrak heksan dan metanol. Hal ini sesuai dengan kandungan antioksidan dari ekstrak etil asetat, ekstrak heksan, dan ekstrak metanol, dimana ekstrak etil asetat memiliki nilai IC_{50} sebesar 16,46 mg/L, sedangkan ekstrak heksan memiliki nilai IC_{50} sebesar 43,716 mg/L, serta ekstrak metanol memiliki nilai IC_{50} sebesar 132,922 mg/L. Besarnya kandungan fenolik dalam suatu sampel berbanding lurus dengan tingginya aktivitas antioksidan dari sampel tersebut karena kandungan fenolik yang terdapat dalam sampel sangat berpengaruh terhadap uji aktivitas antioksidan¹⁴.

IV. Kesimpulan

Ekstrak heksan, etil asetat, dan metanol dari daun tumbuhan pacar cina diketahui aktif terhadap antioksidan dengan nilai IC_{50} secara berurut yaitu 43,76 mg/L ; 16,46 mg/L ; 132,92 mg/L. Aktivitas antioksidan paling aktif terdapat pada ekstrak etil asetat, hal ini didukung oleh nilai korelasi jumlah kandungan total fenolik dari ekstrak etil asetat (566,24 GAE/10mg ekstrak kering) yang mana nilai lebih tinggi dari ekstrak heksan (335,92 GAE/10mg ekstrak kering) dan ekstrak methanol (242,18 GAE/10mg ekstrak kering)

V. Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada analis laboratorium Kimia Organik Bahan Alam Ibu Mitralena yang telah membantu selama penelitian ini.

Referensi

1. Hartanto, S. **2012**, Isolasi dan Identifikasi Senyawa Terpen dari Ekstrak Kulit Batang *Aglaia odorata* Lour (Meliaceae). *J. of Chemistry*, 1(1)
2. Efdi, M., Masayuki, N., Erma, S., Tanaka, K., Ibrahim, S., Kunitomo, W., Mamoru, K., **2012**, Sentulic Acid : A cytotoxic ring A-seco triterpenoid from *Sandoricum koetjape* Merr. *Bioorganic & Medical Chemistry Letters*, 22, 4242-4245.
3. Kakumu, A., Masayuki, N., Mai, E., Morina, A., Masahari, Y., Kaori, T., Mamoru, K., **2014**, Phytochemical

Analysis and Antileukemic activity of polyphenolic constituents of *Toona sinensis*. *Bioorganic & Medical Chemistry Letters*, , 24, 4286-4290.

4. Huspa, D. **2009**, *Senyawa Antikanker dan Insektisida dari Genus Aglaia*, UNPAD PRESS Bandung, 33-64
5. Duong, N. **2005**, Isolation and Structure Elucidation of Insecticidal Secondary Metabolites from *Aglaia* species collected in Vietnam. *Disertasi*, 70-95
6. Liandi, AR. **2015**, Isolasi, Karakterisasi dan Potensi Antibakteri Senyawa Metabolit Sekunder dari Fraksi Etil Asetat Daun Tanaman Pacar Cina (*Aglaia odorata*), *Skripsi*, FMIPA, Universitas Andalas, Padang
7. Dapat, E. Jacinto, S. Efferth, T. **2013**, A Phenolic Ester from *Aglaia lioeri* Leaves Reveals Cytotoxicity Towards Sensitive and Multidrug-Resistant Cancer Cells. *Journal BMC Complementary and Alternative Medicine* No.13, 1-10
8. Shuai, L. Wang, H. Wen-juang, W. You-xing, Z. Xiao-na, L. Wen-li, M. Hao-fu, D. **2013**, Two new rocaglamide derivatives from twigs of *Aglaia odorata* var. *microphyllina*, *Phytochemistry Letters*, , No.6, 5-8
9. Huspa, D. **2009**, *Senyawa Antikanker dan Insektisida dari Genus Aglaia*, UNPAD PRESS Bandung, 33-64
10. Nugroho, B.W., Edrada, R.A., Wray, V., Witte, L., Bringmann, G., Gehling, Procksch., P. **1999**, An Insecticidal Rocaglamide Derivatives and Related Compounds from *Aglaia odorata* (Meliaceae). *Journal Phytochemistry*, 51, 367-376
11. Samiati, M. **2012**, Uji Aktivitas Antioksidan Ekstrak Daun *Garcinia lateriflora* Blume Var. *Javanica* Boerl dengan Metode DPPH dengan Identifikasi Senyawa Kimia dari Fraksi yang Aktif, Universitas Indonesia Jakarta, 5
12. Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., Berset, C. **1995**, Use of free radical methode to evaluate antioxidant activity. *Journal of Chemistry*, , 28, 25-30
13. Tjandra, O., Rusliati, T.R., Zulhipri. **2012**, Uji Aktivitas Antioksidan dan Profil Fitokimia Kulit Rambut Rupiah

(*Nephelium lappaceum*), *Skripsi*,
Fakultas Kedokteran, Universitas
Tarumanegara, Jakarta

14. Samin, Ahmad, A. **2011**, Penentuan Kandungan Fenolik Total dan Aktivitas Antioksidan dari Rambut Jagung yang Tumbuh di Daerah Gorontalo. Thesis, Fakultas MIPA, Universitas Gorontalo, Gorontalo.

PEMANFAATAN KERTAS KARBON SEBAGAI BAHAN ELEKTRODA PADA SUPERKAPASITOR

Admin Alif, Olly Norita T*, Rahma Fristina

Laboratorium Elektrokimia/Fotokimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: olly512@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstrak: Kertas karbon dengan berbagai ukuran dan metoda perakitan disiapkan sebagai bahan elektroda superkapasitor dengan menggunakan elektrolit hidrogel polimer yaitu polivinil alkohol sebagai separator dan asam fosfat (H_3PO_4) sebagai elektrolit. Superkapasitor dirakit dengan metoda penggulungan dan plat / *sandwich* dengan memvariasikan luas permukaan dan penambahan karbon yang berasal dari cangkang kelapa sawit dengan ukuran partikel karbon 90 μm dan suhu pembakaran 400°C . Semakin besar luas permukaan maka semakin besar nilai kapasitansi. Nilai kapasitansi optimum yang didapatkan pada metoda penggulungan adalah 1331,8 μF dengan luas permukaan 3×20 cm, waktu pengisian 60 menit dan konsentrasi elektrolit H_3PO_4 0,1 N. Sedangkan dengan metoda plat didapatkan nilai kapasitansi optimum adalah 0,099 μF dengan luas permukaan 6×5 cm, waktu pengisian 60 menit dan konsentrasi elektrolit 0,1 N.

Kata kunci: Superkapasitor, EDLC, Kapasitansi, Elektrolit hidrogel polimer, Karbon cangkang kelapa sawit.

I. Pendahuluan

Superkapasitor merupakan alat penyimpan energi secara fisika dimana hanya terjadi transfer muatan tanpa ada reaksi kimia didalamnya, sedangkan baterai merupakan penyimpan energi secara kimia dimana terjadi reaksi kimia berupa reaksi redoks untuk menimbulkan energi listrik. Secara teknis, superkapasitor memiliki jumlah siklus yang relatif banyak (>100000 siklus), kerapatan energi yang tinggi, kemampuan menyimpan energi yang besar, prinsip yang sederhana dan konstruksi yang mudah¹. Oleh karena itu, superkapasitor menjadi salah satu penyimpanan energi saat ini.

Sampai saat ini, beragam jenis bahan karbon yang digunakan sebagai bahan elektroda superkapasitor, termasuk karbon aktif, karbon *nanotube*, karbon *nanofiber* dan grafit. Pada penelitian sebelumnya, sumber biomassa karbon diperoleh dari tempurung kelapa, kayu karet dan daun teh yang akan dijadikan bahan elektroda pada superkapasitor²⁻⁴.

Cangkang sawit merupakan bagian yang paling keras pada komponen yang terdapat pada kelapa sawit. Ditinjau dari karakterisasi bahan baku, jika dibandingkan dengan tempurung kelapa biasa, perbedaan yang paling mencolok adalah pada kadar abu yang biasanya mempengaruhi kualitas produk yang dihasilkan oleh tempurung kelapa dan cangkang kelapa sawit⁵.

Karbon dari baterai tidak hanya menjadi limbah yang tidak berguna, tetapi dapat dimanfaatkan kembali menjadi material yang berguna yaitu sebagai bahan *current collector* pada rakitan superkapasitor, sedangkan bahan elektroda adalah kertas karbon. Dimana karbon memiliki pori pada permukaannya yang memiliki kemampuan menyimpan muatan. Bahan elektroda dari kertas karbon ini tidak perlu dilakukan preparasi atau pembuatan karbon sebelumnya, sehingga prosesnya cepat dan sederhana. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan kertas karbon sebagai bahan elektroda superkapasitor.

Penambahan *acetylene black* dan *graphite* pada karbon dari limbah daun teh ternyata dapat meningkatkan kapasitansi dari elektroda superkapasitor². Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan penambahan karbon yang berasal dari cangkang kelapa sawit pada kertas karbon.

Penelitian ini dilakukan untuk mempelajari nilai kapasitansi dan konduktivitas dari kertas karbon sebagai elektroda dan mempelajari pengaruh penambahan karbon dari cangkang kelapa sawit pada kertas karbon terhadap nilai kapasitansi dan konduktivitas elektroda tersebut dengan menggunakan metoda penggulungan dan metoda plat tipis.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

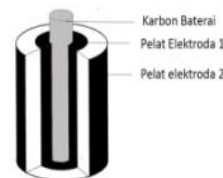
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kertas karbon (Munix Kangaro), cangkang kelapa sawit (Kabupaten Agam Sumatera Barat), lem *stick* UHU, kaleng bekas minuman Lasegar, batang karbon dari baterai ABC, ampelas, akuades, larutan H_3PO_4 (Merck), Polivinil Alkohol (Merck). Alat-alat yang di gunakan pada penelitian ini adalah *hot plate* (IKA' C-MAG HS 4), *oven*, *furnace*, plat tembaga, kaca (4 x 4 cm), kabel buaya, neraca analitis (Mettler PM4000), dan peralatan gelas laboratorium lainnya. Peralatan instrumen yang digunakan adalah *charger* (Handphone Nokia 6,54 V), LCR-Meter (Tonghui Electronic TH2820-LCR), Multimeter (Heles UX-838TR), XRD (PIXcel1D), SEM-EDX (S-3400N), FTIR (Shimadzu 8400).

2.2. Prosedur penelitian

Cangkang kelapa sawit dibersihkan, lalu di oven dengan suhu 100°C. Setelah itu direduksi ukurannya dengan grinder sampai lebih halus dan di *furnace* pada suhu 400°C selama 3 jam. Setelah proses karbonisasi selesai, karbon cangkang kelapa sawit diayak dengan menggunakan ayakan berukuran 90 μ m.

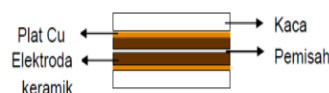
Pada metoda penggulungan, karbon cangkang kelapa sawit dengan suhu pembakaran 400°C dan ukuran 90 μ m ditimbang sebanyak 0,149 gram. Kertas

karbon yang telah di timbang tersebut di beri lem dengan lem *stick*. Setelah itu di taburi dengan karbon cangkang kelapa sawit pada kertas karbon ukuran 3 x 20 cm, ratakan permukaannya dan diperoleh perbandingan massa untuk elektroda 1:1. Kertas karbon tersebut digulung pada batang karbon, lalu di lem agar rekat. Dilanjutkan dengan penggulungan kedua, tapi gulungannya di balik, yaitu digulung dari kertas yang tidak ada karbonnya dan di lem agar rekat. Dilanjutkan dengan melakukan gulungan pada kaleng bekas hingga menyentuh karbon pada gulungan kedua dan dijepit dengan penjepit kertas agar lebih rekat dan rapat, sehingga diperoleh rangkaian seperti Gambar 2.1. Langkah yang sama dilakukan untuk perbandingan massa 1:2, 1:3, 1:4, dan 1:5.



Gambar 2.1 Rangkaian Superkapasitor Metoda Penggulungan

Pada metoda plat/*sandwich*, karbon cangkang kelapa sawit dengan suhu pembakaran 400°C dan ukuran 90 μ m ditimbang sebanyak 0,018 gram. Kertas karbon yang telah di timbang tersebut di beri lem dengan lem *stick*. Setelah itu di taburi dengan karbon cangkang kelapa sawit pada kertas karbon ukuran 6 x 5 cm, ratakan permukaannya dan diperoleh perbandingan massa untuk elektroda 1:1. Tembaga dibersihkan dengan amplas dan juga kaca dibersihkan agar tidak ada pengotor yang menempel. Rangkaian superkapasitor plat disusun seperti Gambar 2.2 dan rangkaian di jepit dengan penjepit kertas agar rekat.



Gambar 2.2 Rangkaian Superkapasitor Metoda Plat / Sandwich.

Karakterisasi karbon cangkang kelapa sawit di lakukan menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) dan *X-Ray Diffraction* (XRD), dan *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX).

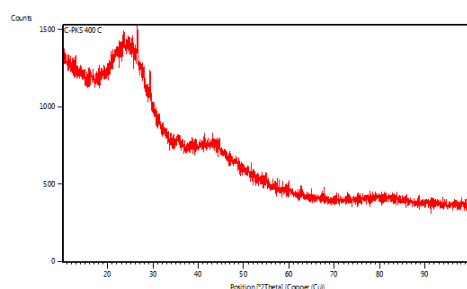
Rangkaian superkapasitor metoda penggulangan diinjeksikan larutan elektrolit H_3PO_4 0,1 N sebanyak 8 tetes. Setelah itu dilakukan pengisian daya (*charge*) selama 0, 30, 60, 90, dan 120 menit kemudian diukur sifat listriknya untuk metoda penggulangan dan plat/*sandwich*. Hal yang sama dilakukan untuk variasi konsentrasi larutan elektrolit 0,2 N, 0,3 N, 0,4 N dan 0,5 N.

Pengukuran sifat listrik berupa nilai kapasitansi dan resistansi dari elektroda menggunakan LCR-Meter, sedangkan nilai arus dan tegangan dari superkapasitor menggunakan Multimeter.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Analisis hasil karakterisasi

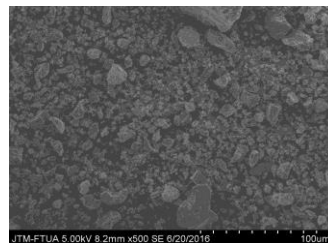
Karakterisasi XRD dilakukan untuk menentukan struktur kristal suatu material. Jenis material dapat diketahui dari karakterisasi XRD melalui puncak hasil difraksi. Dari hasil uji XRD didapatkan pola difraksi seperti Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Pola difraksi karakterisasi XRD karbon cangkang kelapa sawit dengan suhu pembakaran 400°C.

Dari hasil pola difraksi sinar-X diperlihatkan bahwa struktur karbon dari cangkang kelapa sawit bukan kristal tetapi amorf, karena struktur kristal biasanya memiliki banyak puncak yang periodik dan puncak-puncak energi yang tajam dan sempit bahkan satu buah garis lurus sedangkan pada grafik tidak menunjukkan ciri-ciri tersebut. Sehingga jelas dapat dikatakan

bahwa struktur dari karbon cangkang kelapa sawit adalah amorf⁶. Berdasarkan hasil ini maka karbon dari cangkang kelapa sawit dapat digunakan sebagai bahan elektroda pada superkapasitor.



Gambar 3.2 Hasil Karakterisasi SEM dengan perbesaran 500 kali pada karbon yang berasal dari cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400 °C.

Hasil SEM menunjukkan ukuran pori karbon cangkang kelapa sawit sebesar 100 μm . Pada Gambar 3.2 dapat dilihat bahwa karbon cangkang kelapa sawit dengan suhu pembakaran 400 °C memiliki ukuran makropori dan hampir merata pada permukaan karbon. Ukuran makropori dari karbon cangkang kelapa sawit ini memenuhi syarat untuk dijadikan sebagai bahan elektroda pada superkapasitor.

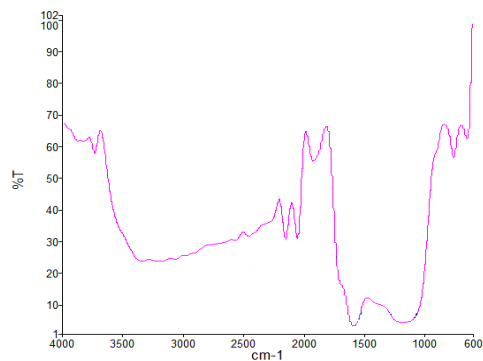
Tabel 3.1 Komposisi unsur karbon dari cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400 °C dengan menggunakan EDX.

Unsur	% Berat
C	78,36
O	21,07
K	0,57

Pada Tabel 3.1 menunjukkan bahwa komposisi paling banyak yang terkandung dalam karbon dari cangkang kelapa sawit adalah unsur karbon dengan persentase berat sebesar 78,36%. Unsur kalium kemungkinan berasal dari mineral lain yang terkandung dalam karbon cangkang kelapa sawit karena bahan dasar karbon berasal dari bahan alam⁷. Namun komposisi unsur kalium ini sangat kecil.

Unsur selain karbon yaitu oksigen, yang berasal dari bahan baku yang tertinggal karena proses karbonisasi yang tidak sempurna⁸. Oleh karena itu pada Tabel 3.1 menunjukkan adanya unsur oksigen dengan persen berat 21,07% dan persen atom 16,77%. Kandungan karbon yang tinggi ini

merupakan syarat untuk dapat dijadikan sebagai bahan elektroda pada superkapasitor. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan karbon dari cangkang kelapa sawit sebagai bahan penambah karbon pada elektroda kertas karbon.

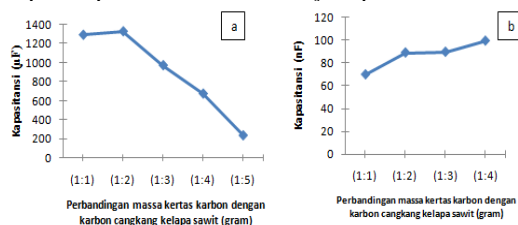


Gambar 3.3 Spektrum FTIR dari karbon cangkang kelapa sawit ukuran 90 μm dengan suhu pembakaran 400°C.

Gambar 3.3 menunjukkan adanya serapan pada angka gelombang 3231 cm^{-1} yang merupakan daerah pita serapan dari gugus O-H *stretching* dari asam karboksilat, daerah 2152,7 cm^{-1} merupakan daerah pita serapan gugus C=C *stretching*, daerah 1586,15 cm^{-1} merupakan daerah pita serapan gugus C=C *stretching* senyawa aromatis, daerah 641,75 cm^{-1} merupakan daerah pita serapan ikatan =C-H. Spektrum tersebut menunjukkan bahwa masih ada senyawa lain yang terkandung dalam karbon cangkang kelapa sawit karena karbon berasal dari bahan alam⁹.

3.2 Analisis hasil pengukuran sifat listrik

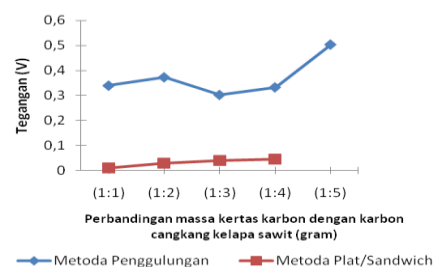
Penambahan karbon pada elektroda karbon akan membantu meningkatkan kemampuan superkapasitor untuk menyimpan muatan².



Gambar 3.1 Pengaruh perbandingan massa kertas karbon dengan karbon cangkang kelapa sawit terhadap nilai kapasitansi pada (a) metoda penggulungan (b) metoda plat / sandwich.

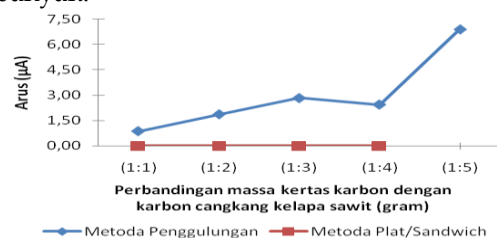
Penambahan karbon dengan variasi perbandingan massa menunjukkan nilai kapasitansi semakin meningkat hingga perbandingan massa 1:2, setelah itu nilai kapasitansi turun hingga perbandingan massa 1:5 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.1(a). Hal ini disebabkan karena dengan bertambahnya massa, maka ketebalan dari elektroda menjadi bertambah, dan proses penempelan karbon cangkang kelapa sawit pada kertas karbon tidak merata sehingga proses penggulungan menjadi sulit.

Gambar 3.1(b) menunjukkan bahwa kapasitansi meningkat seiring dengan penambahan massa karbon cangkang kelapa sawit. Hal ini berbeda dengan metoda penggulungan karena pada metoda plat/*sandwich* preparasi penempelan karbon cangkang kelapa sawit pada kertas karbon lebih mudah karena ukuran kertas karbon lebih digunakan lebih kecil.



Gambar 3.13 Pengaruh perbandingan massa kertas karbon dengan karbon cangkang kelapa sawit terhadap tegangan dari elektroda pada superkapasitor (a) metoda penggulungan, (b) metoda plat/*sandwich*.

Pada Gambar 3.13 menunjukan bahwa tegangan listrik cenderung meningkat seiring dengan meningkatnya perbandingan massa pada penambahan karbon cangkang kelapa sawit untuk metoda penggulungan dan metoda plat/*sandwich*. Ini terjadi karena semakin banyaknya karbon, potensial listrik yang mengalir ke elektroda akan semakin banyak.



Gambar 3.14 Pengaruh perbandingan massa kertas karbon dengan karbon cangkang kelapa sawit terhadap nilai arus dari elektroda pada superkapasitor (a) metoda penggulangan, (b) metoda plat/*sandwich*.

Gambar 3.14 menunjukkan bahwa arus listrik cenderung meningkat seiring dengan meningkatnya perbandingan massa dan tebalnya elektroda pada penambahan karbon cangkang kelapa sawit untuk metoda penggulangan. Ini terjadi karena semakin banyaknya karbon, elektron yang mengalir ke elektroda akan semakin banyak, sehingga arus listrik yang keluar pun besar.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang dilakukan, dapat disimpulkan bahwa kertas karbon dan karbon yang berasal dari cangkang kelapa sawit dapat digunakan sebagai bahan elektroda superkapasitor dengan menggunakan dua metoda, yaitu metoda penggulangan dan metoda plat/*sandwich*.

Metoda penggulangan mempunyai nilai kapasitansi 13.000 lebih tinggi dibandingkan dengan plat / *sandwich*, yaitu 1331,8 μF pada ukuran kertas karbon 3 x 20 cm, waktu pengisian optimum 60 menit dan konsentrasi elektrolit H_3PO_4 optimum adalah 0,1 N, sedangkan pada metoda plat / *sandwich* adalah pada ukuran kertas karbon 6 x 5 cm dengan nilai kapasitansi 0,099 μF .

V. Ucapan terima kasih

Tulisan ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan dan dukungan dari banyak pihak, terutama dosen pembimbing Olly Norita Tetra, M.Si dan Prof. Dr. Admin Alif, serta semua staf laboratorium yang membantu penulis dalam menyelesaikan penelitian ini.

Referensi

1. Teguh A, Imam P, Rochmadi: Pengaruh Struktur Pori terhadap Kapasitansi Elektroda Superkapasitor yang Dibuat dari Karbon Nanopori. *Jurnal Reaktor* 2012, 14(1): 25-32.
2. Chao P, Xing-bin Y, Ru-tao W, Jun-wei L, Yu-jing O, Qun-ji X: Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high

performance supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta* 2013, 401-408.

3. Gilar S, Remigius Y, Rachimoellah M, Endah M: Pembuatan Karbon Aktif dari Arang Tempurung Kelapa dengan Aktivator ZnCl_2 dan Na_2CO_3 sebagai Adsorben untuk Mengurangi Kadar Fenol dalam Air Limbah. *Jurnal Teknik Pomits* 2013, 2(1) : 116 – 120.
4. Inrizky D, Erman T, Rakhmawati F: Pembuatan Dan Karakterisasi Karbon Aktif Monolit Dari Kayu Karet Dengan Variasi Konsentrasi KOH Untuk Aplikasi Superkapasitor. *JOM FMIPA* 2015, 2(1) : 8 – 13.
5. Hafnida H, Usman M, Rahmi D: Pembuatan karbon aktif dari cangkang kelapa sawit dengan menggunakan H_2O sebagai aktivator untuk menganalisis proksimat, bilangan iodine dan rendemen. *JOM FMIPA* 2014, 1(2):48 -54.
6. Malik U: Efek Suhu terhadap Pembentukan Besaran Butiran Arang Karbon Tempurung Kelapa Sawit. *Jurnal Ilmiah Edu Research* 2013, 2(1): 1-8.
7. Jankowski H, Swiatkowski A, and Choma J, Active Carbon, 1st ed., Ellis Horwood, London 1991, 75-77.
8. Pandolfo A G, Hollenkamp A F: Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *Journal of Power Source* 2006, (157): 11-17.
9. Turmuzi M: Pengembangan Pori Arang Hasil Pirolisa Tempurung Kemiri. *Jurnal Sistem Teknik Industri* 2005, 6(3): 21-25.
10. Yantika R, Pengaruh Elektrolit H_2SO_4 terhadap Sifat Listrik Elektroda Campuran Zeolit dari *Bottom Ash* dan Resin Damar sebagai Superkapasitor, *Skripsi*, FMIPA, Universitas Andalas, 2014.
11. Nugroho M R, Rancang Bangun Sistem Sumber Daya Tag Aktif RFID Berbasis Tenaga Surya dengan Superkapasitor sebagai Media Penyimpan Energi, *Skripsi*, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, 2011.
12. Rosdianty A, Alif A, Tetra O.N, Pengaruh Suhu Pembakaran terhadap *Performance* TiO_2/C Berpendukung Keramik sebagai Elektroda Superkapasitor, *Skripsi*, FMIPA, Universitas Adalas, Padang, 2015.

UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN, SITOTOKSIK DAN KANDUNGAN FENOLIK TOTAL BERBAGAI FRAKSI DARI EKSTRAK METANOL BUAH CIPLUKAN (*Physalis minima* Linn.)

Nisaul Khairiyah*, Bustanul Arifin, Afrizal

Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: nisaulkhairiyah@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Antioxidant activity, cytotoxic, and total phenolic contents (TPC) were determined from ciplukan fruit (*Physalis minima* L.). Extraction of ciplukan fruit done by maceration method using methanol. Then the methanol extract was fractionated using n-hexane, ethyl acetate and n-butanol. Each fraction were determined antioxidant activity by using DPPH method, cytotoxic activity by using Brine Shrimp Lethality Test method, and total phenolic contents by using Folin-Ciocalteu method. The result showed that ethyl acetate fraction was active as an antioxidant (IC_{50} 75.95 mg/L). The highest value of total phenolic contents is in ethyl acetate fraction (7.12 GAE/10 mg samples). The results of cytotoxic assay showed that all fractions are toxic. The most toxic fraction are n-butanol (LC_{50} 158.04 mg/L) and ethyl acetate (LC_{50} value of 159.42 mg/L), while the less active fraction is n-hexane (LC_{50} value of 298.31 mg/L) and methanol (LC_{50} value of 659.57 mg/L). The result also showed correlation between antioxidant activity and TPC ($y = -59,584x + 546,77$; $R^2 = 0,918$).

Keyword: *Physalis minima* L., antioxidant, total phenolic contents (TPC), toxicity

I. Pendahuluan

Indonesia memiliki kekayaan dan keanekaragaman hayati yang luar biasa yaitu lebih dari 40.000 jenis tumbuhan. Sebagian besar dari tumbuhan tersebut digunakan sebagai obat tradisional. Berdasarkan potensi ini produk obat tradisional Indonesia dapat dikembangkan secara luas¹. Berbagai jenis tumbuhan telah digunakan sebagai bahan baku obat tradisional yang memberikan kontribusi besar dalam penemuan obat-obat modern. Oleh karena itu, para ahli untuk meneliti kandungan senyawa dalam tumbuhan yang diyakini memiliki khasiat sebagai obat².

Salah satu tumbuhan yang digunakan sebagai obat tradisional yaitu ciplukan. Ciplukan (*Physalis minima* Linn.) termasuk suku terung-terungan (Solanaceae), dan satu genus dengan *Physalis angulata* Linn. dan *Physalis peruviana* Linn.. Beberapa penelitian

telah menjelaskan tentang manfaat dari tumbuhan ciplukan ini. Daun ciplukan dapat digunakan sebagai obat hipertensi dan obat luka. *Physalis angulata* Linn. dapat digunakan sebagai obat anti koagulan, anti leukemia, anti mutagenik, anti inflamasi, analgesik, anti septik, diuretik, imunostimulan dan anti asma (di negara Columbia, Peru, dan beberapa negara lainya)³. Wakhidatin (1996) membuktikan bahwa ekstrak alkohol dari daun ciplukan dapat menurunkan kontraktilitas otot polos arteri terpisah tikus yang diberi impuls listrik. Penurunan kontraksi ini menunjukkan adanya zat aktif yang terkandung dalam ciplukan yang mampu menurunkan kontraksi otot polos arteri⁴.

Ciplukan (dalam bahasa Jawa), latuik-latuik (Sumatera Barat), daun boba (Ambon), daun kopo-kopo (Maluku), leleto (Sumatera Timur), cecendet (Sunda), angket (Bali),

kopok-kopokan, padang rase, piciplukan [6]. Ciplukan merupakan terna semusim, tegak, bercabang kuat setinggi 0,1 hingga 1,00 dan didatangkan dari Amerika tropik. Di Jawa tanaman ini umum tumbuh dari dataran rendah dengan ketinggian lebih kurang 1550 m di atas permukaan laut (terutama dibawah 1200 m), di lapangan yang tidak berair, yang ternaungi ringan atau tersinari sebagai gulma pada ladang-ladang dan di kebun-kebun.

Tanaman ini memiliki batang berusuk tajam dan berongga. Helaian daun berbentuk bulat telur memanjang dengan ujung runcing, bertepi rata atau tidak, tangkai bunga tegak, kelopak bercelah 5, mahkota berbentuk lonceng lebar kuning muda dengan pangkal hijau. Buah berbentuk bulat memanjang dan pada waktu masak berwarna kuning dan dapat dimakan. Buah ciplukan mengandung 0,8% asam sitrat, dan kaya akan vitamin A, serta berisi kira-kira 30 mg vitamin C dan 2,8 mg vitamin B12 dalam 100 g bagian buah yang dapat dimakan, juga mengandung banyak pektin⁵.

Ekstrak ciplukan mempunyai aktivitas yang kuat secara *in vivo* dan *in vitro* melawan beberapa tipe sel kanker pada manusia dan hewan. Beberapa penelitian lain telah membuktikan bahwa tanaman ciplukan memiliki efek sitotoksik terhadap beberapa sel kanker manusia yaitu HA22T (*hepatoma*), Hela (kanker mulut rahim), KB (*nasopharing*), Colo 205 (usus besar) dan Calu (paru). Efek tersebut diperoleh dari ekstrak etanol tanaman utuh (*whole plant*) *Physalis angulata* Linn.⁶.

Berdasarkan latar belakang di atas, maka perlu dilakukan penelitian tentang ekstraksi dan fraksinasi buah ciplukan. Selain itu perlu dilakukan uji bioaktivitas dan penentuan

kandungan fenolik total dari ekstrak buah ciplukan.

I. Metodologi Penelitian

2.1 Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan selama penelitian adalah n-heksana (C_6H_{14}) teknis (Merck), etil asetat ($C_4H_8O_2$) teknis (Merck), metanol (C_3H_5OH) teknis (Merck), n-butanol (C_4H_9OH) teknis (Merck), 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) ($C_{18}H_{12}N_5O_6$), asam askorbat ($C_6H_8O_6$), asam galat ($C_7H_6O_5$), reagen Folin-Ciocalteu, natrium karbonat (Na_2CO_3), akuades, telur udang *Artemia salina*, air laut, metanol (C_3H_5OH) p.a. (Merck) dan dimetilsulfoksida (DMSO) (Merck)

Alat yang digunakan untuk uji fitokimia, ekstraksi dan fraksinasi adalah alat distilasi, alat maserasi, corong pisah untuk fraksinasi, *rotary evaporator* (Betracher Lamag[®]), lampu UV ($\lambda = 254$ nm dan 365 nm), dan plat KLT (silika gel 60 F₂₅₄). Peralatan yang digunakan untuk uji toksisitas menggunakan metode BSLT yaitu wadah pembiakan larva, aerator (pembentuk gelembung udara), pipet mikro, pipet tetes, dan vial. Peralatan yang digunakan untuk uji aktivitas antioksidan dan uji fenolik total adalah peralatan gelas dan Spektrometer UV-Vis.

2.2 Prosedur penelitian

2.2.1 Persiapan dan Identifikasi Sampel Buah Ciplukan

Buah ciplukan diperoleh dari daerah Lubuk Minturun, Kota Padang, Provinsi Sumatera Barat. Selanjutnya sampel buah diidentifikasi di Herbarium Jurusan Biologi Universitas Andalas. Sampel buah ciplukan diekstrak dalam keadaan basah atau tanpa melalui proses pengeringan. Massa sampel buah

ciplukan yang diekstrak adalah sebanyak 1200 gram.

2.2.2 *Pengujian Fitokimia Sampel Buah Ciplukan*

Sampel buah ciplukan ditimbang sebanyak 2 gram, kemudian dipotong kecil, dimasukkan ke tabung reaksi dan ditambahkan metanol. Setelah itu ditambahkan kloroform dan akuades dengan perbandingan 1:1 dan dikocok dengan baik lalu dibiarkan sejenak hingga terbentuk dua lapisan yaitu lapisan kloroform dan lapisan air. Lapisan bawah (kloroform) dipisahkan dengan cara dekantasi ke dalam tabung reaksi yang lain. Lapisan kloroform digunakan untuk pemeriksaan senyawa triterpenoid dan steroid. Lapisan air dibagian atasnya digunakan untuk pemeriksaan flavonoid, saponin, dan fenolik.

a. Uji flavonoid

Lapisan air yang sudah dipisahkan diambil sebanyak 1 mL dimasukkan kedalam tabung reaksi lalu ditambahkan asam klorida pekat dan beberapa butir serbuk magnesium. Terbentuknya larutan orange sampai merah menandakan positif flavonoid.

b. Uji fenolik

Lapisan air diambil sebanyak 1 mL dan dimasukkan kedalam tabung reaksi. Selanjutnya kedalam tabung reaksi dimasukkan larutan besi(III) klorida. Ciri khas fenolik membentuk kompleks dengan besi(III) klorida menimbulkan larutan warna biru atau ungu tua

c. Uji saponin

Lapisan air diambil 1 mL dan dimasukkan ke dalam tabung reaksi. Selanjutnya dikocok kuat-kuat dalam sebuah tabung reaksi, terbentuknya busa yang tidak hilang dalam 5 menit dengan penambahan beberapa tetes

asam klorida pekat menunjukkan adanya saponin.

e. Uji terpenoid dan steroid

Lapisan kloroform diteteskan pada tiga lubang plat tetes. Plat pertama ditambah asam sulfat pekat, plat kedua ditambahkan asam sulfat pekat dan anhidrida asetat dan plat 3 ditambahkan lapisan kloroform saja sebagai pembanding. Pewarnaan merah atau merah ungu memberikan uji positif triterpenoid sementara warna hijau atau hijau biru memberikan positif steroid.

f. Uji kumarin

Lapisan air dimasukkan dalam tabung reaksi, kemudian ditambah pelarut metanol dan selanjutnya dipanaskan. Filtrat yang didapatkan, ditotolkan pada plat KLT dan selanjutnya dielusi dengan perbandingan eluen tertentu. Hasil elusi diamati dibawah sinar UV ($\lambda = 254$ nm dan 356 nm). Adanya fluoresensi biru yang diberikan menandakan positif mengandung kumarin.

g. Uji alkaloid

Sebanyak 2 gram sampel digerus dalam lumpang bersama sedikit pasir dan 10 mL kloroform. Kemudian ditambah 10 mL campuran kloroform-amoniak dan difiltrasi. Filtrat yang didapatkan ditambah dengan asam sulfat 2N. Lapisan asam dipisahkan lalu ditambahkan pereaksi Meyer. Hasil positif mengandung alkaloid ditandai dengan timbulnya endapan bewarna putih.

2.2.3 *Ekstraksi sampel buah ciplukan*

Sebanyak 1200 g sampel basah buah ciplukan yang telah dihaluskan, diekstraksi dengan menggunakan metoda maserasi. Pelarut yang digunakan untuk maserasi adalah metanol. Pelarut dimasukkan kedalam botol hingga ketinggian permukaan pelarut lebih kurang 2

cm di atas permukaan sampel yaitu 2000 mL. Penggantian pelarut dilakukan setiap 3 hari sekali. Penggantian pelarut dilakukan sebanyak 6 kali hingga diperoleh filtrat hasil maserasi yang tidak berwarna. Filtrat hasil maserasi dikumpulkan dan kemudian dipekatkan dengan rotary evaporator pada suhu 50 °C sehingga didapatkan ekstrak metanol pekat.

2.2.4 Fraksinasi ekstrak metanol buah ciplukan
Ekstrak pekat metanol di fraksinasi menggunakan pelarut n-heksana, etil asetat, dan n-butanol. Ekstrak pekat metanol ditimbang untuk mengetahui massa ekstrak pekat metanol yang akan difraksinasi. Sebanyak 5,63 gram ekstrak metanol dimasukkan ke dalam gelas piala 500 mL dan ditambahkan pelarut n-heksana sebanyak 150 mL. Ekstrak pekat metanol yang telah ditambahkan pelarut n-heksana dimasukkan ke dalam corong pisah dan dilakukan pengocokan selama 15 menit. Setelah pengocokan, campuran didiamkan hingga terbentuk dua lapisan yaitu lapisan fraksi n-heksana dan lapisan air. Lapisan atas yang merupakan lapisan fraksi n-heksana dipisahkan dari lapisan air. Selanjutnya dilakukan penambahan pelarut n-heksana dengan volume yang sama dan dilakukan kembali tahap fraksinasi sampai diperoleh lapisan fraksi heksana yang sudah tidak berwarna.

Setelah fraksinasi menggunakan n-heksana selesai, dilanjutkan fraksinasi menggunakan pelarut etil asetat dan n-butanol. Proses pengerjaan fraksinasi menggunakan etil asetat dan n-butanol sama dengan pengerjaan fraksinasi menggunakan n-heksana. Dari proses fraksinasi ini diperoleh empat fraksi yaitu fraksi n-heksana, fraksi etil asetat, fraksi butanol, dan fraksi metanol. Masing-masing fraksi

diuapkan menggunakan *rotary evaporator*. Setelah kering, ditimbang massa masing-masing fraksi.

2.2.5 Uji aktivitas antioksidan fraksi n-heksana, etil asetat, n-butanol, dan metanol dengan metode DPPH

Untuk larutan DPPH, ditimbang 4 mg DPPH yang dilarutkan dalam metanol hingga volume 100 mL dan didapatkan larutan DPPH 0,1 mM. Larutan uji dibuat dengan cara melarutkan 10 mg masing-masing fraksi dengan metanol dalam labu ukur 10 mL sehingga didapatkan konsentrasi dari larutan sebesar 1000 mg/L. Selanjutnya dibuat 5 variasi konsentrasi dari larutan uji dengan metode pengenceran. Variasi konsentrasi berturut-turut adalah 50; 100; 150; 200; 250 mg/L. Sebagai kontrol positif digunakan asam askorbat. Pembuatan larutan kontrol positif sama dengan pembuatan larutan uji yaitu 10 mg asam askorbat dilarutkan dengan metanol dalam labu ukur 10 mL sehingga didapatkan konsentrasi dari larutan sebesar 1000 mg/L. Selanjutnya dibuat 5 variasi konsentrasi dari larutan kontrol positif dengan metode pengenceran. Variasi konsentrasi berturut-turut adalah 50; 100; 150; 200; 250 mg/L..

Untuk masing-masing larutan uji diambil sebanyak 2 mL kemudian ditambahkan 3 mL larutan DPPH dan didiamkan selama 30 menit serta campuran dihindarkan dari cahaya. Sebagai kontrol negatif pada pengujian ini adalah 2 mL metanol ditambah 3 mL larutan DPPH, sebagai kontrol positif digunakan asam askorbat dengan cara memipet 2 mL larutan asam askorbat dan ditambahkan dengan 3 mL DPPH, dan sebagai blanko yang digunakan adalah 5 mL metanol. Selanjutnya diukur absorbansi dari masing-masing konsentrasi larutan uji dan

kontrol pada panjang gelombang 517 nm⁷. Berdasarkan absorban yang didapatkan, dihitung % inhibisi dengan rumus berikut:

$$\% \text{ inhibisi} = \frac{A_{\text{kontrol}} - A_{\text{sampel}}}{A_{\text{kontrol}}} \times 100\%$$

Setelah didapatkan nilai % inhibisi dari perhitungan, dapat ditentukan nilai IC₅₀ dari setiap variasi konsentrasi larutan uji dengan menggunakan persamaan regresi yang didapatkan. Besarnya nilai IC₅₀ menunjukkan aktivitas antioksidan yang dimiliki ekstrak etil asetat tersebut.

2.2.6 Penentuan kandungan fenolik total

Penentuan kandungan fenolik total dilakukan dengan metoda spektrofotometri menggunakan reagen Folin-Ciocalteu. Masing-masing sampel (fraksi n-heksana, etil asetat, n-butanol dan metanol) diambil 10 mg, kemudian diencerkan sampai volume 10 mL. Larutan tersebut masing-masingnya diambil 0,5 mL, dicampur dengan 1 mL reagent Folin-ciacalteu. Setelah 5 menit, ditambahkan 1 mL larutan 7% natrium karbonat dan diencerkan dengan akuades sampai volume 10 mL, kemudian dihomogenkan. Campuran ini didiamkan selama 120 menit pada temperatur ruang, selanjutnya diukur absorban pada λ 750 nm. Kandungan fenolik total ditentukan dengan kurva kalibrasi menggunakan asam galat (10, 20, 40, 60, dan 80 $\mu\text{g/mL}$) sebagai larutan standar. Kandungan fenolik total dinyatakan sebagai miligram ekuivalen asam galat (GAE) per 10 miligram ekstrak kering⁸.

2.2.6 Uji toksisitas fraksi n-heksana, etil asetat, n-butanol dan metanol dengan metode Brine Shrimp Lethality Test

Telur *Artemia salina* dimasukkan ke dalam wadah pembiakan pada bagian gelap dan dibiarkan selama 48 jam hingga terbentuk

larva *Artemia salina*. Untuk pembuatan larutan uji dilakukan dengan menimbang sebanyak 10 mg dari masing-masing fraksi dan dilarutkan hingga 10 mL dengan metanol, sehingga diperoleh konsentrasi larutan induk 1000 mg/L. Larutan uji dibuat dengan cara memipet larutan induk ke dalam vial sebanyak 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; dan 2,5 mL sehingga diperoleh beberapa variasi konsentrasi. Variasi konsentrasi yang digunakan pada uji toksisitas ini adalah 50; 100; 150; 200; dan 250 mg/L.

Larutan uji yang telah disiapkan dengan variasi konsentrasi 50; 100; 150; 200; dan 250 mg/L, diambil sebanyak 5 mL kemudian diuapkan pelarutnya, kemudian ditambahkan 50 μL DMSO serta 2 mL air laut. Hal yang sama juga dilakukan terhadap kontrol. Sebanyak 10 ekor larva udang yang telah ditetaskan selama 48 jam dimasukkan ke dalam larutan uji dan kontrol. Setelah itu, volume masing-masing larutan uji dan kontrol dicukupkan hingga 5 mL dengan air laut. Jumlah larva yang mati dihitung setelah 24 jam. Data yang diperoleh digunakan untuk menghitung nilai LC₅₀ menggunakan uji probit dan persamaan regresi⁹.

II. Hasil dan Pembahasan

3.1 Persiapan dan Identifikasi Sampel

Berdasarkan hasil identifikasi tumbuhan di Herbarium Universitas Andalas diketahui bahwa tumbuhan yang digunakan sebagai sampel pada penelitian ini adalah *Physalis minima* Linn. yang termasuk dalam famili Solanaceae

3.2 Uji fitokimia sampel buah ciplukan

Hasil uji fitokimia menunjukkan bahwa sampel buah ciplukan mengandung senyawa metabolit sekunder flavonoid, fenolik, steroid, dan alkaloid.

3.3 Ekstraksi sampel buah ciplukan

Penggunaan pelarut metanol pada proses maserasi karena pelarut tersebut dapat melarutkan hampir semua senyawa metabolit sekunder¹⁰. Hasil ekstraksi sebanyak 1200 gram sampel basah buah ciplukan dengan pelarut metanol diperoleh ekstrak kental metanol yang berwarna hijau kecoklatan sebanyak 5,633 gram. Massa ekstrak yang diperoleh cukup kecil karena sampel yang diekstrak adalah sampel basah yang memiliki kandungan air yang cukup tinggi sehingga sulit mengekstrak senyawa yang ada di dalam sampel.

3.4 Fraksinasi ekstrak metanol buah ciplukan

Proses fraksinasi dilakukan dengan menggunakan beberapa jenis pelarut yang memiliki tingkat kepolaran yang berbeda yaitu n-heksana, etil asetat, dan n-butanol. Hasil fraksinasi dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 1. Rendemen fraksi buah ciplukan

No	Fraksi	Massa (g)	Rendemen berdasarkan massa ekstrak metanol (%)	Rendemen berdasarkan massa sampel (%)
1.	n-Heksana	2,39	42,37	0,0019
2.	etil asetat	1,05	18,64	0,0008
3.	n-Butanol	0,87	15,51	0,0007
4.	metanol	1,25	22,19	0,0010

Berdasarkan tabel diatas, diketahui bahwa pelarut n-heksana lebih banyak mengekstrak senyawa dari sampel. Hal ini berarti, senyawa yang terdapat pada sampel adalah senyawa yang memiliki sifat kepolaran yang sama dengan kepolaran pelarut n-heksana yaitu bersifat non polar. Sedangkan untuk senyawa yang bersifat semipolar dan polar memiliki nilai rendemen yang hampir sama.

3.5 Uji aktivitas antioksidan fraksi n-heksana, etil asetat, n-butanol dan metanol dengan metode DPPH

Pada pengujian aktivitas antioksidan dengan metode penghambatan radikal bebas DPPH ini yang diukur adalah radikal bebas DPPH yang mampu ditangkap oleh senyawa fenolik yang ada pada fraksi buah ciplukan. DPPH merupakan suatu senyawa radikal bebas yang stabil dan berwarna ungu. DPPH memberikan serapan kuat pada range 515 - 517 nm. Ketika elektronnya menjadi berpasangan oleh keberadaan penangkap radikal bebas, maka absorbansinya menurun secara stoikiometri sesuai jumlah elektron yang diambil. Keberadaan senyawa antioksidan dapat mengubah warna larutan DPPH dari ungu menjadi kuning ¹¹. Nilai absorbansi yang terukur adalah larutan DPPH yang tidak bereaksi dengan sampel atau senyawa antioksidan, atau radikal DPPH yang tidak ditangkap oleh senyawa antioksidan pada sampel. Hasil pengujian kemampuan penangkapan radikal bebas DPPH dari keempat fraksi buah ciplukan dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 2. Hasil uji antioksidan dengan metode DPPH

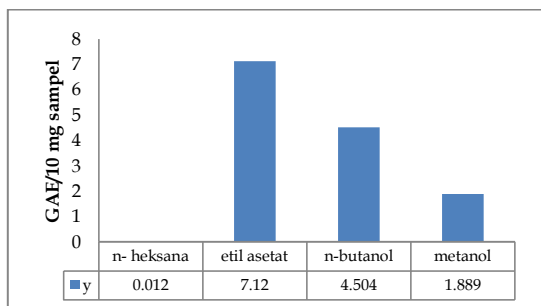
No	Fraksi	IC ₅₀
1.	n-heksana	498,60
2.	etil asetat	75,95
3.	n-butanol	337,54
4.	metanol	469,08
5.	asam askorbat	2,07

Aktivitas antioksidan digolongkan sangat aktif jika nilai IC₅₀ kurang dari 50 mg/L, digolongkan aktif bila nilai IC₅₀ 50-100 mg/L, digolongkan sedang bila nilai IC₅₀ 101-250 mg/L, dan digolongkan lemah bila nilai IC₅₀ 250-500 mg/L, dan dikatakan tidak aktif antioksidan apabila nilai IC₅₀ lebih besar dari

500 mg/L¹². Berdasarkan hal ini dapat disimpulkan bahwa fraksi etil asetat merupakan fraksi yang tergolong aktif antioksidan. Fraksi etil asetat memiliki nilai IC₅₀ yang lebih kecil dibandingkan dengan fraksi lain. Fraksi metanol, n-heksana, dan n-butanol memiliki aktivitas yang lemah sebagai antioksidan dikarenakan nilai IC₅₀ berada pada rentang 250-500 mg/L. Fraksi etil asetat digolongkan aktif sebagai antioksidan karena memiliki kandungan senyawa fenolik yang cukup tinggi. Senyawa fenolik merupakan senyawa yang aktif sebagai antioksidan karena dapat mendonorkan atom H dari gugus hidroksi untuk meredam radikal bebas DPPH dibandingkan fraksi lainnya. Akan tetapi jika dibandingkan dengan nilai IC₅₀ dari asam askorbat, keempat fraksi yang diuji masih memiliki kemampuan antioksidan yang lebih kecil dibandingkan dengan asam askorbat.

3.6 Penentuan kandungan fenolik total

Hasil pengukuran kadar fenolik total keempat fraksi sampel buah ciplukan dapat dilihat pada Gambar 4.1



Gambar 1. Kandungan fenolik total fraksi sampel buah ciplukan

Penentuan kandungan fenolik total ini bertujuan untuk memperkuat data dan pengamatan tentang aktivitas antioksidan. Hal ini dikarenakan yang berperan sebagai antioksidan dalam suatu senyawa adalah

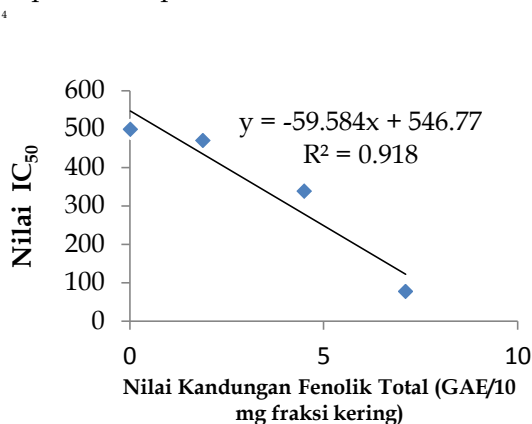
gugus fenolik. Senyawa fenolik mempunyai struktur dan sifat yang khas, yaitu memiliki satu atau lebih gugus hidroksil yang terikat pada satu atau lebih cincin aromatik benzena, sehingga senyawa ini dapat teroksidasi. Kemampuannya membentuk radikal fenoksi yang stabil pada proses oksidasi, menyebabkan senyawa ini banyak digunakan sebagai antioksidan . Oleh karena itu keempat fraksi pekat dilakukan pengujian kandungan fenolik total karena keempat fraksi memiliki kemampuan sebagai antioksidan. Senyawa fenolik merupakan senyawa yang relatif bersifat polar sehingga akan mudah larut pada pelarut polar seperti etil asetat dan metanol.

Berdasarkan data yang didapatkan, kandungan fenolik total dari fraksi etil asetat paling tinggi dibandingkan dengan fraksi lainnya. Hal ini dikarenakan aktivitas antioksidan dari fraksi etil asetat sangat tinggi (Gambar 4.1). Besarnya kandungan fenolik dalam suatu sampel berbanding lurus dengan tingginya aktivitas antioksidan dari sampel tersebut karena kandungan fenolik yang terdapat dalam sampel sangat berpengaruh terhadap uji aktivitas antioksidan. Semakin rendah nilai IC₅₀ menandakan bahwa kandungan fenolik total semakin tinggi. Semakin tinggi kandungan fenolik total dalam suatu bahan semakin tinggi pula aktivitasnya sebagai antioksidan¹³.

3.7 Hubungan kandungan fenolik total dengan aktivitas antioksidan

Berdasarkan studi literatur ditunjukkan bahwa hubungan nilai IC₅₀ dengan fenolik total berbanding terbalik. Hal ini juga berlaku untuk penelitian terhadap sampel buah ciplukan. Hubungan antara nilai kandungan fenolik total keempat fraksi sampel buah

ciplukan dengan nilai IC_{50} yang menunjukkan aktivitas antioksidan sampel dapat dilihat pada Grafik 4.1.



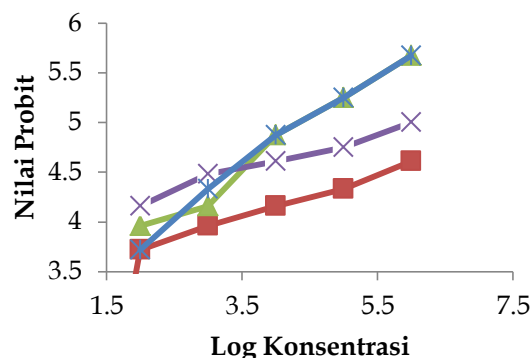
Grafik 1. Hubungan nilai kandungan fenolik total dengan nilai IC_{50}

Berdasarkan grafik diatas, dapat dikatakan bahwa semakin sedikit kandungan fenolik total suatu fraksi, maka nilai nilai IC_{50} akan semakin besar, sehingga radikal bebas yang dapat dihambat oleh senyawa antioksidan juga semakin kecil. Kandungan fenolik total terbanyak terdapat pada fraksi etil asetat dan butanol, sehingga nilai IC_{50} pada kedua fraksi tersebut semakin kecil. Pada grafik di atas juga dapat dilihat nilai R^2 dari persamaan regresi yaitu 0,918 yang menandakan bahwa terdapat korelasi antara aktivitas antioksidan dan kandungan fenolik total.

3.8 Uji toksisitas fraksi n-heksana, etil asetat, n-butanol dengan metode Brine Shrimp Lethality Test

Hasil pengamatan uji toksisitas terhadap fraksi n-heksana, etil asetat, n-butanol, dan metanol dapat dilihat pada Tabel 4.3. Persentase kematian larva udang pada berbagai variasi konsentrasi dikonversi menjadi nilai probit dengan menggunakan tabel nilai probit sesuai persentase kematian. Hasil yang diperoleh untuk masing-masing

fraksi yaitu pada konsentrasi 200 $\mu\text{g/mL}$ untuk fraksi n-heksana, etil asetat, dan metanol telah dapat menyebabkan kematian lebih dari separuh dari total udang *Artemia salina* Leach yang diuji. Sedangkan untuk fraksi n-butanol dapat menyebabkan kematian lebih dari separuh larva udang *Artemia salina* Leach pada konsentrasi 250 $\mu\text{g/mL}$. Untuk memperkuat hasil diatas, maka dilakukanlah perhitungan nilai probit terhadap masing-masing fraksi untuk mendapatkan nilai LC_{50} . Nilai LC_{50} dihitung berdasarkan nilai persamaan regresi antara log konsentrasi dengan nilai probit. Grafik hubungan log konsentrasi dengan nilai probit dapat dilihat pada Grafik 4.2.



Grafik 2. Hubungan log konsentrasi dengan nilai probit

Warna merah pada grafik merujuk pada fraksi metanol, warna biru menunjukkan fraksi n-butanol, warna hijau menunjukkan fraksi etil asetat, dan warna ungu menunjukkan fraksi n-heksana. Pada grafik dapat dilihat, terjadi peningkatan kematian berdasarkan kenaikan konsentrasi. Setelah didapat persamaan regresi masing-masing fraksi dapat dihitung nilai LC_{50} . Nilai LC_{50} dapat dilihat pada Tabel 4.5. Nilai LC_{50} menunjukkan bahwa semua fraksi memiliki aktivitas sitotoksik yang tinggi. Hal ini sesuai dengan nilai LC_{50} fraksi kecil dari 1000 $\mu\text{g/mL}$ yang berdasarkan teori menunjukkan

bahwa fraksi ini aktif sebagai sitotoksik. Fraksi paling aktif dari pengujian ini adalah fraksi n-butanol dengan nilai LC_{50} 158,04 $\mu\text{g/mL}$. Untuk fraksi lain menunjukkan sifat toksik yang cukup baik berdasarkan hasil

LC_{50} , dimana nilai LC_{50} nya masih dibawah 1000 $\mu\text{g/mL}$ ⁹.

Tabel 3. Hasil pengamatan uji toksisitas terhadap fraksi fraksi n-heksana, etil asetat, n-butanol, dan metanol

Fraksi	Konsentrasi ($\mu\text{g/mL}$)	Jumlah Larva yang Mati	Persen Kematian (%)	Nilai Probit	Log C	Nilai LC_{50}
n-heksana	50	2	10	3,72	1,6989	298,31
	100	3	15	3,96	2,0000	
	150	4	20	4,16	2,1760	
	200	5	25	4,33	2,3010	
	250	7	35	4,61	2,3979	
etil asetat	50	3	15	3,96	1,6989	159,42
	100	4	20	4,16	2,0000	
	150	9	45	4,75	2,1760	
	200	12	60	5,39	2,3010	
	250	15	75	5,67	2,3979	
n-butanol	50	4	20	4,16	1,6989	158,04
	100	6	30	4,48	2,0000	
	150	7	35	4,61	2,1760	
	200	8	40	4,75	2,3010	
	250	10	50	5,00	2,3979	
metanol	50	2	10	3,72	1,6989	659,57
	100	5	25	4,33	2,0000	
	150	9	45	4,87	2,1760	
	200	12	60	5,25	2,3010	
	250	15	75	5,67	2,3979	
Kontrol	0	0	0	0	0	

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa fraksi yang memiliki aktivitas antioksidan paling baik pada sampel buah ciplukan adalah fraksi etil asetat dengan nilai IC_{50} 75,95 mg/L. Semua

fraksi (n-butanol, n-heksana, etil asetat, dan metanol) dari buah ciplukan bersifat toksik terhadap larva udang *Artemia salina* Leach. Yang paling aktif dari fraksi tersebut ialah fraksi n-butanol dengan LC₅₀ 158,04 mg/L. Nilai kandungan fenolik total pada fraksi buah ciplukan memiliki hubungan dengan aktivitas antioksidan, semakin besar kandungan fenolik total maka aktivitas antioksidan akan semakin tinggi.

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih kepada dosen pembimbing, analis laboratorium Kimia Organik Bahan Alam dan analis laboratorium Instrumen

Referensi

1. Ersam, T., **2005**, Pemberdayaan Keanekaragaman Hayati Hutan Tropika: Fenolat Terprenilasi dari Artocarpus dan Garcinia (Nangka dan Manggis), *Prosiding Seminar Nasional UNESA*, 22-23.
2. Soepadmo, E. (ed.), **1998** Encyclopedia of Malaysia Plants, Kuala Lumpur.
3. Priyantoro, S. T. Y., Sudjari., and Karyono, S. S., **2004** Efek Ekstrak Daun Ciplukan (*Physalis minima*) Terhadap Relaksasi Otot Polos Terpisah Trakea Marmut (*Cavia porcellus*). *Jurnal Kedokteran Brawijaya*, 1(XX), 35-36.
4. Hadisaputra, F. F., **2008**, Uji Sitotoksik Ekstrak Etanol Kultur Akar Ciplukan (*Physalis angulata* L.) yang Ditumbuhkan pada Media Murashige-Skoog DENGAN Peningkatan Konsentrasi Sukrosa Terhadap Sel Myeloma. *Skripsi*, Fakultas Farmasi, Universitas Muhammadiyah Surakarta, 20-24.
5. Ser, N, A., **1988**, Flavonoids from *Physalis minima*. *Phytochemistry*, 27(11), 3708-3709.
6. Sathyadevi, M., and Subramanian, S, **2015**, Extraction, Isolation and Characterization of Bioactive Flavonoids from The Fruits of *Physalis peruviana* Linn. Extract. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 8(1), 152-157.
7. Itam, A., Majid, A. S. S. A., and Ismail., **2015**, Antioxidant and Antiangiogenic Properties, and Gas Chromatographic-Time of Flight Analysis of *Sonchus arvensis* Leaves Extracts, *J. Chem. Soc. Pak*, 37(06), 1250-1259.
8. Alfian, R., and Susanti, H., **2012**, Penetapan Kadar Fenolik Total Ekstrak Metanol Kelopak Bunga Rosella Merah (*Hibiscus sabdariffa* Linn) dengan Variasi Tempat Tumbuh Secara Spektrofotometri, *Jurnal Ilmiah Kefarmasian*, 2(1), 73-80.
9. Firdausi, I., Retnowati, R., and Sutrisno., **2015**, Fraksinasi Ekstrak Metanol Daun Mangga Kasturi (*Mangifera casturi* Kosterm) dengan Pelarut n-butanol, *Kimia Student Journal*, 1(1), 785-790.
10. Shekhar, T. C., and Anju, G., **2014**, Antioxidant activity by DPPH Radical Scavenging Method of *Agretum conyzoides* Linn. Leaves, *American Journal of Ethnomedicine*, 1(4), 244-249.
11. Abdille, M, H *et.al.*, **2005**, Antioxidant activity of the extract from *Dilenia indica* fruits, *Food Chemsitry*, 90, 891-896

PENGARUH RASIO TITANIUM DAN STRONSIUM TERHADAP KONTROL MORFOLOGI SrTiO_3 NANO KUBUS YANG DISINTESIS MELALUI METODE SOLVOTERMAL

Merida Saputri, Diana Vanda Wellia, Yulia Eka Putri*

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: ekaputriyulia@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Strontium titanate (SrTiO_3) is one of the promising thermoelectric material because that can be used as an alternative material producing electrical energy. Synthesis SrTiO_3 nanocube by solvothermal method at 200°C for 24 hours using Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the capping agent intended to modify the morphology of SrTiO_3 so as to increase its thermoelectric properties. The product of synthesis were characterized using X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared (FTIR) and LCR meter. XRD results showed that the SrTiO_3 had a perovskite structure with the highest intensity at 2θ is $32,56^\circ$ contained in variations of Sr : Ti = 1 : 1.5, STO : CA = 1 : 0.5 which had a higher crystallinity with the crystal size of 7,07 nm. Spectrum of FTIR showed the interaction between SrTiO_3 and CTAB in absorption $1457,30\text{ cm}^{-1}$ according to the N - O bond stretching indicated interaction O- of SrTiO_3 with N^+ of CTAB. TEM image showed CTAB successfully had a role as capping agent on the synthesis of SrTiO_3 , it obtained cubic-like particles of SrTiO_3 with average size of 20,3 nm. The result of electric conductivity is $7,48 \times 10^{-7}\text{ S/cm}$.

Keywords: Strontium titanate (SrTiO_3) nanocube, capping agent, CTAB, solvothermal.

I. Pendahuluan

Energi merupakan salah satu kebutuhan pokok yang sangat penting dalam kehidupan manusia sehingga setiap aktivitas manusia selalu berhubungan dengan energi. Kebutuhan energi akan semakin meningkat pesat seiring perkembangan zaman. Energi primer merupakan sumber energi utama yang juga dapat diolah menjadi energi sekunder yang bisa dimanfaatkan manusia dalam kehidupan. Penggunaan energi sekunder banyak menghasilkan panas buangan, hanya 34% energi yang dapat digunakan, sementara sisanya akan terbuang ke lingkungan. Oleh karena itu, dibutuhkan suatu pengembangan energi alternatif sebagai salah satu upaya penghematan energi dengan mengkonversi panas buangan menjadi energi listrik dengan memanfaatkan material termoelektrik.¹

Material termoelektrik terbuat dari bahan yang dapat mengkonversi energi panas menjadi energi listrik tanpa menghasilkan gas beracun maupun polutan lainnya. Termoelektrik ini dapat digunakan dengan

memanfaatkan panas buangan seperti energi cahaya matahari, limbah industri, kendaraan bermotor dan AC, sehingga energi panas yang terbuang atau tidak berguna dapat dikonversi menjadi energi listrik yang bermanfaat bagi kebutuhan manusia.² Teknologi termoelektrik lebih ramah lingkungan, tahan lama dan bisa digunakan dalam skala yang besar. Termoelektrik itu sendiri umumnya menggunakan bahan yang bersifat semikonduktor. Salah satu material semikonduktor yang bersifat termoelektrik adalah strontium titanat (SrTiO_3).³

Strontium titanat (SrTiO_3) adalah material semikonduktor yang mempunyai struktur perovskit dengan unit sel berbentuk kubik.⁴ Strontium titanat mempunyai band gap 3,2 eV dengan peningkatan yang bagus, karena mempunyai potensi yang besar untuk diaplikasikan, seperti mikroelektronik, solar sel, kapasitor lapis tipis, fotokatalis, dan peralatan termoelektrik.⁵⁻⁶ SrTiO_3 memiliki sifat termoelektrik yang unggul karena memiliki hantaran listrik (σ) dan koefisien Seebeck (S) yang tinggi, akan tetapi

dikarenakan hantaran panas (κ) yang juga tinggi mengakibatkan menurunnya nilai ZT sehingga kerja termoelektrik generator menjadi tidak maksimal. Salah satu cara yang efektif untuk menurunkan hantaran panas adalah memodifikasi morfologi SrTiO_3 membentuk nano kubus 3 dimensi (3D). Berdasarkan teori, SrTiO_3 nano kubus dapat menurunkan hantaran panas tanpa merubah hantaran listrik. Hal ini dikarenakan pada struktur perovskit SrTiO_3 elektronnya bergerak bebas disepanjang ruang 3D nano kubus. Daya hantar panas yang rendah dikarenakan adanya batas butiran (*grain boundaries*) yang akan menghamburkan hantaran panas oleh vibrasi kisi kristal, sehingga hantaran panas hanya terjadi didalam nano kubus.⁷

Dalam penelitian ini dilakukan sintesis SrTiO_3 nano kubus dengan metode solvothermal dan menggunakan *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB) sebagai penjaga bentuk (*capping agent*) partikel nano kubus. Pada penelitian digunakan metode solvothermal karena prosesnya lebih mudah dan sederhana.⁸ Penambahan CTAB akan bermanfaat bagi pertumbuhan SrTiO_3 nano kubus, karena partikel dalam ukuran nano memiliki energi permukaan yang aktif sehingga pertumbuhannya sulit dikontrol. Adanya penambahan CTAB dapat berperan untuk menjaga kestabilan energi permukaan partikel sehingga pertumbuhan kristal dapat dikontrol sesuai dengan bentuk yang diinginkan. Selain itu, CTAB juga bisa sebagai pendispersi sehingga distribusi ukuran partikel nano kubus yang dihasilkan menjadi kecil. Dalam mensintesis material ini juga dilihat pengaruh rasio titanium dan stronsium pada material awal karena hal ini akan mempengaruhi kemurnian produk yang dihasilkan.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan adalah etanol p.a, ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), *Titanium Tetra Isopropoxide* (TTIP) (Merck), Natrium Hidroksida (NaOH) (Merck), Stronsium Nitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) (Merck), *Cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB), dan akuabides. Alat yang

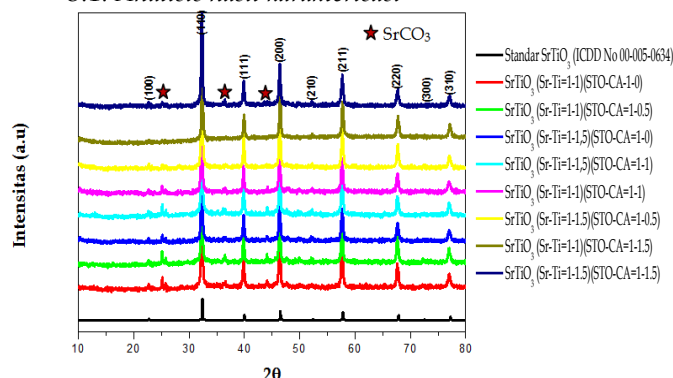
digunakan adalah beberapa peralatan gelas laboratorium, mortal dan pestel, oven, *magnetic stirrer*, *magnetic bar*, *Parrbomb*, pH meter, *centrifuge*, batang pengaduk, spatula, timbangan analitik, *micro pippette*, X-Ray Diffraction (Simadzu XRD 7000), TEM JEOL JEM 1400, FTIR, dan LCR meter.

2.2. Prosedur penelitian

Sintesis dilakukan dengan mempersiapkan larutan yang dibuat dengan melarutkan *Titanium Tetra Isopropoxide* (TTIP) 0,7402 mL dan 1,1103 mL masing-masing ke dalam 12,5 mL etanol p.a untuk variasi mol Sr : Ti = 1 : 1 dan 1 : 1,5 sambil distirer selama 10 menit (300 rpm). Setelah homogen, kedalam larutan dimasukan NaOH 1 M dan distirrer selama 10 menit (300 rpm) sampai pH mendekati 14, sehingga terbentuk suspensi berwarna putih. Kemudian kedalam suspensi tersebut ditambahkan 0,5291 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ yang ditempatkan dalam *ice bath* terlebih dahulu karena $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ mudah larut dalam air dingin, sambil tetap diaduk dengan magnetik stirrer sampai homogen ± 20 menit (300 rpm) sehingga dihasilkan larutan putih yang tidak begitu kental. Setelah homogen, kedalam larutan ditambahkan CTAB dengan perbandingan mol STO : CTAB = 1:0 ; 1:0,5 ; 1:1 ; 1:1,5 sambil tetap di aduk sampai homogen. Kemudian larutan dimasukan kedalam teflon bejana dan ditempatkan dalam *parrbomb*. Proses solvothermal dilakukan pada suhu 200°C selama 24 jam. Setelah proses solvothermal selesai, larutan didinginkan dan dipindahkan kedalam tabung reaksi, kemudian di sentrifus dengan kecepatan 3000 rpm, lalu filtratnya didekantasi dan endapan dicuci dengan akuabides. Endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 5 jam. Produk yang dihasilkan dikarakterisasi dengan XRD, TEM, FTIR dan LCR meter.

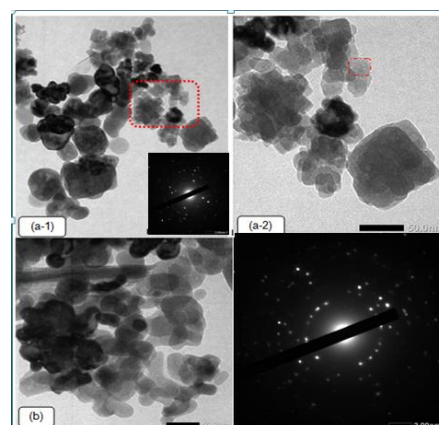
III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Analisis hasil karakterisasi



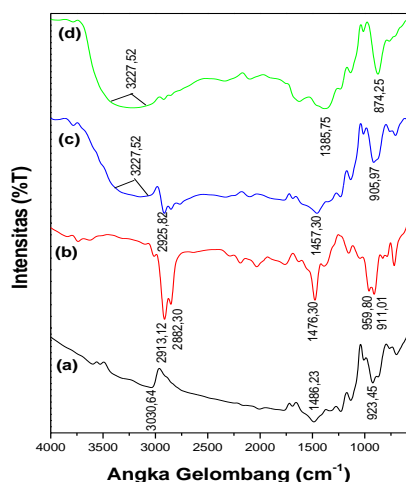
Gambar 1. Pola XRD SrTiO_3 yang disintesis pada T 200°C selama 24 jam

stronsium titanat (SrTiO_3) yang disintesis pada suhu 200°C selama 24 jam. Pada grafik diatas terlihat bahwa SrTiO_3 yang terbentuk berupa kristal dengan puncak yang sesuai dengan *database* standar dari SrTiO_3 pada 2θ : 22.72° (100), 32.56° (110), 39.90° (111), 46.41° (200), 52.27° (210), 57.71° (211), 67.80° (220), 72.54° (300) dan 77.18° (310) dengan struktur perovskit. Puncak yang lebih tajam dengan intensitas paling tinggi dan tingkat pengotor yang rendah terlihat pada puncak SrTiO_3 dengan variasi Sr : Ti 1 : 1,5, STO : CA 1 : 0,5 yang menunjukkan kristalinitas yang lebih tinggi dengan ukuran kristalnya sebesar 7,07 nm. Pada grafik juga terlihat bahwa SrTiO_3 yang terbentuk pada variasi Sr : Ti 1 : 1,5 umumnya mempunyai kristalinitas yang tinggi. Hal ini disebabkan karena perbandingan mol Sr : Ti > 1 menyebabkan reaksi ion Ti dengan ion Sr lebih cenderung membentuk SrTiO_3 , sedangkan untuk perbandingan mol Sr : Ti = 1 menyebabkan ion Ti dan ion Sr sukar membentuk SrTiO_3 , karena jumlah ion Ti yang kurang mencukupi untuk membentuk SrTiO_3 sehingga ion Sr yang bersisa akan cenderung bereaksi dengan gas CO_2 yang terdapat didalam *autoclave* membentuk senyawa SrCO_3 yang ikut terdeteksi pada puncak XRD yaitu pada 2θ : 25,17°, 36,72° dan 44,75°.⁹



Gambar 2. TEM (a) SrTiO_3 dengan CTAB dan (b) SrTiO_3 tanpa CTAB

Hasil TEM menunjukkan SrTiO_3 yang dihasilkan dengan penambahan CTAB (gambar a) berbentuk seperti kubus (*cubelike*). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan CTAB sebagai *capping agent* dapat mempertahankan bentuk partikel menjadi bentuk kubus, meskipun pembentukannya masih belum sempurna, karena CTAB masih belum sempurna meng-*capping* senyawa SrTiO_3 secara menyeluruh, sehingga menyebabkan bentuk partikel SrTiO_3 yang dihasilkan tidak membentuk kubus dengan sisi yang sempurna, sedangkan hasil TEM SrTiO_3 tanpa CTAB (gambar b) menunjukkan bahwa partikel SrTiO_3 yang dihasilkan tidak berbentuk kubus. Hal ini disebabkan karena tidak ada senyawa yang meng-*capping* pembentukan SrTiO_3 sehingga pertumbuhan partikelnya menjadi semakin meningkat selama proses pemanasan membentuk bulatan yang memanjang. Hasil SAED dapat diamati pola yang jelas (*clear pattern*) yang menandakan bahwa SrTiO_3 yang terbentuk merupakan senyawa polikristal. Ukuran partikel rata-rata SrTiO_3 dengan adanya *capping agent* (CTAB) adalah 20,3 nm, ukuran tersebut mengindikasikan bahwa partikel SrTiO_3 yang dihasilkan tergolong skala nano karena ukurannya kurang dari 100 nm.



Gambar 3. Grafik FTIR (a) SrTiO_3 tanpa CTAB (b) CTAB (c) SrTiO_3 dengan CTAB sebelum dan (d)

Gambar 3a menunjukkan hasil FTIR dari SrTiO_3 tanpa CTAB yang menunjukkan adanya OH *stretching* pada serapan $3030,64 \text{ cm}^{-1}$, pada $1486,23 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan dari nitrat pada $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ dan serapan pada daerah sidik jari menunjukkan interaksi antara Ti dan O.

Vibrasi molekul CTAB ditunjukkan pada gambar 3b. Adanya serapan pada $2913,12 \text{ cm}^{-1}$ dan $2882,30 \text{ cm}^{-1}$ yang kuat menandakan adanya CH_2 asimetri dan CH_3 simetri *stretching*. Selain itu, pada daerah sidik jari terdapat CH_2 *scissoring* pada serapan $1476,30 \text{ cm}^{-1}$ dan CN *stretching* dari molekul CTAB pada $959,80 \text{ cm}^{-1}$ dan $911,01 \text{ cm}^{-1}$.

Interaksi SrTiO_3 dengan CTAB dapat dilihat dari gambar 3c pada serapan $1457,30 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan N-O *stretching* yang menandakan adanya interaksi O^- dari SrTiO_3 dengan N^+ dari CTAB. Selain itu, juga terdeteksi adanya gugus OH *stretching* pada serapan $3246,65 \text{ cm}^{-1}$. Pengukuran untuk SrTiO_3 dengan CTAB setelah pencucian dengan akuabides juga dilakukan. Hal ini bertujuan untuk mengamati apakah setelah proses pencucian tersebut molekul CTAB nya dapat dihilangkan. Pada gambar 3d dapat dilihat bahwa pada sampel masih terdapat molekul CTAB. Hal ini dapat diketahui adanya CH_2

asimetri dan CH_3 simetri *stretching* dari molekul CTAB pada serapan $2925,82 \text{ cm}^{-1}$ dan gugus CN pada $1000 \text{ cm}^{-1} - 975 \text{ cm}^{-1}$. Molekul CTAB ini juga dapat diamati pada gambar 2a yakni hasil TEM yang menunjukkan adanya gumpalan (aglomerasi) dari CTAB yang belum larut sehingga menutupi beberapa bagian partikel SrTiO_3 .

Tabel 1. Pengukuran Konduktivitas Listrik

Waktu (s)	Resistansi (Ω)	
	SrTiO_3 dengan CTAB	SrTiO_3 tanpa CTAB
1	201630	292510
2	200300	280690
3	215500	247530
Jumlah	617430	820730
Rata-rata	205810	273580
Konduktivitas listrik (S/cm)	$7,48 \times 10^{-7}$	$6,54 \times 10^{-7}$

Hasil konduktivitas listrik yang diperoleh mengindikasikan bahwa sampel SrTiO_3 merupakan material semikonduktor.¹⁰ hasil pengukuran juga menunjukkan bahwa sampel SrTiO_3 dengan penambahan CTAB mempunyai konduktivitas listrik lebih tinggi daripada SrTiO_3 tanpa CTAB.

IV. Kesimpulan

Sintesis SrTiO_3 nanokubus telah disintesis melalui metode solvothermal. Rasio titanium dan stronsium pada material awal berpengaruh terhadap kemurnian SrTiO_3 nano kubus yang dihasilkan dengan kristalinitas tertinggi terdapat pada variasi mol Sr : Ti 1 : 1,5 dan STO : CA 1 : 0,5. Adanya interaksi antara SrTiO_3 dan CTAB teridentifikasi dengan FTIR pada serapan angka gelombang $1457,30 \text{ cm}^{-1}$. Hasil TEM menunjukkan bentuk partikel SrTiO_3 yang dihasilkan dengan penambahan *capping agent* seperti kubus (*cubelike*) dengan ukuran partikel rata-rata 20,3 nm. Konduktivitas listrik yang dihasilkan senyawa SrTiO_3 nanokubus sebesar $7,48 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ yang menunjukkan produk bersifat semikonduktor.

V. Ucapan Terima Kasih

Tulisan ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan dan dukungan dari banyak pihak,

terutama dosen pembimbing Dr. Eng. Yulia Eka Putri dan Dr. Diana Vanda Wellia serta semua staf laboratorium yang membantu penulis dalam menyelesaikan penelitian ini.

Referensi

1. Nandy P, Artono R, M. Adhitia, Potensi Pembangkit Daya Termoelektrik Untuk Kendaraan Hibrid, *Makara Teknologi*, 2009, 2(13):53-58.
2. Jung, Wang, High Thermoelectric Performance of Niobium-Doped Strontium Titanate Bulk Material Affected by All-Scale Grain Boundary and Inclusions, *Scripta Materialia*, 2014.
3. Plaff, Gerhard, Sol-Gel Synthesis of Strontium Titanate Powder of Various Compositions, *Journal Mater Chemistry*, 1993, 3 (7), 721-724.
4. Ning, Wang, dkk, Solvothermal Synthesis of Strontium Titanate Nano Crystalline from Metatitanic Acid and Photocatalytic Activities. *Powder Technology*. 2011, 207, 407- 473.
5. Stanulis, A, dkk, Low Temperature Synthesis and Characterization of Strontium Titanate Ceramics, *Material Chemistry and Physics*, 2011, 130, 1246-1250.
6. Yue Lin, Colin, Norman, dkk, Thermoelectric Power Generation From Lanthanum Strontium Titanate Oxide at Room Temperature the Additions Graphane, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015.
7. Qiang Xu and Tetsuhiko Kobayashi, Advanced Materials for Clean Energy, *CRC Press*, 2015, 94.
8. Benny Rio Fernandez: Sintesis Nano Partikel. *Makalah*. Program Pasca Sarjana Studi Kimia. Universitas Andalas. Padang, 13, 2011.
9. A. Marques, dkk, A Novel Synthesis of $\text{SrCO}_3\text{-SrTiO}_3$ Nano Composites with High Photocatalytic Activity, *J Nanopart Res*, 2014, 16 : 2804.
10. Irzama, dkk, Studi Konduktivitas Listrik Film Tipis $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ yang Didadah Ferium Oksida (BFST) menggunakan Metode *Chemical Solution Deposition*, *ISSN : 1410 - 9662*, 2010, 13(1).

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

Thalabul Ilmi*, Syukri, Admi

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: thalabullilmi@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Mesoporous silica synthesized and modified by aniline have been successfully. Characterization XRD indicates mesoporous silica semicrystal structure doesn't change for modification. Analyse FTIR and AAS indicate modification and grafting Co(II) ion has been successfully. Result of measurement AAS is modification mesoporous silica Co-loading relative lower than amorphous silica and mesoporous silica. This same measurement also indicates modification mesoporous silica Co-leaching better than both support others.

Keywords : mesoporous silica, silica, modification silica, aniline, Co-loading, Co-leaching

I. Pendahuluan

Perkembangan riset di bidang material berpori telah berkembang sedemikian pesat karena memiliki keunggulan dalam berbagai aplikasi yaitu sebagai katalis, adsorben, dan lain sebagainya. Pemilihan bahan dasar material berpori merupakan hal yang penting karena berperan sebagai *building block*. Salah satu bahan dasar yang diunggulkan adalah silika karena mempunyai sifat yang stabil secara termal, tidak berbahaya, dan murah.

Silika merupakan salah satu bahan kimia berbentuk padatan yang banyak dimanfaatkan sebagai adsorben, *support* katalis, media filter, dan komponen katalisator. Silika merupakan bahan baku utama pada *glass industry*, keramik, industri refraktori dan bahan baku yang penting untuk produksi larutan silikat, silikon dan *alloy*. Rekayasa ukuran pori silika diharapkan akan memberikan keseragaman ukuran pori sehingga dapat meningkatkan aktivitas dan selektivitas katalis yang *disupport*, salah satu contohnya yaitu silika mesopori.

Penelitian terkait silika mesopori telah banyak dilakukan saat ini. Salah satunya, yaitu sintesis dan karakterisasi silika mesopori secara hidrotermal ; komparasi antara kalsinasi dengan ekstraksi pada penghilangan *molecular templating agent*. Silika yang disintesis memiliki diameter pori 3,425 nm dan 3, 421 nm dan luas

permukaan spesifik 773,281 m²/g dan 570,0322 m²/g [1].

Salah satu pemanfaatan silika mesopori adalah sebagai *support* katalis. *Support* katalis memiliki sifat-sifat khas antara lain ; *support* tidak larut dalam katalis yang digunakan, luas permukaan yang besar, stabil secara termal, dan tidak mudah bereaksi (inert). Proses melekatkannya katalis pada *support* dinamakan *grafting*. *Grafting* dilakukan bertujuan untuk mengheterogenkan katalis. Katalis heterogen ini memiliki keunggulan diantaranya ; mudah digunakan dalam berbagai media, mudah dalam pemisahan, penggunaan ulang dan dapat mengurangi dampak lingkungan [2].

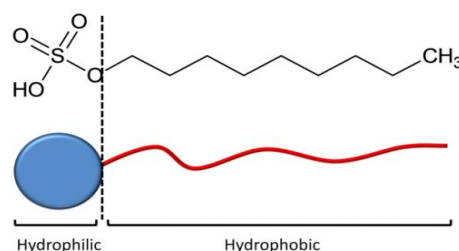
Proses *grafting* dikatakan berhasil jika katalis dapat melekat pada *support*. Banyaknya katalis yang melekat pada *support* dinamakan *metal loading* dan sebaliknya dinamakan *metal leaching*. Modifikasi pada *support* perlu dilakukan untuk didapatkan *metal loading* yang besar dan *metal leaching* yang kecil setelah *digrafting*. Jervita sari, dkk (2015) telah berhasil melakukan modifikasi silika mesopori menggunakan anilin (C₆H₅NH₂) dan boron triflorida (BF₃). Silika mesopori modifikasi ini telah banyak digunakan sebagai *support* katalis dan diperoleh *metal loading* yang cukup besar [3]. Yesenia, dkk (2014) memperoleh *metal loading* dan *leaching* ion logam Ni²⁺ sebesar 5,35 % dan

1,5 % . Semakin besar nilai % *metal loading* akan semakin banyak ion logam Ni^{2+} yang berinteraksi dengan *support* sehingga baik digunakan sebagai katalis. Semakin kecil nilai % *metal leaching*, maka katalis semakin stabil atau sebaliknya [4]. Oleh karena itu, dalam penelitian ini dikaji proses modifikasi silika mesopori menggunakan anilin dan mempelajari pengaruhnya terhadap nilai *metal loading* dan *metal leaching* terhadap ion Co^{2+} .

Katalis adalah suatu zat yang dapat meningkatkan atau menurunkan laju reaksi kimia, ikut bereaksi dan muncul kembali setelah reaksi selesai. Secara kimiawi, katalis tidak berubah dalam reaksi kimia, akan tetapi dapat mengalami perubahan fisik dengan komposisi yang tetap seperti sedia kala pada akhir reaksi katalis tidak bergabung dengan senyawa hasil reaksi. Katalis menurunkan energi aktivasi reaksi dan meningkatkan laju reaksi, melalui peningkatan konstanta laju. Oleh karena itu, katalis sangat penting dalam industri kimia, penanganan gas buang dan reaksi kimia lain.

Surfaktan (zat aktif permukaan) adalah molekul amfifilik, yaitu molekul yang terdiri dari hidrofilik (suka air), dan hidrofobik (tidak suka air). lihat Gambar 1. Pada konsentrasi rendah surfaktan lebih suka tersusun pada permukaan. Ketika permukaan dipenuhi oleh surfaktan maka molekul-molekul ini akan bergabung membentuk misel. Setelah mencapai konsentrasi tertentu, tegangan permukaan akan konstan walaupun konsentrasi surfaktan ditingkatkan. Bila surfaktan ditambahkan melebihi konsentrasi ini maka surfaktan mengagregasi membentuk misel. Konsentrasi terbentuknya misel ini disebut *Critical Micelle Concentration* (CMC). Tegangan permukaan akan menurun hingga CMC tercapai. Setelah CMC tercapai, tegangan permukaan akan konstan yang menunjukkan bahwa antar muka menjadi jenuh dan terbentuk misel yang berada dalam keseimbangan dinamis dengan monomernya. CMC dan bentuk misel ditentukan oleh sifat surfaktan dan

kondisi dalam larutan seperti suhu atau penambahan garam [9]



Gambar 1. Skema surfaktan

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan adalah natrium silikat (Na_2SiO_3) (Merck), kobal(II) nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), asam asetat glasial (CH_3COOH) (Merck), cetiltrimetilammonium bromida ($(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$ /CTABr), metanol (CH_3OH) (Merck), asam klorida (HCl) (Merck), natrium hidroksida (NaOH) (Merck), anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) (Merck), Toluena ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) (Merck), kertas saring (Whatmann no.1) dan akuades (H_2O).

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, *autoclave*, pH meter, bola hisap, pipet tetes, masker dan sarung tangan.

Instrumen penting yang digunakan untuk karakterisasi adalah *X-Ray Diffraction* (Philips X-pert powder diffractometer), *Fourier Transform Infra-Red* (FT-IR Perkin Elmer) dan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS Shimadzu AA 6300).

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Pembuatan cetakan CTABr

Bahan-bahan disiapkan dengan perbandingan mol Na_2SiO_3 : CTABr : H_2O = 1 : 0,53 : 120 [17]. Gelas piala diisi dengan 133 mL akuades, ditambahkan perlahan-lahan sebanyak 11,86 g CTABr dengan pengadukan yang lambat. CTABr dilarutkan sampai didapatkan dispersi koloid tak berwarna.

2.2.2 Sintesis silika mesopori

Kedalam larutan cetakan ditambahkan 5,80 mL larutan natrium silikat (Na_2SiO_3) dengan rasio mol $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{CTABr} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,53 : 120$. Larutan natrium silikat ditambahkan secara perlahan-lahan sampai terbentuk dispersi koloid berwarna putih, pH larutan dicek menggunakan pH meter. pH larutan dispersi tersebut ditepatkan menjadi 11 dengan penambahan asam asetat glasial (CH_3COOH)[18]. Campuran didiamkan selama 12 jam pada temperatur kamar. Campuran ini dimasukkan ke dalam *autoclave* dan dipanaskan pada temperatur 110°C selama 72 jam di dalam oven. Setelah dikeluarkan dari oven, campuran didinginkan kemudian disaring dengan kertas Whatmann no 1 untuk mendapatkan padatan. Padatan dikeringkan pada temperatur kamar selama 12 jam. Proses selanjutnya memanaskan kembali padatan tersebut selama 12 jam pada 105°C . Produk final yang diperoleh disebut silika mesopori as-sintesis (SM_{as})

2.2.3 Penghilangan molekul surfaktan dengan metode ekstraksi

Padatan SM_{as} direfluks dengan campuran pelarut metanol : HCl dengan perbandingan volume metanol : HCl adalah 9 : 1 pada temperatur 70°C selama 2 jam. Setelah itu, disaring dan dicuci terlebih dahulu dengan metanol kemudian dilanjutkan dengan air, dikeringkan pada temperatur kamar dan selanjutnya dipanaskan pada temperature 100°C selama 12 jam untuk menghilangkan air. Padatan yang diperoleh adalah silika mesopori (SM)

2.2.4 Modifikasi silika mesopori

Padatan SM sebanyak 4 g dipanaskan sambil diaduk selama 3 jam pada temperatur 200°C untuk proses aktivasi dan padatan tersebut disebut SM_a . Padatan SM_a ini dilarutkan dengan anilin dalam pelarut toluena dengan rasio mol $\text{Si-OH} : \text{N} = 1:1,2$. Setelah itu distirrer selama 24 jam dengan kecepatan 300 rpm. Suspensi tersebut disaring dan dicuci dengan toluena kemudian dikeringkan dalam desikator untuk mendapatkan silika mesopori modifikasi (SM_{mN}).

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

Silika amorf (S_a) sebanyak 0,1 g disuspensikan pada 10 mL Co^{+2} 0,002 M dan distirrer selama 24 jam pada temperatur kamar. Suspensi tersebut disentrifuge untuk mendapatkan padatan silika-Co ($\text{S}_a\text{-Co}$). Prosedur yang sama juga dilakukan pada *support* SM dan SM_{mN} sehingga diperoleh produk katalis SM-Co dan $\text{SM}_{\text{mN}}\text{-Co}$. Filtrat yang mengandung Co^{+2} diukur dengan AAS untuk menentukan *metal loading*.

2.2.5 Uji *leaching*

Untuk menguji kestabilan ketiga amobilat diatas ($\text{S}_a\text{-Co}$, SM-Co, $\text{SM}_{\text{mN}}\text{-Co}$), maka 0,01 g dimasukkan ke dalam 10 mL akuades dan distirrer selama 24 jam. Suspensi dipisahkan sehingga didapatkan filtrat dan endapan. Filtrat yang mengandung Co^{+2} diukur dengan AAS untuk menentukan *metal leaching*.

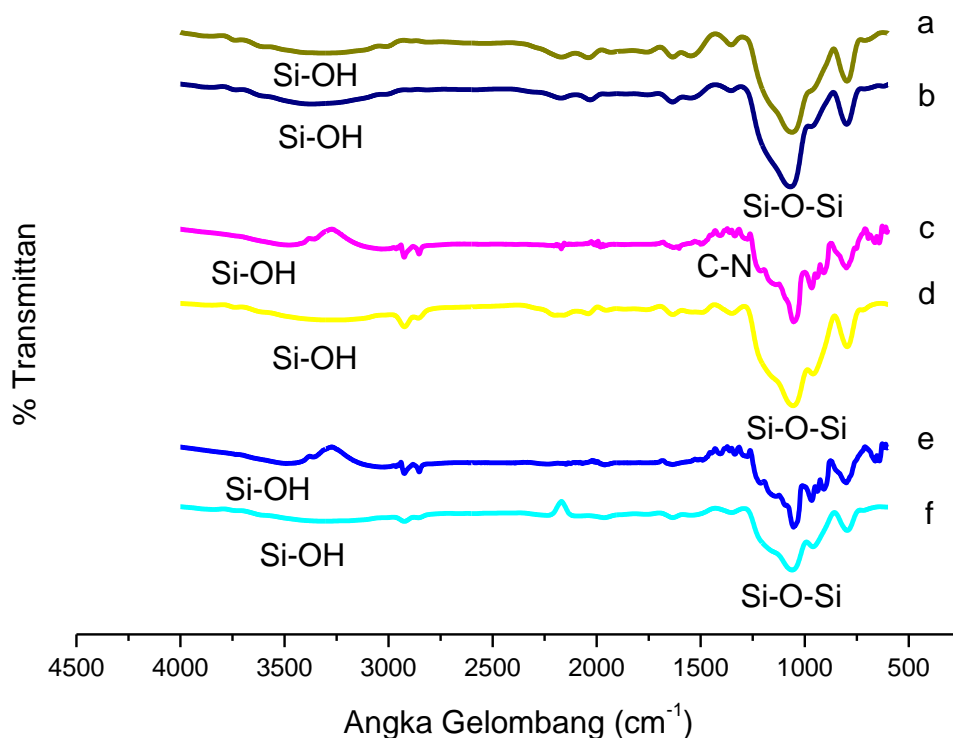
III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Analisis hasil karakterisasi atau hasil pengukuran

3.1.1 FTIR

Analisis FTIR dilakukan terhadap sampel bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi dan pita serapan. Analisis ini juga bertujuan

cm^{-1} merupakan pita serapan *bending* Si-OH dan daerah 799 cm^{-1} merupakan daerah *stretching* Si-O-Si simetris. Keberhasilan proses modifikasi dapat dianalisis dengan munculnya pita serapan pada 1499 cm^{-1} adanya *stretching* C-N aromatis dari molekul anilin menunjukkan bahwa anilin ikut



Gambar 2. Hasil FTIR dari (a) S_a , (b) $S_a\text{-Co}$, (c) SM_mN , (d) $SM_mN\text{-Co}$, (e) SM , (f) $SM\text{-Co}$

untuk melihat keberhasilan produk yang dihasilkan. Analisis ini dilakukan dengan cara membandingkan pita serapan produk dengan yang dijadikan standar.

Gambar 2.a merupakan spektra dari silika amorf (S_a), dimana muncul serapan pada angka gelombang 3315 cm^{-1} yang merupakan pita serapan *stretching* Si-OH. Pita serapan pada angka gelombang 1061 cm^{-1} dan 796 cm^{-1} merupakan *stretching* Si-O-Si asimetris dan Si-O-Si simetris [19 dan 20]

Gambar 2.c merupakan spektra dari silika modifikasi (SM_mN), dimana muncul serapan pada angka gelombang 3474 cm^{-1} yang merupakan pita serapan spesifik dari *stretching* Si-OH, daerah 1053 cm^{-1} merupakan daerah pita serapan untuk siloksan (Si-O-Si) asimetris. Pada daerah 965

berpartisipasi sebagai basa bronsted yang berfungsi mengaktifkan spesies silanol pada permukaan silika modifikasi. Data serapan anilin juga diperkuat dengan munculnya

Gambar 2. Hasil FTIR dari (a) S_a , (b) $S_a\text{-Co}$, (c) SM_mN , (d) $SM_mN\text{-Co}$, (e) SM , (f) $SM\text{-Co}$ pita serapan pada angka gelombang 694 cm^{-1} , yang menunjukkan adanya vibrasi NH_2 *wagging* dari molekul induk. Pita serapan ini mengindikasikan terjadinya interaksi kimia yang lemah antara anilin dengan gugus silanol.

Gambar 2.e merupakan spektrum dari silika mesopori, dimana muncul serapan pada angka gelombang 3495 cm^{-1} yang merupakan pita serapan *stretching* Si-OH. Pita serapan pada angka gelombang 1054 cm^{-1} merupakan daerah pita serapan untuk

siloksan (Si-O-Si) asimetris. Pada daerah 965 cm^{-1} merupakan pita serapan *bending* Si-OH dan daerah 800 cm^{-1} merupakan daerah *stretching* Si-O-Si simetris.

Secara umum, pita serapan spesifik dari silika muncul pada ketiga *support* dari hasil FTIR. Dari hasil FTIR juga menunjukkan bahwa masih adanya keberadaan surfaktan pada SM dan SM_mN. Ini dibuktikan dengan masih banyaknya pita serapan gugus-gugus surfaktan seperti C-H. Penghilangan cetakan surfaktan secara total (100%) sampai saat ini sangat sulit dicapai, namun metode ini mampu menghasilkan silika mesopori dengan dinding pori yang lebih tebal dan cukup stabil.

Proses *grafting* ion Co(II) yang dilakukan pada S_a, SM dan SM_mN perlu dilakukan analisisnya dengan FTIR melalui perbandingan spektra yang diperoleh dengan spektra sebelum dilakukan *grafting*. Hal ini bertujuan untuk mengindikasikan apakah proses *grafting* yang dilakukan sudah terjadi.

Gambar 2. a dan b merupakan spektrum silika amorf sebelum dan sesudah *digrafting*, dimana tidak terjadi perubahan yang berarti. S_a-Co terjadi pergeseran pita serapan ke angka gelombang lebih besar daripada silika amorf pada angka gelombang 3367 cm^{-1} , dimana mengindikasikan gugus Si-OH. Hal ini menandakan vibrasi yang terjadi relatif lebih sulit dan membutuhkan energi lebih besar dibandingkan sebelum *digrafting*.

Gambar 2. c dan d merupakan spektrum silika mesopori modifikasi sebelum dan sesudah *digrafting*, dimana terjadinya penurunan intensitas dan pergeseran pita serapan ke angka gelombang lebih kecil dari 3474 cm^{-1} sebelum *digrafting* menjadi 3244 cm^{-1} sesudah *digrafting*. Hal ini menunjukkan adanya gugus Si-OH yang berikatan dengan logam Co(II) dan vibrasi yang terjadi relatif lebih mudah dan tidak membutuhkan energi yang besar dibandingkan sebelum *digrafting*.

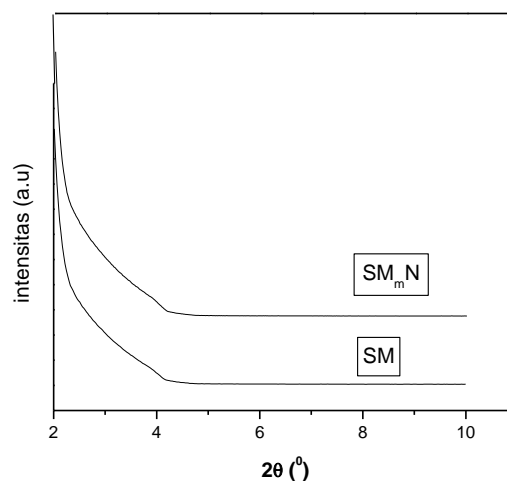
Gambar 2. e dan f merupakan spektrum dari silika mesopori sebelum dan sesudah

digrafting, dimana terjadinya penurunan intensitas dan pergeseran pita serapan ke angka gelombang lebih kecil dari 3495 cm^{-1} sebelum *digrafting* menjadi 3297 cm^{-1} sesudah *digrafting*. Hal ini menunjukkan adanya gugus Si-OH yang berikatan dengan logam Co(II) dan vibrasi yang terjadi relatif lebih mudah dan tidak membutuhkan energi yang besar dibandingkan sebelum *digrafting*.

3.1.2 XRD

Karakterisasi XRD dilakukan untuk mengetahui kristalinitas dan kestabilan produk. Banyak literatur yang sudah melaporkan pola difraksi XRD untuk silika mesopori. Hal ini berguna sebagai patokan untuk melihat kesesuaian pola difraktogram dengan material yang diukur. Untuk material mesopori biasanya dengan cara mencocokkan pola difraktogram pengukuran dengan pola standar yang dihasilkan dari penelitian terdahulu [21-24]. Puncak untuk material mesopori akan muncul pada nilai 2θ yang rendah yaitu $1^\circ - 6^\circ$.

Kenaikan puncak pada difraktogram dari silika mesopori (SM) yang disintesis terjadi pada nilai $2\theta < 4^\circ$. Penelitian sebelumnya melaporkan ini merupakan pola XRD silika mesopori. Kenaikan puncak yang terjadi terlihat tidak terlalu tajam dan melebar, yang membuktikan bahwa silika mesopori memiliki struktur semikristalin. Difraktogram ini dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 3. Difraktogram SM dan SM_mN

Gambar 3. juga menunjukkan perbandingan difraktogram SM dan SM_mN. Kedua difraktogram tampak mirip dan tidak ada perubahan pada difraktogram SM_mN. Hal ini menunjukkan bahwa silika mesopori yang dimodifikasi dengan anilin stabil dan tidak terjadi perubahan pada struktur semikristalannya.

3.1.3 AAS

Uji *metal loading* dan *leaching* dilakukan dengan menggunakan alat instrumen pengukuran yaitu AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*). Analisis yang dilakukan yaitu mengukur jumlah logam yang terikat pada material. Uji *metal loading* dilakukan dengan melakukan pengukuran AAS terhadap filtrat dari proses grafting yang telah dilakukan untuk beberapa sampel yaitu silika mesopori (SM), silika modifikasi (SM_mN) dan silika amorf (S_a).

Tabel 1. Nilai *metal loading* dan *leaching* logam Co(II)

Amobilat	Metal loading ¹ (%)	Metal leaching ² (%)	Efisiensi (η)
S _a -Co	47,62	0,09	0,19
SM-Co	41,67	0,04	0,10
SM _m N-Co	38,46	0,02	0,05

$$^1 \text{Metal loading} = \frac{\text{jumlah logam dalam amobilat}}{\text{jumlah logam mula-mula}} \times 100 \%$$

$$^2 \text{Metal leaching} = \frac{\text{jumlah logam dalam larutan}}{\text{jumlah katalis yang dileaching}} \times 100 \%$$

Berdasarkan hasil pengukuran AAS untuk uji *metal loading*, didapatkan persentase *metal loading* SM_mN, SM dan S_a berturut-turut yaitu 38,46 %, 41,67 % dan 47,62 %. S_a memiliki *metal loading* paling tinggi dibandingkan yang lain. SM lebih besar dibandingkan SM_mN. Proses *grafting* dapat dipengaruhi oleh struktur dan bentuk material. Silika mesopori dan modifikasi berdasarkan hasil FTIR masih memiliki banyak pengotor dan penghilangan surfaktan yang dilakukan kurang maksimal. Ini menjadi salah satu penyebab *metal loading* silika yang disintesis kurang baik dibandingkan dengan silika amorf.

Hasil yang didapatkan dari pengukuran AAS untuk uji *leaching* sampel silika mesopori, silika modifikasi dan silika amorf berturut-turut yaitu 0,04 %, 0,02 % dan 0,09 %. Data yang diperoleh menunjukkan silika modifikasi memiliki persentase *leaching* yang paling kecil dibandingkan lainnya. Hal ini menunjukkan ikatan logam Co(II) pada silika modifikasi cukup kuat dan stabil sehingga nilai *leaching* yang didapatkan paling kecil. Berdasarkan hal itu, modifikasi silika mesopori dengan anilin memiliki pengaruh yang bagus terhadap nilai *metal leaching*nya.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan modifikasi silika mesopori dengan anilin dapat terjadi. Ini dibuktikan dari spektra FTIR yang menunjukkan adanya gugus C-N dan NH₂ pada silika. Selain itu, proses modifikasi tidak merubah struktur semikristalin dari silika mesopori, yang dibuktikan dengan analisis terhadap spektra XRD nya. Meskipun *Co-loading* dari silika mesopori modifikasi ini (38%) lebih rendah dibanding silika amorf dan silika mesopori (48 dan 42%) , namun lebih baik dari sisi nilai *Co-leaching* (0,02 berbanding 0,09 dan 0,04%).

V. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada analis laboratorium kimia yang membantu penulis dalam menyelesaikan penelitian ini.

Referensi :

1. Wahyuni, S., Syukri, dan Admi, 2015, Sintesis dan Karakterisasi Silika Mesopori Secara Hidrotermal ; Komparasi antara Kalsinasi dengan Ekstraksi pada Penghilangan Surfaktan, *Jurnal Kimia Unand*, Padang.
2. Beck, JS., Vartuli JC., Kennedy GJ., Kresge CT., Roth WJ., Schramm SE., 1994, Optimal parameters for the synthesis of mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. *Chem Mater*, Vol. 6;1816-21.
3. Sari, Jervita., Syukri, dan Emdeniz, 2015, Sintesis dan Karakterisasi Support Katalis ; Penggunaan Anilin dan Boron Triflorida untuk

- Memodifikasi Silika Mesopori. *Jurnal Kimia Unand*, Padang.
4. Admi, Syukri, dan Yesenia Shashi Anasta, **2014**, Sintesis dan Karakterisasi Nikel(II) Klorida yang diamobilisasi pada silika modifikasi, *Jurnal Kimia Unand*.
 5. Sulastri, S., Susila K., **2010**, Berbagai Macam Senyawa Silika: Sintesis, Karakterisasi dan Pemanfaatan, *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA*, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta.
 6. Syukri, Syukri. Fischer C.E., Hmaideen, A.A. Yang Li, Ying Zheng, and Fritz E, Kuhn, **2007**, Modified MCM-41 supported acetonitrile ligated copper (II) and its catalytic activity in cyclopropanation of olefins. *Microporous and Mesoporous Material*, 113, 171-177.
 7. Munawan A, Syukri, Emdeniz, **2014**, Sintesis dan Karakterisasi Grafting Mangan Klorida pada Silika Modifikasi. *Jurnal Kimia Unand*.
 8. Brito RMM, Vaz WLC, **1986**, Determination of the critical micelle concentration of surfactants using the fluorescent probe N-phenyl-naphthylamine, *Anal Biochem*, 152 250-255.
 9. Guo L., Yong F., Hiroyuki A., Norio T., **2012**, Hierarchically structured periodic mesoporous silika by vapor phase synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 162. 122-130.
 10. Pal, Nabanita, and Bhaumik Asim, **2013**, Soft templating strategies for synthesis of mesoporous material: Inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids, *Advances in Colloid and Interface Science*, 180-190, 21-41.
 11. Vartuli J.C., Kresge C.T., Leonowicz ME., Chu A.S., McCullen S.B.; Johnson I.D. and Sheppard E.W., **1994**, Synthesis of mesoporous materials : Liquid-crystal templating versus intercalation of layered silicates, *Chem. Mater*, 6:2070-2077.
 12. Zeid A.A., and Apblett A.W., **2010**, Synthesis and characterization of a hexagonal mesoporous silika with enhanced thermal and hydrothermal stabilities, *Applied Surface Science*, 256, 3573-3580.
 13. Wan Y, Zhao D., **2007**, On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates, *Chem Rev*. 107:2821-60.
 14. Faustino CMS, Calado ART, Garcia-Rio L., **2011**, Mixed micelle formation between amino acid-based surfactants and phospholipids, *Jurnal Colloid Interface Science*, 359: 493-498.
 15. Huo QS, Margolese DI, Cielsa U, Feng PY, Gier TE, Sieger P, et al, **1994**, Generalized synthesis of periodic surfactant inorganic composite materials, *Nature*, 368: 317-21.
 16. Ortiz, H.I.M., Silva, A.M., Cerda, L.A.G., Castruita, G., and Mercado, Y.A.P., **2012**, Hydrothermal synthesis of mesoporous silika MCM-41 using commercial sodium silicate, *J. Mex. Chem. Soc*, 57(2), 73-79.
 17. Syukri. S., A. K. Hijazi, A. Sakthivel., A. I. Al-Hmaideen., F. E. Kuhn, **2006**, Heterogenization of Solvent-Ligated Copper(II) Complexes on Poly(4- vinylpyridine) for the catalytic Cyclopropanation of Olefins, *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 360, p.197.
 18. Barbara, H.S., *Infrared Spectroscopy : Fundamental and Applications*, Sydney : John Wiley & Sons, Ltd.
 19. Rycce Sylviana Pratikha, Syukri, Novesar Jamarun, Emdeniz, Mai Efdi, Admi, **2008**, Studi Komparasi Grafting Co(II)-Asetonitril pada Silika (Amorphous dan Semikristalin), *Jurnal Kimia Unand*, Padang.
 20. Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS., **1992**, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal cetakan mechanism, *Nature*, 359;710-2.
 21. P., Renuka Devi, and K.G Dhanalakshmi, **2012**, Application of mesoporous silica nanomaterial, *International Journal of Advanced Life Sciences (IJALS)*, Volume 4.
 22. T.Q. Nguyen, J.Wu, S.H. Tolbert, and B.J. Schwartz., **2001**, Control Energy Transport in Conjugated Polymers

- Using an Ordered Mesoporous Silika Matrix, *Adv. Mater*, Vol.13,609-611.
23. Abolhosseini, A.S., Mahjoub A.R., Moghadam M.E., Fakhri H., **2014**, Dichloro(1,10-phenanthroline-5,6-dione) palladium(II) complex supported by mesoporous silica SBA-15 as a photocatalyst for degradation of 2,4-dichlorophenol, *Journal of Molecular Structure*, 1076(568-575).

SINTESIS SENYAWA AURIVILLIUS LAPIS EMPAT $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ DENGAN METODE LELEHAN CAMPURAN GARAM NaCl-KCl DAN KARAKTERISASI STRUKTUR

Gita Rachmad Wibowo^a, Emriadi^b, Zulhadjri^{a*}

^aLaboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

^bLaboratorium Kimia Fisika Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

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

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Four-layered Aurivillius phases with formula $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ were synthesized by molten-salt technique using NaCl and KCl (1:1 molar ratio) as the flux with $x = 0$ and 0.1 . Precursors were weighed stoichiometrically and grinded with salts mixture in 1:7 ratio (product : salts mixture) until homogenous. The samples were heated at temperature 600°C , 700°C , 800°C , and 900°C for 5 hours for each temperature. The products were characterized by X-ray diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and LCR-meter. XRD data were refined using Rietica program with Le Bail technique. Refinement results showed the best structure as the $A2_1am$ of space group. Surface analysis for each samples' morphology is the plate-like by SEM characterisation. Dielectric constants of the sample show decreasing value from $x = 0$ to 1 measured at room temperature.

Keywords: Aurivillius, Molten Salt, NaCl-KCl, Le Bail

I. Pendahuluan

Kemajuan teknologi sangat berkembang pesat bahkan menjadi sorotan utama di negara maju maupun negara berkembang, khususnya teknologi yang membutuhkan media penyimpanan data yang besar seperti *smartphone*, komputer dan lain-lain. *Smartphone* atau komputer yang canggih memiliki aplikasi-aplikasi yang lebih kompleks. Untuk menjalankan aplikasi ini dibutuhkan media penyimpanan atau *device memory* seperti *Random Access Memory* (RAM) atau *Read-only Memory* (ROM). Salah satu material yang dapat diaplikasikan sebagai material penyimpan data adalah material bersifat feroelektrik.¹

Senyawa Aurivillius dengan formula umum $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$ adalah suatu senyawa dengan struktur berlapis dan salah satu lapis strukturnya menyerupai struktur perovskit. Struktur berlapis dari senyawa Aurivillius dirumuskan sebagai $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, dimana A merupakan kation berkoordinasi 12 seperti Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , dan lain-lain. B merupakan kation berkoordinasi 6, seperti Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} dan lain-lain. Sedangkan n merupakan notasi yang melambangkan jumlah oktahedral dalam lapisan perovskit ($n = 1, 2, 3, \text{dst}$).^{2,3,4}

Pada dasarnya beberapa senyawa Aurivillius telah memiliki sifat feroelektrik yang baik, seperti yang telah dilaporkan oleh Tang *et.al.*⁵ Struktur yang berbentuk *noncentrosymmetric* yang menyusun senyawa Aurivillius menimbulkan respon dielektrik yang kuat sehingga menghasilkan sifat feroelektrik yang baik. Sifat feroelektrik dari senyawa Aurivillius dapat ditingkatkan dengan cara pen-dopingan. Pen-dopingan ini menghasilkan senyawa baru yang memiliki sifat berbeda dari material sebelum dilakukan pen-dopingan.^{2,5}

Efek dari pen-dopingan terhadap senyawa Aurivillius telah banyak dilaporkan. Kennedy *et.al* melaporkan bahwa senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ memiliki kemiringan struktur yang unik yang disebabkan oleh disorder dari kation Pb^{2+} .³ Selanjutnya Zulhadjri *et.al* berhasil mendapatkan fasa tunggal untuk senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ yang di-doping dengan kation Mn^{3+} hingga komposisi $0,6$ mol yang diketahui berstruktur orthorombik dengan grup ruang $A2_1am$, pen-dopingan kation Mn^{3+} ini menyebabkan senyawanya bersifat magnetoelektrik.⁶ Chen *et.al* melaporkan bahwa senyawa Aurivillius lapis empat $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ mengalami peningkatan temperature Curie dan

polarisasi sisa dari senyawa tersebut setelah di-*doping* dengan kation Ni^{2+} .⁷ Raghavan *et.al* melaporkan bahwa polarisasi dari senyawa Aurivillius $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ mengalami peningkatan setelah di-*doping* dengan kation Co^{+3} .⁸ Pen-doping kation Nd^{3+} terhadap senyawa Aurivillius lapis tiga $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ yang dilaporkan oleh Li *et.al*, diketahui dapat meningkatkan sifat feroelektrik dari senyawa tersebut.⁹ Diao di tahun 2014 juga melaporkan bahwa senyawa Aurivillius $\text{BaBi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang telah di-*doping* dengan kation Nd^{3+} memiliki temperature Curie, konstanta dielektrik dan *dielectric loss* pada suhu ruang sebesar 278°C, 326 dan 0,017 berturut-turut.¹⁰ Beberapa penelitian tersebut membuktikan bahwa pen-*doping*an dapat mempengaruhi sifat dari senyawa yang di-*doping*. Oleh sebab itu, dilakukan pensintesis senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang di-*doping* dengan kation Nd^{3+} . Proses sintesis dilakukan dengan metode lelehan garam menggunakan campuran garam NaCl dan KCl (rasio mol 1 : 1) yang diketahui memiliki titik leleh yang lebih rendah (650°C) dibandingkan dengan campuran garam Na_2SO_4 dan K_2SO_4 (823°C).^{6,11}

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah PbO (Aldrich, 99,99%), Bi_2O_3 (Aldrich, 99,99%), Nd_2O_3 (Aldrich, 99,9%), TiO_2 (Aldrich, 99,8%), NaCl (Merck, 99%), KCl (Merck, 99%) dan Aquadest. Peralatan yang dipakai dalam penelitian ini diantaranya peralatan gelas, lumpang dan alu, *crucible alumina*, sedangkan peralatan karakterisasi menggunakan X-Ray Diffractor (XRD) Simadzu XRD 7000, Scanning Electron Microscope (SEM) HITACHI S-3400, dan LCR-meter.

2.2. Prosedur penelitian

Sejumlah prekursor PbO , Bi_2O_3 , Nd_2O_3 , dan TiO_2 ditimbang sesuai dengan stoikiometrinya berdasarkan formula $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Senyawa disintesis dengan mol $x = 0$, dan 1. Masing-masing bahan awal (prekursor), tanpa campuran garam, dicampurkan dan digerus selama 2 jam. Setelah homogen, kemudian campuran garam NaCl dan KCl (1:1) ditambahkan

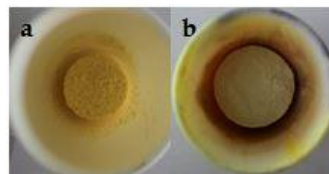
dalam perbandingan 1:7 (mol prekursor : mol campuran garam), kemudian dilanjutkan penggerusan selama 30 menit. Campuran tersebut dikalsinasi pada suhu 600°C, 700°C, 800°C dan 900°C masing-masing selama 5 jam. Serbuk kemudian dicuci dengan akuades panas untuk membuang campuran garam. Endapan (produk akhir) dikeringkan pada suhu 110°C selama 6 jam dan selanjutnya digerus kembali untuk dikarakterisasi dengan XRD, SEM dan LCR-meter.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Sintesis senyawa Aurivillius

Senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ telah berhasil disintesis dengan metode lelehan garam menggunakan campuran NaCl-KCl yang dilakukan selama 5 jam pada suhu 600°C-900°C.

Gambar 1 memperlihatkan produk akhir sintesis untuk kedua sampel yang diambil setelah proses pemanasan pada suhu 900°C. Warna produk terlihat hampir sama dan dapat dikatakan bahwa pen-*doping*an kation Nd^{3+} terhadap senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ tidak mempengaruhi warna dari produk yang didapatkan. Warna produk yang didapatkan adalah krem.

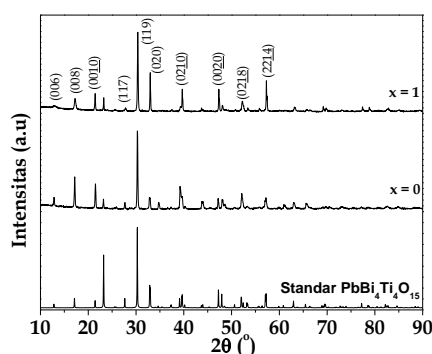


Gambar 1. Foto produk akhir senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ setelah pemanasan 900°C (a) $x=0$, (b) $x=1$.

3.2 Analisa hasil karakterisasi

Gambar 2 merupakan pola XRD dari senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan $x = 0$ dan 1 hasil sintesis yang dibandingkan dengan data standar senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ lapis empat.¹² Puncak dengan intensitas tertinggi untuk setiap sampel berada pada hkl (119) yang khas terhadap senyawa Aurivillius lapis empat, sesuai dengan aturan $(112n + 1)^{13,14}$, n melambangkan jumlah lapis dari senyawa Aurivillius yang terbentuk. Berdasarkan pola XRD yang diperoleh, terlihat kesamaan

pola difraksi sampel yang dihasilkan dengan pola difraksi standar. Hasil ini membuktikan bahwa pen-dopingan kation Nd^{3+} sebanyak 1 mol terhadap senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ menggunakan campuran garam NaCl-KCl berhasil dilakukan. Kation Nd^{3+} dapat mensubstitusi kation Bi^{3+} pada lapisan perovskit dari senyawa Aurivillius meskipun ukuran jari-jari ion dari kation Nd^{3+} ($0,98 \text{ \AA}$) lebih kecil dibanding dengan jari-jari kation Bi^{3+} ($1,03 \text{ \AA}$). Akibat ukuran jari-jari ion Nd^{3+} yang lebih kecil menyebabkan struktur oktahedral yang terbentuk oleh atom oksigen akan mengalami distorsi yang dapat mempengaruhi sifat feroelektrik dasar dari senyawa Aurivillius yang dihasilkan.^{7,8,15} Keberhasilan pen-dopingan kation Nd^{3+} sebanyak 1 mol terhadap senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ menghasilkan senyawa Aurivillius dengan rumus kimia $\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$.



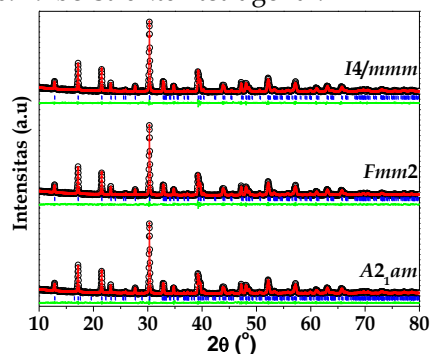
Gambar 2. Pola XRD dari senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0$ dan $x = 1$) dibandingkan dengan standar $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (ICSD #96609).

Keberhasilan ini, menunjukkan bahwa penggunaan campuran garam NaCl-KCl tidak berpengaruh signifikan terhadap suhu sintesis yang relative hampir sama meskipun campuran garam NaCl-KCl memiliki suhu eutektik yang lebih rendah jika dibandingkan dengan campuran garam $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$.^{11,12,16} Akan tetapi, penggunaan campuran garam NaCl-KCl menyebabkan krus alumina yang digunakan sebagai wadah menjadi kuning dan keropos (teroksidasi).

Data XRD selanjutnya dilakukan *refinement*¹⁷ dengan metode *Le Bail* menggunakan

program *Rietica*¹⁸ untuk memastikan kemurnian dari sampel hasil sintesis. *Refinement*¹⁷ dilakukan menggunakan beberapa grup ruang yang berbeda untuk mendapatkan struktur yang tepat. Beberapa publikasi telah melaporkan jenis grup pada senyawa Aurivillius lapis empat seperti grup ruang $A2_1am$, $Fmm2$ dan $I4/mmm$.

Gambar 3 adalah profil hasil *refinement* data untuk sampel $x = 0$. Pada Gambar 3 terlihat kesesuaian plot hasil *refinement* sampel $x = 0$ untuk setiap grup ruang yang digunakan. Data standar untuk grup ruang $A2_1am$ diambil dari ICSD #96609 dengan struktur ortorombik, grup ruang $Fmm2$ diambil dari ICSD #96637 berstruktur ortorombik, sedangkan grup ruang $I4/mmm$ dari ICSD #150929 berstruktur tetragonal.^{2,3,15}



Gambar 3. Plot *refinement* senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ pada $x = 0$ dengan grup ruang $A2_1am$, $Fmm2$, dan $I4/mmm$.

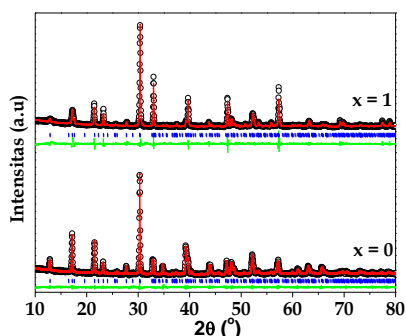
Penentuan grup ruang yang tepat dapat dilihat dari nilai *R-factor* (R_p dan R_{wp})³ dari masing-masing parameter sel satuan yang dihasilkan. Nilai *R-factor* melambangkan persen *error* dari hasil *refinement*. Nilai parameter sel satuan tersebut ditampilkan pada Tabel 1. Berdasarkan Tabel 1 terlihat bahwa grup ruang $A2_1am$ dengan simetri ortorombik memiliki nilai *R-factor* terkecil jika dibandingkan dengan grup ruang lain. Selanjutnya dapat disimpulkan bahwa senyawa Aurivillius hasil sintesis memiliki struktur ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$. Grup ruang ini analog dengan senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang telah dipublikasikan oleh Zulhadjri *et.al.*¹²

Tabel 1. Parameter sel hasil *refinement* senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0$) dengan grup ruang $A2_1am$, $Fmm2$, dan $I4/mmm$.

Parameter sel	$\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		
	$x=0$	$x=0$	$x=0$
Grup ruang	$A2_1am$	$Fmm2$	$I4/mmm$
a(Å)	5,4565(9)	41,2735(5)	3,8461(2)
b(Å)	5,4290(5)	5,4264(6)	3,8461(2)
c(Å)	41,3224(0)	5,4514(6)	41,2419(9)
V(Å ³)	1224,1(4)	1220,9(6)	610,0(8)
Z	4	4	4
R _p (%)	2,73	3,12	3,35
R _{wp} (%)	3,48	4,01	4,46
χ^2	3,34	3,34	3,34

Selanjutnya dilakukan *refinement* data menggunakan grup ruang $A2_1am$ untuk kedua sampel dan dibandingkan dengan data yang telah dipublikasikan oleh Zulhadjri *et.al.*¹² Plot *refinement* ditampilkan pada Gambar 4 dan data perbandingan parameter sel satuan ditampilkan pada Tabel 2.

Gambar 4 memperlihatkan plot *refinement* dari sampel $x = 0$ dan 1 yang di-*refine* dengan grup ruang $A2_1am$. Plot *refinement* tersebut menunjukkan bahwa sampel $x = 0$ dan $x = 1$ merupakan fasa tunggal yang dibuktikan dengan pola difraksi sampel (bulatan hitam) yang diikuti oleh pola difraksi standar (garis merah) dan setiap puncak diikuti oleh bar biru yang melambangkan posisi Bragg (menunjukkan posisi yang diindeks untuk grup ruang $A2_1am$).



Gambar 4. Plot *Le Bail* dari senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ pada $x = 0$ dan 1 dengan grup ruang $A2_1am$.

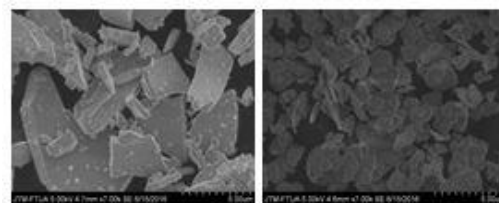
Tabel 2. Nilai parameter sel *refinement* senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ hasil sintesis dibandingkan dengan data standar $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang telah dipublikasikan oleh Zulhadjri *et.al.*¹²

Parameter sel	$\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		
	$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ^a	$x=0$	$x=1$
Grup ruang	$A2_1am$	$A2_1am$	$A2_1am$
a(Å)	5,4254(5)	5,4565(8)	5,4503(5)
b(Å)	5,4448(3)	5,4290(5)	5,4277(0)
c(Å)	41,270(3)	41,3224(0)	41,3284(0)
V(Å ³)	1219,1(2)	1224,1(3)	1222,6(1)
Z	4	4	4
R _p (%)	2,14	2,73	3,94
R _{wp} (%)	3,15	3,48	5,81
χ^2	4,64	3,34	3,45

a. Data Zulhadjri *et.al.*¹²

Tabel 2 memperlihatkan parameter sel satuan untuk sampel $x = 0$ dan $x = 1$ yang telah di-*refine* dengan grup ruang $A2_1am$ dan dibandingkan dengan data yang telah dipublikasikan oleh Zulhadjri *et.al.*¹² Perbandingan data yang telah dipublikasikan oleh Zulhadjri *et.al.*¹² dengan sampel $x = 0$ dapat menunjukkan bahwa penggunaan campuran garam yang digunakan dapat mempengaruhi pertumbuhan partikel dari sampel hasil sintesis, terlihat dari Tabel 2 adanya peningkatan nilai parameter kisi (a, b dan c) dan volume unit sel. Akan tetapi, parameter kisi dan volume unit sel cenderung menurun setelah adanya pen-*doping*an dengan kation Nd^{3+} . Penurunan parameter kisi dan volume unit sel ini disebabkan karena jari-jari ion Nd^{3+} (0,98 Å) yang lebih kecil dibandingkan jari-jari ion dari Bi^{3+} (1,03 Å).

Hasil karakterisasi sampel menggunakan SEM, memperlihatkan morfologi permukaan dari sampel hasil sintesis berupa lempengan (*plate-like*) yang karakteristik terhadap senyawa Aurivillius.^{5,7,10,13} Gambar hasil SEM diperlihatkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Hasil SEM senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ $x = 0$ (kiri) dan $x =$

1 (kanan) dengan perbesaran 7000 kali.

Hasil pengukuran sifat dielektrik dari sampel hasil sintesis ditampilkan pada Tabel 3. Pengukuran sifat dielektrik dilakukan pada suhu ruang dengan frekuensi 1 kHz. Pada Tabel 3 terlihat penurunan nilai konstanta dielektrik yang didapatkan.

Tabel 3. Data pengukuran sifat dielektrik dari sampel $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ pada suhu ruang dengan frekuensi 1 kHz.

Sampel (x)	Konstanta Dielektrik
0	115,6250
1	57,1180

IV. Kesimpulan

Senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ berhasil disintesis menghasilkan fasa tunggal menggunakan metode lelehan garam menggunakan campuran NaCl-KCl. Hasil *refinement* memperlihatkan bahwa senyawa Aurivillius hasil sintesis berstruktur ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$. Analisis permukaan menggunakan metode karakterisasi SEM memperlihatkan morfologi permukaan berbentuk lempengan (*plate-like*) yang khas terhadap senyawa Aurivillius. Pengukuran sifat dielektrik dari sampel pada suhu ruang dengan frekuensi 1 kHz memperlihatkan penurunan nilai konstanta dielektrik terhadap pendopingan kation Nd^{3+} .

V. Ucapan terima kasih

Ucapan terimakasih kepada DIKTI yang telah mendanai penelitian ini dalam bentuk PKM-P 2016.

Referensi

- Zhao, Y., Fan, H., Liu, G., Liu, Z., and Ren, X., 2016, Ferroelectric, piezoelectric properties and magnetoelectric coupling behavior in aurivillius $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ multiferroic nanofibers by electrospinning, *Journal of Alloys and Compounds*, 675, 441-447.
- Giddings, A. Y., Stennett, M. C., Reid, D. P., McCabe, E. E., Greaves, C., and Hyatt, C., 2010, Synthesis, structure and characterization of the $n=4$ Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{CrO}_{15}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 252-263.
- Kennedy, B. J., Zhou, Q., Kubota, Y., and Kato, K., 2008, Cation disorder and phase transitions in the four-layer ferroelectric Aurivillius phases $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$), *Journal of Solid State Chemistry*, 181(6), 1377-1386.
- Xiao, J., Zhang, H., Xue, Y., Lu, Z., Chen, X., Su, P., Yang, F. and Zeng, X., 2015, The influence of Ni-doping concentration on multiferroic behaviors in $\text{Bi}_4\text{NdTi}_3\text{FeO}_{15}$ ceramics, *Ceramics International*, 41(1), 1087-1092.
- Tang, K., Bai, W., Liu, J., Yang, J., Zhang, Y., Duan, C. G., Tang, X. and Chu, J., 2015, The effect of Mn doping contents on the structural, dielectric and magnetic properties of multiferroic $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ Aurivillius ceramics, *Ceramics International*, 41, S185-S190.
- Zulhadjri., Prijamboedi, B., Nugroho, A. A., Mufti, N., Fajar, A., Palstra, T. T. M., and Ismunandar., 2011, Aurivillius phases of $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ doped with Mn^{3+} synthesized by molten salt technique: structure, dielectric, and magnetic properties, *J. Solid State Chem*, 184, 1318.
- Chen, X., Xiao, J., Xue, Y., Zeng, X., Yang, F., and Su, P., 2014, Room temperature multiferroic properties of Ni-doped Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$, *Ceramics International*, 40(2), 2635-2639.
- Raghavan, C. M., Kim, J. W., Choi, J. Y., Kim, J. W., and Kim, S. S., 2015, Investigation of structural, electrical and multiferroic properties of Co-doped Aurivillius $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ thin films, *Ceramics International*, 41(2), 3277-3282.
- Li, Y., Zhang, S., Sritharan, T., He, X., and Fei, W., 2009, Reduction of crystallization temperature of the Aurivillius phase in Nd-doped $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films via substrate bias, *Thin Solid Films*, 517(8), 2633-2637.
- Diao, C. L., Zheng, H. W., Gu, Y. Z., Zhang, W. F., and Fang, L., 2014, Structural and electrical properties of four-layers Aurivillius phase $\text{BaBi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics, *Ceramics International*, 40(4), 5765-5769.
- Su, Y., and Wang, Y., 2016, Synthesis and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic by molten salt method, *Applied Physics*, A, 122(3), 1-7.

12. Zulhadjri., Prijamboedi, B., and Nugroho, A. A., 2009, Synthesis and Structure Analysis of Aurivillius Phases $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 56(6), 1108-1111.
13. Fang, P., Liu, P., Xi, Z., Long, W., and Li, X., 2014, Structure and electrical properties of new Aurivillius oxides $(\text{K}_{0.16}\text{Na}_{0.84})_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ with manganese modification, *Journal of Alloys and Compounds*, 595, 148-152.
14. Arreguín-Zavala, J., Villafuerte-Castrejón, M. E., González, F., Bucio, L., Novelo-Peralta, O., Sato-Berrú, R. Y., and Ocotlán-Flores, J., 2009, Cation distribution in the $\text{Bi}_{4-x}\text{RE}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (RE= La, Nd) solid solution and Curie temperature dependence, *Materials Characterization*, 60(3), 219-224.
15. Nalini, G., and Row, T. G., 2002, Structure determination at room temperature and phase transition studies above T_c in $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A= Ba, Sr or Pb), *Bulletin of Materials Science*, 25(4), 275-281.
16. Kimura, T., 2011, Molten salt synthesis of ceramic powders. New York: INTECH Open Access Publisher, pp75-92
17. Ooi, L. L., 2010, Principles of X-ray Crystallography, Oxford University Press, pp 93-100.
18. Hunter, B. A., and Howard, C. J., 2000, A computer program for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns, Lucas Heights Research Laboratories, NSW, Australia, pp.1-27.

IDENTIFIKASI SENYAWA METABOLIT SEKUNDER TANAMAN JARAK PAGAR (*Jatropha curcas* L.) DAN UJI TOKSISITAS MENGGUNAKAN METODE BRINE SHRIMP LETHALITY TEST

Amalya Ova*, Norman Ferdinal, Adlis Santoni

Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail : ovaamalya@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Jarak pagar (*Jatropha curcas*) is a plant that mostly used as a traditional medicine. In this research parts of the plant is used the leaves and bark. Extraction was done by maceration method using methanol, ethyl acetate and hexane solvents. Extracts of sample tested the phytochemicals and toxicity test with *Brine Shrimp Lethality Test* method which is a preliminary examination as anticancer properties. Extracts from the leaves of jarak pagar (*Jatropha curcas*) has highest toxicity compare to extract from the bark of jarak pagar (*Jatropha curcas*). Methanol extract of jarak pagar leaves is the most active as the toxicity with LC₅₀ values 44.18 µg/mL. Hexane extract of jarak pagar (*Jatropha curcas*) bark is the most active as the toxicity with LC₅₀ values was 194.68 µg/mL. This indicated that the leaves and bark of the plant jarak pagar (*Jatropha curcas*) have assumption for anticancer activity.

Keywords: Jarak Pagar, *Jatropha curcas*, *Brine Shrimp Lethality Test*, Toxicity, Anticancer, Traditional medicine.

I. Pendahuluan

Indonesia merupakan salah satu negara yang kaya akan sumber daya alam hayati yang beraneka ragam jenisnya [1]. Indonesia berada pada daerah tropis sehingga banyak tanaman dan tumbuhan yang subur di hampir seluruh negeri. Tumbuhan merupakan salah satu sumber senyawa bahan alam hayati yang memegang peranan penting dalam pemanfaatan zat kimia berkhasiat. Tumbuhan yang dapat dimanfaatkan sebagai obat herbal karena pada sistem metabolismenya menghasilkan suatu senyawa metabolit sekunder yang dapat digunakan sebagai obat untuk penyakit tertentu. Pemanfaatan tanaman yang mengandung metabolit sekunder yang dapat dijadikan sebagai obat merupakan cara tepat untuk pemanfaatan tanaman dan tumbuhan yang ada di bumi ini. Namun, beberapa tanaman yang tumbuh belum dimanfaatkan secara maksimal. Bahkan ada tanaman yang tak dimanfaatkan karena tidak diketahui khasiatnya.

Penggunaan tanaman obat sebagai obat alternatif dalam pengobatan oleh masyarakat semakin meningkat, sehingga diperlukan penelitian agar penggunaannya sesuai dengan kaidah pelayanan kesehatan, yaitu secara medis harus dapat dipertanggungjawabkan secara ilmiah tentang khasiat, keamanan, dan standar kualitasnya [2]. Tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas*) telah banyak digunakan dalam masyarakat sebagai obat tradisional terutama pada daunnya. Secara

tradisional, tanaman ini banyak digunakan sebagai obat demam, obat kulit, obat sakit gigi, obat sariawan, obat luka, obat rematik, obat batuk, perut kembung dan banyak khasiat lainnya. Tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas*) juga memiliki potensi yang besar untuk pengembangan produk di bidang obat-obatan, pertanian maupun industri kimia [3]. Jarak pagar (*Jatropha curcas*) merupakan tumbuhan liar berbentuk perdu dengan tinggi 1-7 meter, bercabang tidak teratur. Batangnya berkayu, silindris, dan bila terluka mengeluarkan getah. Tanaman ini termasuk dalam family *Euphorbiaceae* [4]. Seluruh bagian tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas*) dapat dimanfaatkan mulai dari daun, kulit batang, akar, biji, dan getah [5]. Pada penelitian terdahulu juga telah melaporkan bahwa ekstrak tumbuhan ini juga menunjukkan aktivitas antimikroba, antioksidan, efek sitotoksik dan biodiesel.

Daun jarak pagar (*Jatropha curcas*) berupa daun tunggal berwarna hijau muda sampai hijau tua. Daun menjari berbentuk bundar dengan diameter 10-75 cm. Bunganya tersusun dalam suatu malai yang muncul dari ujung batang atau cabang. Panjang bunga antara 10-40 cm [6]. Daftar tanaman mencakup 437 nama ilmiah spesies untuk genus *Jatropha*. Dan nama spesies yang diterima sekitar 188 nama ilmiah dari genus *Jatropha* [7]. Beberapa spesies dari genus *Jatropha* diantaranya *Jatropha curcas*, *Jatropha elliptica*, *Jatropha gaumeri*, *Jatropha glandulifer*,

Jatropha gossypifolia, *Jatropha integerrima*, *Jatropha nana*, *Jatropha mahafalensis*, *Jatropha multifida*, *Jatropha prodagrica*, *Jatropha grossidentata*, *Jatropha macrantha*, *Jatropha tanjorensis*, *Jatropha unicostata*, dan masih ada spesies yang lainnya [8].



Gambar 1. Tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas*)

Toksistas merupakan kemampuan suatu molekul atau senyawa kimia yang dapat menimbulkan kerusakan pada bagian yang peka didalam maupun dibagian luar tubuh mahluk hidup [9]. Uji Toksisitas dilakukan dengan menggunakan metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT). Metode pengujian ini didasarkan pada bahan senyawa aktif dari tumbuhan yang bersifat toksik dan mampu membunuh larva *Artemia salina* Leach. dan dapat digunakan sebagai uji praskrining aktivitas antikanker. Uji toksistas dengan metode BSLT ini merupakan uji toksistas akut dimana efek toksik dari suatu senyawa ditentukan dalam waktu singkat, yaitu rentang waktu selama 24 jam setelah pemberian dosis uji [10].

Pada penelitian ini, bagian tanaman Jarak Pagar (*Jatropha curcas*) yang digunakan sebagai sampel adalah daun dan kulit batang. Hal ini berdasarkan banyaknya penggunaan daun Jarak Pagar (*Jatropha curcas*) sebagai obat tradisional, maka perlu dilakukan pengujian terhadap daun Jarak Pagar (*Jatropha curcas*) untuk mengetahui kandungan kimia dan bioaktivitas dari tanaman tersebut sebagai kandidat antikanker. Sedangkan penggunaan kulit batang Jarak Pagar (*Jatropha curcas*) sebagai sampel dikarenakan sedikitnya informasi ilmiah mengenai kandungan kimia maupun bioaktivitas dari kulit batang tanaman ini, maka dilakukan pengujian kandungan ilmiah dan toksistasnya. Dari penelitian yang telah dilakukan mengenai keanekaragaman pohon berpotensi obat antikanker di kawasan Kampus Ketingan Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Jawa Tengah menyarankan penelitian lebih lanjut sangat perlu dilakukan untuk lebih mengembangkan potensi jarak pagar (*Jatropha curcas*) sebagai kandidat antikanker [11].

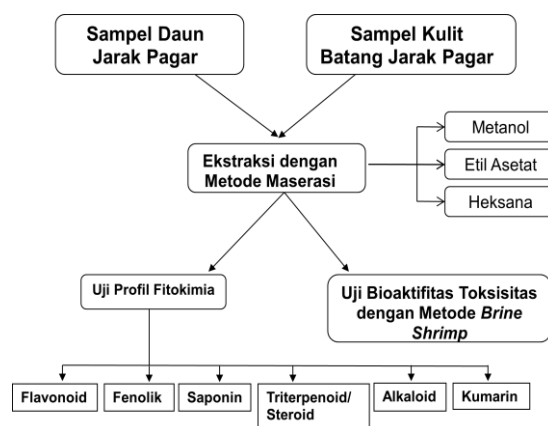
II. Metode Penelitian

2.1 Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Metanol, Etil Asetat, Heksana, reagen Liebermann-Burchard (Asam Sulfat pekat + Anhidrida Asetat), bubuk Magnesium, Asam Klorida p.a, NaOH 10%, NaOH 1%, Besi (III) Klorida, Asam Sulfat, Akuades, Anhidrida Asetat, Natrium Hidoksida, Telur udang *Artemia salina*, air laut dan Dimetilsulfoksida (DMSO).

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *Rotari Evaporator* (Buchi), Grinder, Seperangkat alat distilasi, Neraca Analitik, *Aluminium Voil*, Corong pisah, Botol Kaca Gelap, Plat KLT (Silica gel 60 F₂₅₄), Kertas Saring, Spatula, Pipet tetes, wadah pembiakan larva, pipet mikro, vial dan berbagai peralatan gelas yang umum digunakan di Laboratorium.

2.2 Prosedur penelitian



Gambar 2. Prosedur Penelitian

2.2.1 Persiapan dan uji kandungan metabolit sekunder sampel

Persiapan sampel

Tanaman Jarak Pagar yang digunakan berupa kulit batang dan daun yang diambil di daerah sekitar Kota Padang, Sumatera Barat. Sampel dibawa ke Herbarium Jurusan Biologi Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas untuk diidentifikasi nama ilmiahnya. Sampel yang didapatkan, dipotong kecil-kecil dan dikeringanginkan selama 1,5 bulan untuk kulit batang dan 2 minggu untuk daun. Sampel kering digrinder hingga didapatkan dalam bentuk serbuk.

Uji kandungan metabolit sekunder

Sampel segar dari kulit batang dan daun dipotong kecil-kecil dan dimasukkan kedalam tabung reaksi, kemudian dimaserasi dengan metanol. Proses maserasi tersebut dipanaskan

dias Bunsen selama 10 menit. Kemudian filtrat dipisahkan dan dimasukkan kedalam tabung reaksi yang baru. Larutan ditambahkan kloroform dan akuades dengan perbandingan 1:1 masing-masing sebanyak 5 mL. Larutan tersebut dikocok kemudian dipindahkan kedalam tabung reaksi, dibiarkan sejenak hingga terbentuk dua lapisan kloroform-air. Lapisan kloroform dibagian bawah digunakan untuk pemeriksaan senyawa triterpenoid dan steroid. Lapisan air digunakan untuk pemeriksaan flavonoid, fenolik dan saponin.

a. *Uji Flavonoid*

Sebanyak 2 mL lapisan air diambil, dipindahkan dengan menggunakan pipet ke dalam 3 tabung reaksi. Kemudian tabung reaksi 1, ditambahkan dua tetes HCl pekat dan beberapa butir bubuk Mg. Terbentuknya larutan warna merah sampai jingga menunjukkan adanya flavonoid. Tabung reaksi 2, ditambahkan NaOH 10%, lalu dikocok. Adanya flavonoid ditandai dengan adanya warna kuning, jingga sampai merah. Tabung reaksi 3, ditambahkan H₂SO₄ p, lalu dikocok. Adanya flavonoid ditandai dengan adanya warna kuning, jingga sampai merah.

b. *Uji Fenolik*

Sebanyak 2 mL lapisan air dipindahkan dengan pipet ke dalam tabung reaksi. Kemudian ditambahkan setetes pereaksi FeCl₃ 5%, terbentuknya warna hijau sampai biru menandakan adanya senyawa fenolik.

c. *Uji Saponin*

Sebanyak 2 mL lapisan air, dikocok kuat-kuat dalam sebuah tabung reaksi, terbentuknya busa yang tidak hilang dengan penambahan beberapa tetes HCl pekat menunjukkan adanya saponin.

d. *Ujiterpenoid dan steroid*

Dari lapisan kloroform diambil dan dimasukkan ke dalam 2 lubang plat tetes masing-masing 3 tetes, dibiarkan hingga kering. Kemudian kedalam lubang 1 ditambahkan setetes anhidrida asetat dan setetes asam sulfat pekat. Pada lubang 2 ditambahkan asam sulfat pekat tanpa penambahan anhidrida asetat. Terbentuknya warna cincin merah atau merah ungu pada lubang 2 menandakan adanya terpenoid, sedangkan terbentuknya warna hijau atau hijau biru pada lubang 1 menandakan adanya steroid.

e. *Uji Alkaloid*

Sampel sebanyak 2-4 gram dipotong kecil-kecil, kemudian dihaluskan dalam lumpang dengan

penambahan sedikit pasir dan 10 mL kloroform-amoniak 0,05 N, kemudian digerus perlahan. Larutan dipipet dengan pipet tetes dan filtratnya dimasukkan ke dalam sebuah tabung reaksi, kemudian ditambahkan 10 tetes asam sulfat 2 N dan dikocok secara perlahan. Dibiarkan sejenak sampai terbentuk pemisahan lapisan asam dan kloroform. Lapisan asam diambil dengan bantuan pipet dan dipindahkan ke dalam sebuah tabung reaksi. Kemudian tambahkan pereaksi Mayer, reaksi positif ditandai dengan adanya endapan putih.

f. *Uji 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 lampu UV (365 nm). Hasil KLT kemudian disemprot dengan larutan natrium hidroksida 1% dalam etanol : air (1 : 1), dan selanjutnya dilihat dibawah lampu UV (365 nm). Adanya fluoresensi yang bertambah terang setelah disemprot dengan natrium hidroksida 1% menandakan adanya senyawa kumarin.

2.2.2 *Ekstraksi*

Sampel kulit batang yang telah berbentuk serbuk, dimasukkan ke dalam botol gelap pertama sebanyak 200 gram, botol gelap kedua sebanyak 200 gram, dan botol gelap ketiga sebanyak 200 gram. Lalu dimasukan pelarut metanol kedalam botol pertama, pelarut etil asetat pada botol kedua dan pelarut heksana pada botol ketiga sebanyak 800 mL. Sampel dimaserasi selama 3 hari (diaduk sekali sehari). Kemudian disaring dengan kertas saring dan diulang lagi maserasi dengan pelarut yang sama. Proses maserasi dengan setiap pelarut dilakukan dengan 8 kali perendaman. Filtrat dari maserasi dari setiap penyaringan diuapkan pelarutnya dengan menggunakan *Rotari evaporator* pada suhu 40°C sehingga didapatkan ekstrak kental metanol, etil asetat dan heksana dari kulit batang jarak pagar. Demikian juga untuk sampel daun jarak pagar. Masing-masing ekstrak dilakukan pengujian fitokimia dan toksisitas menggunakan metode *Brine Shrimp Lethality Test*.

2.2.3 *Uji Toksisitas dengan metoda Brine Shrimps*

Uji toksisitas dari ekstrak metanol, etil asetat, dan heksana dari kulit batang dan daun tanaman Jarak Pagar adalah dengan

menggunakan metode *Brine Shrimps*. Metode ini dilakukan untuk skrining awal dari ekstrak tanaman sebagai uji antikanker.

a. Pembenihan Udang

Hewan percobaan yang digunakan adalah larva udang *Artemia salina* Leach. Larva ini diperoleh dengan cara menetas telur udang selama 48 jam dalam wadah pembiakan. Wadah pembiakan terdiri atas dua bagian yaitu bagian terang dan bagian gelap. Wadah pembiakan ini kemudian diisi dengan air laut, dan telur udang yang akan ditetaskan ditempatkan pada bagian gelap. Setelah menetas larva akan berenang menuju bagian terang.

b. Persiapan Wadah Uji

Disiapkan 10 vial uji untuk masing ekstrak dalam pengujian ini dan 3 vial untuk larutan kontrol. Vial yang digunakan terlebih dahulu dikalibrasi pada volume tepat 5 mL. Vial uji terdiri dari 5 variasi konsentrasi yaitu 50, 100, 150, 200, dan 250 µg/mL yang masing-masing variasi konsentrasi terdiri dari 2 buah vial (duplo).

c. Persiapan Larutan Uji dan Kontrol

Persiapan sampel dilakukan dengan menimbang masing-masing ekstrak pekat sebanyak 10 mg, kemudian dilarutkan dalam 10 mL metanol, sehingga didapatkan konsentrasi sampel 1 mg/mL (10^3 µg/mL) yang dianggap sebagai larutan induk.

Untuk variasi konsentrasi larutan uji yang digunakan adalah 250 µg/mL, 200 µg/mL, 150 µg/mL, 100 µg/mL dan 50 µg/mL. Kelima variasi konsentrasi dibuat dengan mengencerkan larutan induk. Untuk mendapatkan konsentrasi 250 µg/mL dipipet larutan induk sebanyak 2,5 mL, untuk mendapatkan konsentrasi 200 µg/mL diperlukan 2 mL larutan induk, untuk mendapatkan konsentrasi 150 µg/mL diperlukan 1,5 mL larutan induk, untuk mendapatkan konsentrasi 100 µg/mL diperlukan 1 mL larutan induk, dan untuk mendapatkan konsentrasi 50 µg/mL diperlukan 0,5 mL larutan induk.

Vial-vial yang telah berisi larutan uji diuapkan, ditambah 50 µL larutan DMSO dan dicukupkan 5 mL dengan air laut. Untuk larutan kontrol hanya dimasukkan larutan DMSO dan air laut. Ke dalam masing-masing vial dimasukkan 10 ekor larva udang. Pengerjaan ini dilakukan secara duplo.

Terhitung sejak larva udang dimasukkan ke masing-masing vial, setiap 4 jam dalam 24 jam diamati jumlah kematian larva udang. Jumlah larva yang mati dihitung setelah 24 jam dan data ini diperlukan untuk menentukan nilai LC_{50} .

III. Hasil dan Pembahasan

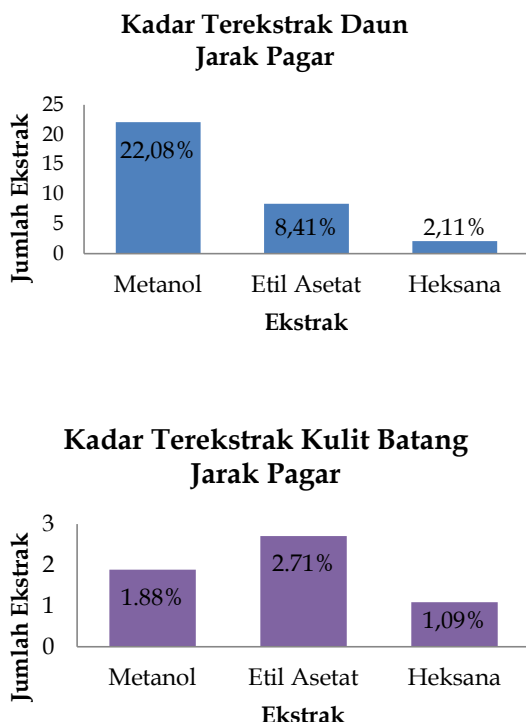
3.1 Uji Kandungan metabolit sekunder

Setiap ekstrak sampel daun dan kulit batang tanaman Jarak Pagar (*Jatropha curcas*) dilakukan uji kandungan kimia metabolit sekunder yang terdapat didalam sampel. Ekstrak metanol dari daun jarak pagar mengandung flavonoid, fenolik, steroid dan alkaloid. Ekstrak etil asetat dari daun jarak pagar mengandung senyawa flavonoid, fenolik dan alkaloid. Ekstrak heksana dari daun jarak pagar mengandung senyawa triterpenoid dan steroid. Ekstrak metanol pada kulit batang mengandung senyawa flavonoid, fenolik, triterpenoid, alkaloid dan kumarin. Ekstrak etil asetat pada kulit batang mengandung senyawa fenolik, steroid dan kumarin. Dan ekstrak heksana pada kulit batang mengandung senyawa triterpenoid, steroid dan alkaloid.

3.2 Ekstraksi Kulit Batang dan Daun Jarak Pagar

Ekstraksi sampel dilakukan dengan metode maserasi menggunakan tiga jenis pelarut yang berbeda kepolarannya. Pelarut yang digunakan adalah metanol, etil asetat, dan heksana. Sampel kering yang digunakan sebanyak 200 g daun dan 200 g kulit batang tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas*) untuk setiap jenis pelarut, dan dimasukkan kedalam botol gelap, lalu dimaserasi dengan setiap jenis pelarut sebanyak 800 mL. Kemudian dikocok 1 kali sehari dan direndam selama 3 hari. Cara maserasi ini digunakan untuk mengetahui kemampuan pelarut dalam mengekstrak sampel dengan perbedaan kepolaran. Hasil maserasi disaring dan diperoleh filtrat, lalu filtrat diuapkan dengan menggunakan *Rotari evaporator*, sehingga pelarut yang terdapat pada filtrat dapat dipisahkan dan didapatkan ekstrak kental dari setiap jenis pelarut. Dilihat dari jumlah kadar terekstrak hasil ekstraksi daun tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas*), didapatkan kadar terbanyak pada ekstrak metanol dibandingkan ekstrak lainnya. Sedangkan jumlah kadar terekstrak hasil ekstraksi kulit batang tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas*), didapatkan kadar terbanyak pada ekstrak etil asetat dibandingkan ekstrak lainnya. Hal ini menunjukkan bahwa pelarut metanol bagus untuk mengekstrak daun tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas*), dan

pelarut etil asetat baik digunakan dalam mengekstrak kulit batang dari tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas*).



Gambar 3. Kadar Terekstrak Daun dan Kulit Batang Jarak Pagar.

3.3 Uji Toksisitas dengan metoda Brine Shrimps

Uji toksisitas dilakukan terhadap ketiga ekstrak yang diperoleh dari hasil ekstraksi. Pengujian ini dilakukan dengan metoda *Brine Shrimps* untuk mengetahui tingkat toksisitas dari ekstrak serta untuk pengujian awal terhadap aplikasinya sebagai antikanker. Pada uji toksisitas terhadap ketiga ekstrak yang diperoleh dari ekstraksi dilakukan pengamatan mortalitas dari larva uji setiap 4 jam sekali selama 24 jam.

Nilai LC_{50} merupakan angka yang menunjukkan konsentrasi yang dapat memberikan kematian 50% terhadap hewan uji. Dari Nilai LC_{50} dapat diketahui rentang tingkat toksisitas dari ekstrak sampel.

Tabel 1. LC_{50} dan tingkat toksisitas dari setiap ekstrak dari daun jarak pagar (*Jatropha curcas*).

No	Ekstrak	Nilai LC_{50} ($\mu\text{g/mL}$)	Tingkat Toksisitas
1	Metanol	44,18	Sangat Toksik
2	Etil Asetat	85,07	Sangat Toksik
3	Heksana	558,94	Sedang

Dari nilai LC_{50} , dapat diketahui tingkatan toksisitas dari setiap ekstrak daun jarak pagar (*Jatropha curcas*). Berdasarkan tabel 3.3 dilihat tingkat toksisitas yang sangat toksik adalah ekstrak metanol dengan nilai LC_{50} sebesar 44,18 $\mu\text{g/mL}$, hal ini juga diperkuat pada pengamatan selama 24 jam, pada 4 jam pertama dan kedua banyaknya jumlah larva yang mati. Hal ini menunjukkan bahwa pelarut metanol mampu mengekstrak kandungan metabolit sekunder dari daun jarak pagar (*Jatropha curcas*) yang memiliki daya toksisitas yang paling tinggi. Namun jika dilihat dari tabel 3.3 tingkatan toksisitas dari ekstrak etil asetat juga pada sangat toksik. Pada ekstrak etil asetat jumlah kematian larva pada saat pengamatan banyak pada lama waktu hampir 24 jam. Sedangkan ekstrak heksana memiliki tingkat toksisitas yang sedang, dengan nilai LC_{50} sebesar 558,94 $\mu\text{g/mL}$. Sehingga dari ketiga ekstrak tersebut yang sangat toksik adalah ekstrak metanol dibandingkan ekstrak etil asetat dan ekstrak heksana.

Tabel 2. LC_{50} dan tingkat toksisitas dari setiap ekstrak dari kulit batang jarak pagar (*Jatropha curcas*).

No	Ekstrak	Nilai LC_{50} ($\mu\text{g/mL}$)	Tingkat Toksisitas
1	Metanol	326,96	Toksik
2	Etil Asetat	1013,17	Tidak Toksik
3	Heksana	194,68	Sangat Toksik

Dari nilai LC_{50} , dapat diketahui tingkatan toksisitas dari setiap ekstrak kulit batang jarak pagar (*Jatropha curcas*). Berdasarkan tabel 3.4 dilihat tingkat toksisitas yang sangat toksik adalah ekstrak heksana dengan nilai LC_{50} sebesar 194,68 $\mu\text{g/mL}$, hal ini juga diperkuat pada pengamatan selama 24 jam, setelah 24 jumlah larva yang mati lebih banyak pada ekstrak heksana. Hal ini menunjukkan bahwa pelarut heksana mampu mengekstrak kandungan metabolit sekunder dari kulit batang jarak pagar (*Jatropha curcas*) yang memiliki daya toksisitas yang paling tinggi. Jika dilihat dari Tabel 3.4 nilai LC_{50} dari ekstrak etil asetat menunjukkan bahwa ekstrak etil asetat tidak memiliki kemampuan toksisitas. Sedangkan ekstrak metanol memiliki tingkatan toksisitas yang toksik. Sehingga dari ketiga ekstrak tersebut yang sangat toksik adalah ekstrak heksana dibandingkan ekstrak metanol dan ekstrak etil asetat.

Hasil pengujian dari toksisitas dari masing-masing ekstrak sampel, baik daun maupun kulit batang, dapat dikaitkan dengan kandungan kimia dari ekstrak tersebut. Ekstrak metanol dari daun jarak pagar (*Jatropha curcas*) mengandung flavonoid, fenolik, steroid, dan alkaloid. Diduga aktivitas toksisitas yang ada disebabkan adanya senyawa metabolit tersebut. Dan ekstrak heksana dari kulit batang jarak pagar (*Jatropha curcas*) mengandung triterpenoid, steroid dan alkaloid. Diduga aktivitas toksisitas yang ada juga disebabkan adanya senyawa metabolit sekunder tersebut.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa setiap ekstrak dari daun maupun kulit batang tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas*) memiliki kandungan metabolit sekunder. Ekstrak metanol dari daun jarak pagar mengandung flavonoid, fenolik, steroid dan alkaloid. Dan pada kulit batang mengandung senyawa flavonoid, fenolik, triterpenoid, alkaloid dan kumarin. Ekstrak etil asetat dari daun jarak pagar mengandung senyawa flavonoid, fenolik dan alkaloid. Dan pada kulit batang mengandung senyawa fenolik, steroid dan kumarin. Ekstrak heksana dari daun jarak pagar mengandung senyawa triterpenoid dan steroid. Dan pada kulit batang mengandung senyawa triterpenoid, steroid dan alkaloid.

Daun jarak pagar (*Jatropha curcas*) memiliki tingkat toksisitas yang sangat toksik yaitu pada ekstrak dengan metanol dengan nilai LC_{50} sebesar 44,18 $\mu\text{g/mL}$. Kulit batang jarak pagar (*Jatropha curcas*) memiliki tingkat toksisitas yang sangat toksik yaitu pada ekstrak dengan heksana dengan nilai LC_{50} sebesar 194,68 $\mu\text{g/mL}$. Hal ini menunjukkan bahwa daun dan kulit batang tanaman jarak pagar (*Jatropha curcas*) diduga memiliki aktivitas sebagai antikanker. Adanya aktivitas toksisitas karena senyawa metabolit sekunder yang terkandung didalam setiap ekstrak.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terimakasih kepada Ibu Mitralena selaku Analis Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam yang telah membantu dalam penyediaan segala sesuatu yang dibutuhkan selama penelitian.

Referensi

1. Ersam, T., 2001, Senyawa Kimia Makromolekul Beberapa Tumbuhan

- Artocarpus* Hutan Tropika Sumatera Barat, Disertasi, Bandung: ITB.
2. Departemen Kesehatan RI, 2002, Pedoman Pelaksanaan Uji Klinik Obat tradisional, Jakarta, Departemen Kesehatan RI, p.17.
3. Windarwati, S., 2011, Pemanfaatan Fraksi Aktif Ekstrak Tanaman Jarak Pagar (*Jatropha curcas* Linn.) Sebagai Zat Antimikroba dan Antioksidan Dalam Sediaan Kosmetik. Tesis, Bogor: IPB
4. Siadi, K., 2012, Ekstrak Bungkil Biji Jarak Pagar (*Jatropha curcas*) Sebagai Biopestisida Yang Efektif Dengan Penambahan Larutan NaCl. *Journal.unnes.ac.id*, 35 (1) : 77-83.
5. Nezriyetti, Novita, T., 2012, Effectiveness of *Jatropha curcas* Leaf Extract to Inhibits The Development of *Meloidogyne spp.* Nematode on Tomato Roots. *Biospecies*, 5(2) : 35 -39.
6. Staubmann R., M. Schubert-Zsilavecz, A., Hiermann, and T. Kartnig., 1997, The Antiinflammatory Effect of *Jatropha curcas* Leaves. *Proceeding Symposium "Jatropha 97"*, Nicaragua.
7. <http://www.theplantlist.org/browse/A/Euphorbiaceae/Jatropha/>
8. Sabandar, W. C., Ahmat, N., Jaafar, M. F., Sahidin, I., 2013, Medicinal Property, Phytochemistry and Pharmacology of Several *Jatropha* species (Euphorbiaceae): A review. *Phytochemistry*, 85, 7-29
9. Durham, W.F., 1975, Toxicity in N.I. Sax (ed): Dangerous Properties of Industrial Materials. Van Nostrand Reinhold Co. New York.
10. Meyer, B. N., Ferrigni, N. R., Putnam, J.E., Jacobson, L. B., Nichols, D. E., and McLaughlin, J. L., 1982, Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay For Active Plant Constituents. *Planta Medica*, 45:31-34.
11. Witantri, R.G., Ruspindi, E. C. A., Saputro, D.S., 2015, Keanekaragaman Pohon Berpotensi Obat Antikanker di Kawasan Kampus Ketingan Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Jawa Tengah. *PROS SEM NAS MASY BIODIV INDON*, 1 (3) : 477-483

ISOLASI SENYAWA KUMARIN DARI EKSTRAK ETIL ASETAT AKAR JARAK MERAH (*Jatropha gossypifolia* L.) DAN UJI TOKSISITAS DENGAN METODE BRINE SHRIMP LETHALITY TEST (BSLT)

Hasnirwan, Afrizal, Aprima Reza*

Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: aprimareza8@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: "Activities and effectivity of medicinal plants' is usage influenced by the presence of active compound contained in the medicinal plants. The purpose of this study is to identify and isolate the secondary metabolites, and determining the toxicity of the ethyl acetate extract of the jarak merah roots. The sample that is used is the ethyl acetate extract obtained using maceration with solvent ethyl acetate. Isolation of the compound was conducted by column chromatography which is using silica gel as the stationary phase and hexane, ethyl acetate, and methanol mobile phase by SGP (Step Polarity Gradient). Then purification of thin layer chromatography (TLC) is performed with eluent hexane: ethyl acetate (8:2). The isolated compound was obtained in the form of yellowish-white solid which is in a compound class of coumarin. Toxicity test was conducted using Brine Shrimp Lethality Test (BSLT), the results showed that the ethyl acetate extract has properties with LC_{50} toxicity is 84.2545 mg / mL and the results of column chromatography of the ethyl acetate extract had LC_{50} values consecutively Fraction J (0,3480 g) 61.8231 mg / mL, fraction E (0.6160 g) 77.9086 mg / mL, and fraction C (2.2220 g) 111,8789 μ g / mL.

Keywords : Jarak merah, *Jatropha gossypifolia* L., column chromatography, SGP, TLC, BSLT

I. Pendahuluan

Senyawa organik bahan alam dapat berupa metabolit primer dan metabolit sekunder. Indonesia merupakan negara yang beriklim tropis sehingga memiliki banyak jenis keanekaragaman hayati yang banyak dimanfaatkan oleh masyarakat untuk berbagai kepentingan, salah satunya dalam bidang pengobatan tradisional, secara farmakologi berasal dari kandungan metabolit sekundernya seperti terpenoid, flavonoid, alkaloid, kumarin, antosianin, fenolik dan lain sebagainya^{1,2,4}

Tumbuhan obat yang digunakan oleh masyarakat sebagai bahan baku obat tradisional, dikenal dengan etnobotani. Salah satu tumbuhan di Indonesia yang dapat dimanfaatkan sebagai obat tradisional adalah jarak merah (*Jatropha gossypifolia* L.). Selain mudah ditemukan tumbuhan ini sangat banyak sehingga dengan keberadaanya yang melimpah memungkinkan untuk dimanfaatkan sebagai obat. Jarak merah merupakan tumbuhan liar yang secara tradisional telah digunakan sebagai obat sakit gigi, sakit kepala, asma, rematik, demam dan gigitan ular. Jarak merah yang

telah dilaporkan yaitu aktivitasnya sebagai antioksidan

antihipertensi, antiinflamatory, antiophidian, analgesik, antipiretik, antimikroba, antianemik, antidiabetes, dan aktivitas antihemorragik. Menurut penelitian terdahulu yang dilaporkan Rakshit K. dkk telah mengisolasi senyawa senyawa yang terdapat pada bagian buah, batang, daun, lateks dari batang, minyak dari biji serta pada bagian akar Jarak merah yang mengandung senyawa senyawa Jatropone diterpen, Diterpenoid, dan Alkaloid^{2,3,4,5, 6,7}.

Menurut Al Qoshash Muntasiroh ekstrak etil asetat yang diduga memiliki aktivitas antikanker adalah senyawa kumarin. Ekstraksi tumbuhan dapat dilakukan dengan metoda maserasi etil asetat yang bersifat nonpolar untuk menarik senyawa kumarin yang juga bersifat non polar⁸.

Jarak merah (*Jatropha gossypifolia* L.) (sinonim: *Adenoropium gossypifolia* Pohl, *Jatropha elegans*) termasuk dalam famili Euphorbiaceae adalah tanaman semak, tumbuh berumpun, tingginya mencapai 1,8 meter, daun memiliki petiola yang

panjang, ditutupi oleh rambut, batang berkayu, bulat, warnanya cokelat, banyak bercabang. Daun tunggal, bertangkai panjang, helaian daun bulat telur sungsang sampai bulat, berbagi 3-5, taju runcing, panjang 7-22 cm, lebar 6-20 cm, daun muda berwarna keunguan, daun tua warnanya ungu kecokelatan^{2,9,10}. Gambar tumbuhan jarak merah dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Tumbuhan Jarak Merah

II. Metode Penelitian

2.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan dari bulan Februari hingga April 2016 di Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas, Universitas Andalas, Padang.

2.2 Bahan Kimia, Peralatan, dan Instrumentasi

A. Bahan Kimia

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah heksana, etil asetat, dan metanol, silika gel 60 mesh, plat kromatografi lapis tipis (silika gel 60 F₂₅₄), DMSO, besi (III) klorida, bubuk magnesium (Mg), asam sulfat 2N, akuades, natrium hidroksida, ammonia dan kloroform, asam klorida, akuades, anhidrida asetat, natrium hidroksida 1%, kloroform, ammonia.

B. Peralatan dan Instrumentasi

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah aluminium foil seperangkat alat distilasi, kamera, kolom kromatografi, neraca analitik, botol kaca gelap, corong, lampu UV $\lambda = 254$ dan 365 nm, pipa kapiler dan berbagai peralatan gelas yang umum digunakan di laboratorium.

2.3 Sampel Ekstrak Etil Asetat

Tumbuhan jarak merah sebagai sampel diuji ke Herbarium Jurusan Biologi FMIPA UNAND untuk diidentifikasi nama ilmiah beserta spesies. Sampel didapatkan dari penelitian sebelumnya yaitu ekstrak etil asetat yang diperoleh dengan cara maserasi (perendaman). Serbuk halus akar jarak merah (± 980 gram) dimasukkan ke dalam tiga buah botol gelap yang masing-masing botol berisi ± 330 gram sampel, kemudian ditambahkan pelarut heksana, etil asetat, dan metanol masing-masingnya sampai sampel terendam semua kira-kira 2 cm diatas permukaan sampel. Maserasi dilakukan selama 3-4 hari. Hasil maserasi kemudian disaring dan dipekatkan menggunakan rotary evaporator sehingga diperoleh ekstrak pekat heksana, etil asetat, dan metanol. Perendaman dilakukan berulang-ulang sebanyak enam kali. Semua ekstrak pekat heksana, etil asetat, dan metanol yang diperoleh digabung kemudian ditimbang. Ekstrak yang diambil sebagai sampel adalah ekstrak etil asetat yang disimpan didalam freezer.

2.4 Pelaksanaan Penelitian

2.4.1 Uji Profil Fitokimia Ekstrak Etil Asetat

Ekstrak etil asetat akar jarak merah dimasukkan kedalam tabung reaksi kemudian ditambahkan metanol lalu ditambahkan kloroform 1 mL dan dikocok. Setelah didiamkan terbentuk dua lapisan dan dipisahkan. Lapisan air digunakan untuk uji senyawa flavonoid, fenolik, dan saponin, sedangkan lapisan kloroform digunakan untuk uji senyawa terpenoid dan steroid.

a. Uji Flavonoid

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

b. Uji Fenolik

1 mL lapisan air dipipet dan dimasukkan ke dalam tabung reaksi, kemudian tambahkan setetes pereaksi besi (III) klorida, terbentuknya warna biru sampai ungu menandakan adanya kandungan senyawa fenolik.

c. *Uji Saponin*

1 mL lapisan air dipipet dan dimasukkan ke dalam tabung reaksi lalu dikocok kuat-kuat, terbentuknya busa yang tidak hilang dengan penambahan beberapa tetes asam klorida pekat menunjukkan adanya kandungan senyawa saponin.

d. *Uji Triterpenoid dan Steroid*

Lapisan kloroform diambil 1 pipet tetes dan dimasukkan ke dalam tiga lubang plat tetes. Dari tiga lubang tersebut, lubang pertama digunakan sebagai kontrol (tidak ditambahkan pereaksi), lubang kedua ditambahkan asam sulfat pekat, dan lubang ketiga ditambahkan asam sulfat pekat dan anhidrida asetat. Terbentuknya warna hijau sampai hijau kebiruan pada lubang kedua menandakan adanya steroid, bila terbentuknya warna merah atau merah ungu pada lubang ketiga menandakan adanya triterpenoid.

e. *Uji Alkaloid*

Ekstrak etil asetat ditambahkan dengan 10 mL kloroform dan ammonia 0,05 N, kemudian ditambahkan ke dalam ekstrak kloroform 10 tetes asam sulfat 2 N dan dikocok secara perlahan. Biarkan sejenak sampai terbentuk pemisahan lapisan asam dan kloroform. Lapisan asam diambil dan dimasukkan ke dalam tabung reaksi dan ditambahkan pereaksi Meyer. Terbentuknya endapan putih menandakan positif kandungan senyawa alkaloid.

f. *Uji Kumarin*

Ekstrak etil asetat akar jarak merah di totolkan pada plat KLT selanjutnya dielusi menggunakan pelarut organik dengan beberapa perbandingan eluen yaitu heksan dan etil asetat 8:2 dan 1:9. Selanjutnya dilihat warna fluoresensi dengan lampu UV 365 nm. Kemudian noda disemprot larutan NaOH 1% dan pengamatan dilakukan kembali dengan lampu UV 365 nm. Adanya kumarin ditandai dengan warna fluoresensi biru terang.

2.5 *Uji Kromatografi Lapis Tipis (KLT)*

Ekstrak etil asetat akar jarak merah yang positif mengandung kumarin diambil sebanyak 1 gram dan kemudian dilarutkan dengan pelarutnya. Kemudian dilakukan uji kromatografi lapis tipis

(KLT) untuk melihat pola noda pemisahan yang bagus dengan menggunakan beberapa perbandingan eluen yang dimulai dari heksana 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:0 hingga metanol 10:0.

2.6 *Isolasi Senyawa Kumarin*

Sebanyak 7 gram ekstrak etil asetat dikromatografi kolom, fasa diam yang digunakan adalah silika gel 60 mesh dengan jumlah 140 gram. Kolom dipacking dengan cara memsuspensikan silika gel dengan heksana, lalu dimasukkan secara perlahan ke dalam kolom yang bagian bawah kolom telah diberi kapas. Ekstrak etil asetat yang akan dikromatografi dipreabsorpsi terlebih dahulu dengan cara mencampurkan ekstrak kental dengan silika gel (1:1) setelah kering dan berbentuk seperti pasir silika kemudian dimasukkan ke dalam kolom. Selanjutnya dilakukan dielusi dengan menggunakan pelarut heksana dan etil asetat sebagai eluen dengan sistem SGP (*step gradient polarity*).

Hasil kromatografi kolom ditampung dengan vial-vial kemudian dikeringkan dan diuji dengan Kromatografi Lapis Tipis (KLT), kemudian dimonitoring dibawah lampu UV pada panjang gelombang 254 nm dan 365 nm serta beberapa penampak noda. Berdasarkan hasil KLT vial yang memiliki pola noda dengan nilai R_f yang sama digabungkan dan dari hasil penggabungan tersebut didapatkan beberapa fraksi yang masing-masing dilakukan uji fitokimia. Fraksi yang positif mengandung senyawa kumarin dipilih untuk dimurnikan dengan metode kromatografi kolom kembali dengan menggunakan metode SGP (*step gradient polarity*) dengan eluen heksana: etil asetat.

Senyawa hasil isolasi yang didapatkan dilakukan uji KLT. Senyawa hasil isolasi dilarutkan dengan etil asetat, larutan senyawa hasil isolasi ditotolkan pada plat KLT dan dielusi dengan eluen heksana dan etil asetat dengan berbagai perbandingan eluen dan beberapa penampak noda seperti Lieberman Burchard, NaOH 10%, reagen sitoborat, ammonia, dan uap I₂.

2.7 Uji Toksisitas dengan Metode BSLT

a. Pembenihan Udang

Hewan percobaan yang digunakan adalah larva udang *Artemia salina* Leach. Larva ini diperoleh dengan cara menetas telur udang selama 48 jam dalam wadah pembiakan. Wadah pembiakan terdiri atas dua bagian yaitu bagian terang dan bagian gelap. Wadah pembiakan ini kemudian diisi dengan air laut, dan telur udang yang akan ditetaskan ditempatkan pada bagian gelap. Setelah menetas larva akan berenang menuju bagian terang. Selanjutnya larva *Artemia salina* Leach ini digunakan untuk uji sitotoksisitas.

b. Persiapan Wadah Uji

Wadah yang digunakan dalam uji toksisitas adalah botol vial. Sebanyak 10 vial disiapkan untuk masing-masing ekstrak dalam pengujian ini dan 4 vial untuk larutan kontrol. Larutan uji terdiri dari 5 variasi konsentrasi yaitu 50, 100, 150, 200 dan 250 µg/mL yang masing-masing variasi dilakukan pengerjaan secara duplo.

c. Persiapan Larutan Uji dan Kontrol

Persiapan sampel dilakukan dengan menimbang masing-masing sampel uji (ekstrak etil asetat, fraksi c, fraksi e, dan fraksi j) sebanyak 10 mg, kemudian dilarutkan dengan metanol dalam labu ukur 100 mL, sehingga didapatkan konsentrasi sampel 1000 µg/mL yang merupakan larutan induk. Dari larutan induk ini dibuat bermacam variasi konsentrasi larutan uji yaitu 50, 100, 150, 200 dan 250 µg/mL dengan pelarut metanol. Kemudian larutan uji dimasukkan ke dalam vial dan dibiarkan menguap pelarut metanolnya. Selanjutnya ditambahkan dengan 50 µL larutan DMSO, untuk kontrol digunakan 50 µL DMSO ditambah dengan air laut sampai volume 5 mL.

d. Pengujian Toksisitas

Pengujian totoksisitas dilakukan berdasarkan pada metode Meyer, B. N. *et al.* dengan modifikasi. Masing-masing larutan uji dan larutan kontrol ditambahkan air laut dan dimasukkan sebanyak 10 ekor larva udang yang telah ditetaskan. Setelah itu, volume masing-masing larutan dicukupkan hingga 5 mL dengan air laut. Jumlah larva yang mati diamati setiap 4 jam dalam 24 jam. Jumlah larva yang

mati dihitung setelah 24 jam. Data ini diperlukan untuk menghitung persentase kematian dan untuk menentukan nilai probit. Nilai LC_{50} dihitung menggunakan persamaan regresi dari log konsentrasi dan nilai probit. Berdasarkan hasil uji toksisitas masing-masing ekstrak, ekstrak etil asetat dari tumbuhan rumput mutiara merupakan ekstrak paling aktif. Maka dari itu, ekstrak etil asetat digunakan untuk proses isolasi selanjutnya yaitu dengan kromatografi kolom^{18,19}.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Uji Profil Fitokimia Ekstrak Etil Asetat

Hasil uji kandungan metabolit sekunder dari akar jarak merah mengandung senyawa metabolit sekunder diantaranya alkaloid, flavonoid, fenolik, kumarin, saponin, triterpenoid dan steroid.

3.2 Hasil Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Hasil pengujian ekstrak etil asetat didapatkan bahwa hasil elusi dengan eluen heksana : etil asetat dan etil asetat : metanol dengan perbandingan 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 dan 0:10 mengandung senyawa utama yang terdapat didalam ekstrak etil asetat yaitu senyawa kumarin yang digunakan untuk kromatografi kolom dengan kondisi perbandingan eluen yang baik yaitu heksana:etil asetat 8:2.

3.3 Isolasi Senyawa Kumarin

Hasil kromatografi kolom diperoleh 469 vial. Setelah dikelompokkan berdasarkan hasil uji KLT diperoleh 17 fraksi yang lebih sederhana. Berdasarkan pola pemisahan noda dari semua fraksi gabungan terlihat bahwa fraksi yang memiliki kromatogram yang paling sederhana yaitu fraksi J. Fraksi J (vial 182-216) memperlihatkan pola noda yang terpisah sempurna pada KLT, dimana terdapat noda utama yang bulat, yang terpisah baik, dan memiliki R_f yang ideal yaitu 0,35 ; 0,75, dan juga memperlihatkan adanya butiran-butiran kristal pada dinding vial. Kristal pada fraksi J ini terdapat noda dengan fluoresensi berwarna biru yang mengidentifikasikan adanya senyawa kumarin. Kemudian dikromatografi kolom kembali dengan cara menggunakan pelarut yang kepolaran bertingkat atau *Step Gradient Polarity* (SGP) dengan menggunakan fasa gerak

heksana : etil asetat (9.5:1.5) sebanyak 100 mL dan fasa diam silika gel, proses pengelusan dimulai dari tingkat kepolaran yang rendah kemudian dinaikkan kepolarannya secara perlahan dengan kenaikan perbandingan eluen sebesar 0.5 setiap masing-masing perbandingan eluen. Hasil kromatografi didapatkan 139 botol. Kemudian dimonitor dengan KLT menggunakan eluen heksan, etil asetat, aseton, dan metanol dengan perbandingan 8:2, 7:3, 6:4, dan 5:5 dan penampak noda lampu UV 254 dan 365 nm serta reagen Liebermann-Burchard dan NaOH 1%.

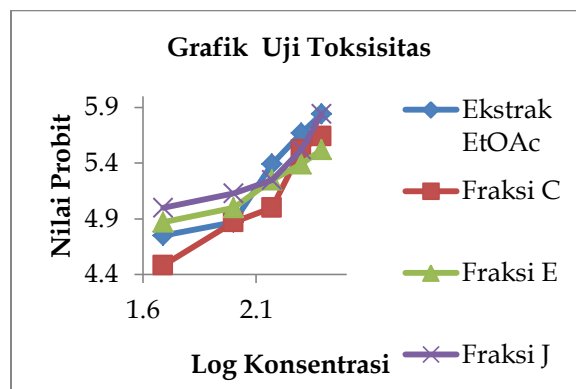
Setelah dimonitor dengan KLT pada masing-masing vial yang dilakukan dengan 2 plat, 1 plat KLT untuk uji senyawa kumarin dan 1 plat KLT lagi untuk uji triterpenoid, dari hasilnya didapatkan kedua plat positif yang menunjukkan adanya 1 noda tunggal dan kedua senyawa tersebut tepat berada pada kondisi pola noda yang sama pada vial ke 51-67, yang menunjukkan adanya fluoresensi berwarna biru dan semakin terang setelah penambahan NaOH 1% dan menunjukkan adanya senyawa triterpenoid setelah penambahan Liebermann-Burchard. Dengan demikian senyawa yang didapatkan adalah suatu senyawa kumarin yang mengikat triterpenoid. Pada penelitian sebelumnya, telah dilaporkan bahwa adanya senyawa kumarin mengikat terpenoid. Menurut Phi-Hung Nguyen *et al.* telah melakukan isolasi 9 senyawa *terpenylated coumarins* daun *Zanthoxylum schinifolium*¹². Ahmed A juga melakukan studi lebih lanjut pada isolasi ekstrak CH_2Cl_2 dari akar *Ferula sinaica* menghasilkan 6 senyawa seskuiterpen kumarin, 2 diantaranya senyawa baru dan 6 senyawa seskuiterpen, 1 senyawa diantaranya adalah senyawa baru yang lebih dikenal dengan monoterpen¹³.

3.4 Uji Toksisitas dengan Metode BSLT

Pengujian dilakukan terhadap sampel yang berasal dari pada ekstrak etil asetat tanaman jarak merah lalu dibandingkan dengan fraksi C, E, dan J hasil kromatografi kolom, tujuannya untuk memperkuat dugaan terhadap perbedaan sifat toksik yang ada dalam sampel, selain itu juga karena adanya senyawa metabolit sekunder yaitu senyawa golongan kumarin yang terdapat dalam sampel. Kemudian

dilakukan uji toksisitas terhadap masing-masing fraksi secara metode BSLT dengan larva udang *Artemia salina* Leach, yang menggunakan jumlah larva tiap vial uji adalah 10 ekor dan tiap konsentrasi dilakukan dua kali pengulangan.

Dalam mengamati pertumbuhan. Percobaan dilakukan dengan lima variasi konsentrasi yaitu 50, 100, 150, 200, dan 250 $\mu\text{g/mL}$ sampel uji yang memberikan pengaruh yang berbeda terhadap kematian larva udang *Artemia salina* Leach. Dari hasil uji toksisitas dapat dilihat bahwa larva udang *Artemia salina* L pada sampel uji untuk fraksi J memiliki persentase kematian mendekati 50% dalam selang waktu 12 jam. Sedangkan untuk ekstrak etil asetat, fraksi C, dan fraksi E pada konsentrasi dan waktu yang sama, memiliki persentase kematian yang lebih kecil dari 50%. Dari hasil uji toksisitas diatas didapatkan grafik perbandingan antara nilai Log konsentrasi dengan nilai probit untuk menentukan nilai LC_{50} yang dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Grafik uji toksisitas akar jarak merah (*Jatropha gossypifolia* L.)

Nilai LC_{50} membuktikan tingginya aktivitas toksisitas pada fraksi J dibandingkan dengan sampel uji lainnya. Suatu zat dikatakan aktif atau toksik bila nilai $\text{LC}_{50} < 1000 \mu\text{g/mL}$ untuk ekstrak dan $< 30 \mu\text{g/mL}$ untuk suatu senyawa. Nilai LC_{50} pada masing-masing sampel uji dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 1. Nilai LC₅₀ untuk Ekstrak Etil Asetat, Fraksi C, Fraksi E, dan Fraksi J.

No.	Sampel Uji	LC ₅₀ (µg/mL)
1	Ekstrak Etil Asetat	84,2545
2	Fraksi C (2.222 g)	111,8789
3	Fraksi E (0.616 g)	77,9086
4	Fraksi J (0.348 g)	61,8231

Berdasarkan uji toksisitas menggunakan metode BSLT diketahui bahwa dari ke empat sampel uji akar jarak merah, fraksi C senyawa hasil kromatografi kolom bersifat toksik aktif namun kemampuannya lebih lemah dibandingkan dengan ekstrak etil asetat dan fraksi E dengan nilai LC₅₀ yaitu 111,8789 µg/mL. Sedangkan fraksi J yang memiliki kemampuan toksisitas yang sangat tinggi dengan nilai LC₅₀ yaitu sebesar 61,8231 µg/mL, hal ini disebabkan karena kemampuan senyawa kumarin yang terdapat pada sampel uji. Berdasarkan penelitian terdahulu Jae-Chul Jung melaporkan bahwa senyawa 4-hidroksikumarin dilaporkan berpotensi baik dalam aktivitas antikanker. Oleh karena itu, dalam hal skrining pendahuluan senyawa antikanker baru yang akan dilakukan dimulai dari seri hidroksi kumarin, dihidroksi kumarin, dan trihidroksi kumarin¹⁴.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa akar jarak merah mengandung senyawa metabolit sekunder flavonoid, kumarin, triterpenoid, steroid, alkaloid, fenolik dan saponin. Dari ekstrak etil asetat yang telah diisolasi mengandung senyawa golongan kumarin yang berwarna putih kekuningan dan berbentuk padatan. Ekstrak etil asetat pada tanaman jarak merah (*Jatropha gossypifolia* L.) yang memiliki toksisitas yang tinggi yaitu pada Fraksi J (0,348 g) dengan nilai LC₅₀ sebesar 61,8231 µg/mL.

V. Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih kepada Analis Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam Ibu Mitralena yang mendukung peneliti baik secara langsung maupun tidak langsung dalam menjalankan penelitian ini.

Referensi

1. Manitto, P., 1992,. Buio sintesis Produk Alami. IKIP Semarang Press : Semarang.
2. Dalimartha, S., Atlas, 2006, Tumbuhan Obat Indonesia Jilid 4, Puspa Swara Anggota IKAPI : Jakarta.
3. Dorly, Potensi Tumbuhan Obat di Indonesia dalam Pengembangan industri agromedis, 2006, Pengantar Falsafah Sains (PPS 702) Sekolah Pasca Sarjana/S3 Institut Pertanian Bogor : Bogor.
4. Zhang, X.P, Zhang, M.L, Su, X.H, Huo, C.H, Gu, Y.C, Shi, Q.W, 2009, Chemical constituents of the plants from genus *Jatropha*, *Chemistry and Biodiversity*, 6 (12), 2166–2183.
5. Juliana, F.S., Raquel, B.G., 2014, *Jatropha gossypifolia* L. (Euphorbiaceae) : A Review of Traditional Uses, Phytochemistry, Pharmacology, And Toxicology of This Medicinal Plant. *Journal Hindawi Publishing Corporation*. 20 (14), 32
6. Devappa, R.K., Makkar, H. P. S., Klaus, B., 2010, *Jatropha* Diterpen : A Review. *J Am Oil Chem Soc*.
7. Sabandar, W., Carla, N., Ahmat., F.M.J.I., Sahidin., 2013, Medicinal property, phytochemistry and pharmacology of several *Jatropha* (Euphorbiaceae), *A review Phytochemistry*. (85), 7-29.
8. Conoideus, L., 2010, Hasil Uji Toksisitas Secara Brine Shrimp Lethality Test, *Skrripsi Sarjana. Universitas Sebelas Maret : Surakarta*.
9. Kirtikar, K.R., Basu, B.D., 1980, Potential analgesic & anti-pyretic herbal drugs, *A comparative review of marketed products. Indian Medicinal Plants*. (III).
10. Ogundare, A.O., 2007, Antimicrobial Effects of *Tithonia diversifolia* and *Jatropha gossypifolia* Leaf Extract, *Trends In Applied Sciences Research*, 2(2): 145- 150.
11. Csurches, S., Edwards, R., 1998, Potential Environmental Weeds In Australia. *The Director of The National Parks and Wildlife, Canberra*.
12. Jae, C., and Oee-Sook, P., 2009, Synthetic Approaches and Biological Activities of 4-Hydroxycoumarin Derivatives, *Molecules*, 14 (1), 4790-4803.

13. Nguyen, P.H., **2015**, Anti-inflammatory terpenylated coumarins from the leaves of *Zanthoxylum schinifolium* with α -glucosidase inhibitory activity, *J Nat Med.* (10), 07-10.
14. Ahmed, A., **1999**, Sesquiterpene coumarins and sesquiterpenes from *Ferulasinaica*. *Phytochemistry*, (50), 109-112.

INHIBISI KOROSI BAJA St.37 OLEH EKSTRAK TEH (*Camellia sinensis*) DALAM MEDIUM KOROSIF HCl : EFEK SINERGIS OLEH ION IODIDA

Mayesha Yusan, Yeni Stiadi*, Emriadi

Laboratorium Elektrokimia/Fotokimia, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: yenistiadi@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Corrosion inhibition of St. 37 steel had been studied using weight loss method and potentiodynamic polarization. It was found the corrosion rate decreases with the addition of the tea plant extracts, and increases with the increase of HCl concentration and temperature. I⁻ anion of potassium iodide can increase the value efficiency inhibition of the corrosion inhibition on steel. The highest inhibition efficiency is 82.1s9% in 1.0 M HCl medium and 2% concentration of tea extract. With the addition of 5 mM KI, inhibition efficiency value reached 88.75 %. Potentiodynamic polarization Method showed a decrease in the corrosion current of 0.97 mA/cm² by the addition of 2 % extract + 5 mM KI in a medium of 1.0 M HCl, with inhibition efficiency value 89.28 %.

Keywords: corrosion, corrosion inhibition, inhibition efficiency, *Camellia sinensis*, potassium iodide, potentiodynamic, HCl.

I. Pendahuluan

Korosi menyebabkan daya guna suatu logam mengalami penurunan, sedangkan material logam seperti baja diketahui banyak dibutuhkan dalam berbagai keperluan misalnya untuk bahan-bahan bangunan, bahan bodi mobil, dan peralatan industri.^[1,2] Korosi merupakan suatu reaksi elektrokimia yang bersifat alamiah dan berlangsung spontan. Korosi tidak dapat dihentikan sama sekali, hanya mampu dikendalikan agar dapat memperlambat kerusakan terhadap materi. Mengacu kepada kerugian yang ditimbulkan akibat peristiwa korosi tersebut, diperlukanlah pengendalian terhadap korosi. Metoda yang umumnya digunakan untuk meminimalisir dampak negatif dari korosi adalah dengan penggunaan inhibitor korosi. Inhibitor ini dapat berupa senyawa anorganik maupun organik. Salah satu senyawa organik yang mampu diaplikasikan sebagai penghambat laju korosi dapat berasal dari senyawa tanin yang diekstrak dari tumbuh-tumbuhan. Penggunaan inhibitor korosi dari ekstrak tumbuhan ini telah menjadi penelitian yang sangat berkembang karena sifatnya yang ramah lingkungan, mudah didegradasi, tidak mengandung senyawa toksik, mudah diperoleh dan murah biaya.^[10-14]

Inhibisi korosi diketahui mengadsorpsi pada permukaan logam dengan menggantikan molekul air di permukaan dan membentuk lapisan penghalang. Efisiensi inhibisi tergantung pada sifat mekanik, struktur kimia dari lapisan adsorpsi terbentuk dalam kondisi tertentu. Beberapa penelitian terakhir menunjukkan sifat inhibisi korosi yang baik menggunakan produk alami yang berasal dari tumbuhan. Senyawa tanin, alkaloid, asam amino, katekin dikenal sebagai zat penghambat korosi.^[4,21,22]

Teh (*Camellia sinensis*) merupakan tanaman yang dikenal memiliki daya antioksidan alami, sehingga daunnya biasa dimanfaatkan untuk dikonsumsi. Pada bagian batang serta akar tanaman yang umumnya hanya dijadikan sebagai pupuk kompos, ternyata juga mengandung senyawa polifenol seperti tanin, yang mampu memberikan efek positif dalam pengendalian korosi. Oleh karena itu ekstrak tanaman ini dapat dimanfaatkan sebagai inhibitor korosi logam, seperti penggunaan bagian batang dan akar tanaman teh yang telah dilakukan pada penelitian ini.^[25-28]

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui efisiensi inhibisi (EI) dari ekstrak tanaman teh (*Camellia sinensis*) pada korosi baja St. 37

menggunakan medium asam klorida dengan menghitung laju korosinya, mengukur arus korosi dan karakter inhibisi dari tanaman teh dengan penentuan energi aktivasi, mengetahui pengaruh efek sinergis dari ion iodida. Penggunaan ekstrak teh sebagai inhibitor yang ramah lingkungan dan tidak toksik, sehingga kerugian akibat korosi dapat dikurangi. Tanaman teh dimaserasi dengan metanol untuk mendapatkan ekstrak pekat dari tanaman tersebut, yang digunakan pada analisis pengurangan berat dan analisis polarisasi potensi dinamik.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan Kimia, Peralatan dan Instrumentasi

Bahan yang digunakan yaitu : Baja St. 37, Batang dan ranting tanaman teh (*Camellia sinensis*), Metanol (CH_3OH), Kalium Iodida (KI), Asam klorida (HCl) p.a (Merck), Aseton (CH_3COCH_3) p.a (Merck), FeCl_3 , Akuabides.

Peralatan yang digunakan : Neraca analitik, Potensiostat eDaq, Jangka sorong digital caliper Inoki, Rotary evaporator, Hotplate, termometer, magnetic barr, ampelas besi, dan alat-alat gelas.

2.2. Prosedur Penelitian

2.2.1. Pengerjaan awal spesimen

Baja St. 37 berbentuk batangan dipotong ukuran diameter ± 2.5 cm dan ketebalan ± 0.5 cm. Kemudian dihaluskan permukaannya dengan menggunakan ampelas besi, dan setelah itu dibilas dengan akuabides. Selanjutnya baja disemprot atau dibilas dengan aseton. Setelah itu baja dikeringkan dalam oven (60°C). Selanjutnya baja diukur diameter dan ketebalannya dengan jangka sorong. Baja ditimbang berat awalnya (m1) dengan menggunakan neraca analitik.

2.2.2. Pembuatan ekstrak teh (*Camellia sinensis*)

Bagian batang dan ranting tanaman teh segar dipotong kecil-kecil, dikeringanginkan dan selanjutnya diserbukkan. Sebanyak 350 gram serbuk teh kering dimaserasi selama 7 hari. Ekstrak teh yang telah dimaserasi kemudian disaring, dan diuapkan pelarutnya dengan menggunakan rotary evaporator. Ekstrak pekat tanaman teh yang diperoleh selanjutnya diletakkan ke dalam beaker gelas 100 mL, untuk kemudian dibuat larutan inhibisi dengan

konsentrasi yang berbeda-beda [0.5 ; 1.0 ; 1.5 ; dan 2.0 %].

2.2.3. Uji kualitatif ekstrak teh

Ekstrak metanol tanaman teh (*Camellia sinensis*) dimasukkan ke dalam tabung reaksi. Beberapa tetes FeCl_3 ditambahkan ke dalam tabung reaksi. Uji tanin dalam sampel positif apabila hasil menunjukkan warna hijau kehitaman atau biru tua.

2.2.4. Pembuatan larutan induk ekstrak teh (*Camellia sinensis*) 5 %

Ekstrak pekat tanaman teh (*Camellia sinensis*) ditimbang sebanyak 5 gram dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL. Ekstrak induk yang telah dibuat perlu distirer untuk melarutkan ekstrak teh yang mengendap (agar larutan homogen).

2.2.5. Pembuatan media korosif HCl tanpa inhibitor (blanko)

Larutan induk HCl 2 M dibuat dengan memipet 16,56 mL larutan HCl 37 % ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuabides hingga tanda batas. Untuk selanjutnya dibuat larutan standar dengan variasi konsentrasi 0.2 ; 0.6 ; 1.0 ; dan 1.4 % pada labu 50 mL. Medium korosif ini digunakan pada pengujian tanpa inhibitor (blanko) untuk penentuan hari (waktu) optimum.

2.2.6. Pembuatan larutan medium korosif dengan penambahan ekstrak teh

Ekstrak induk tanaman teh (*Camellia sinensis*) sebesar 5 % (g/V) selanjutnya dibuat menjadi larutan inhibitor dengan variasi konsentrasi 0.5 ; 1.0 ; 1.5 ; dan 2%. Larutan inhibitor tersebut dicampurkan dengan medium HCl 0.2 ; 0.6 ; 1.0 ; dan 1.4 M pada labu 50 mL. Larutan ini digunakan sebagai pengujian pengaruh ekstrak tanaman teh sebagai inhibitor terhadap daya korosif medium HCl pada spesimen baja St. 37.

2.2.7. Pembuatan larutan medium korosif HCl dengan penambahan kalium iodida

Kalium iodida (KI) dengan konsentrasi sebesar 5 mM ditambahkan ke dalam masing-masing konsentrasi medium korosi, yaitu HCl 0.2 ; 0.6 ; 1.0 dan 1.4 M. Perlakuan ini dilakukan untuk uji pengaruh KI memperlambat laju korosi terhadap spesimen baja dalam medium korosif.

2.2.8. Pembuatan larutan medium korosif HCl dengan penambahan ekstrak teh dan KI

Sebanyak 5 mM Kalium Iodida (KI) ditambahkan ke dalam campuran medium HCl (0.2 ; 0.6 ; 1.0 ; 1.4 M) dengan inhibitor (0.5 ; 1.0 ; 1.5 dan 2.0 %) pada labu ukur 50 mL.

2.2.9. Penentuan kehilangan berat

Elektroda baja lunak St. 37 yang telah dibersihkan, direndam dalam 50 mL variasi larutan medium korosif HCl tanpa inhibitor (blanko) dengan variasi waktu 4, 8 dan 12 hari, untuk penentuan hari (waktu) optimum. Elektroda juga direndamkan dalam medium korosif HCl, yang masing-masingnya ditambahkan inhibitor, kalium iodida, dan inhibitor + KI (perlakuan 2.2.6–2.2.8) selama waktu optimum. Baja yang telah direndam kemudian dicuci dengan akuabides, selanjutnya digosok permukaan baja yang terkorosi dengan menggunakan sikat halus, dan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 10 menit. Ditimbang berat elektroda baja dengan neraca analitik, dan kemudian dihitung berat baja sebagai berat akhir (m_2). Ditentukan nilai kehilangan beratnya dengan cara mengurangkan berat awal baja (m_1) dengan berat akhirnya (m_2). Dari selisih berat elektroda baja yang telah diketahui, maka dapat ditentukan laju korosinya.

2.2.10. Penentuan energi aktivasi

Baja direndam ke dalam medium HCl (kondisi optimum), dengan beberapa perlakuan : tanpa penambahan ekstrak (blanko), dengan penambahan ekstrak, penambahan KI, serta dengan adanya penambahan ekstrak + KI. Kemudian dilakukan perendaman selama 7 jam dengan memberlakukan variasi suhu untuk tiap-tiap medium (30 ; 40 ; 50 ; dan 60°C). Setelah diangkat, baja dicuci dan dikeringkan, kemudian ditimbang dan dinyatakan sebagai berat akhir.

2.2.11. Pengukuran polarisasi potensiodinamik

Elektroda yang digunakan yaitu elektroda baja sebagai elektroda kerja, elektroda Pt sebagai elektroda pembantu, dan elektroda Ag / AgCl sebagai elektroda pembanding. Pengukuran polarisasi potensiodinamik dilakukan dengan mencelupkan ketiga elektroda ke dalam bejana berisi medium dengan berbagai kondisi : HCl (kondisi optimum), HCl + KI 5 mM, HCl +

inhibitor (0.5 ; 1.0 ; 1.5 ; dan 2.0 %), HCl + inhibitor + KI 5 mM. Kemudian dihubungkan dengan alat potensiostat dan diatur potensial, sehingga diperoleh kurva hubungan antara potensial (E) berbanding arus (I).

III. Hasil dan Pembahasan

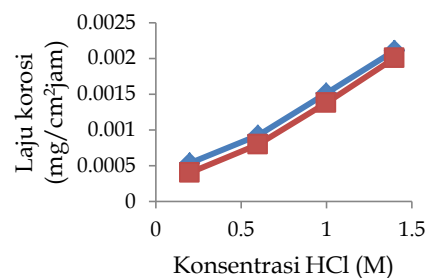
3.1. Analisis Kualitatif Ekstrak Teh

Dari uji kualitatif yang telah dilakukan, terbukti di dalam ekstrak tanaman teh positif mengandung senyawa tanin yang dilihat dari perubahan warna larutan dari coklat menjadi hijau kehitaman.

3.2. Analisis Pengujian Kehilangan Berat

3.2.1. Pengaruh penambahan KI 5 mM terhadap laju korosi pada baja dalam variasi medium HCl

Metoda kehilangan berat digunakan untuk menentukan laju korosi pada baja St. 37. Dalam penentuan kehilangan berat baja ini, dilakukan perendaman baja dalam larutan medium HCl [0.2 ; 0.6 ; 1.0 dan 1.4 M] selama 4 hari. Sifat asam klorida yang merupakan oksidator kuat, mampu mengoksidasi atom Fe pada baja menjadi Fe^{2+} .^[29]



Gambar 1. Pengaruh variasi konsentrasi HCl terhadap laju korosi baja tanpa KI, dan dengan penambahan KI 5 mM, selama 4 hari. (—□— : dengan 5 mM KI; —◇— : tanpa penambahan KI)

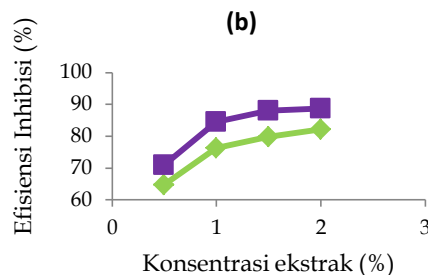
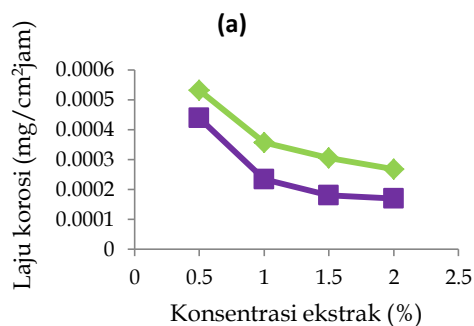
Dari gambar 1 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi medium HCl maka semakin besar pula laju korosinya. Meningkatnya laju korosi ini disebabkan oleh bertambahnya jumlah ion agresif H^+ dalam larutan yang mendegradasi baja tersebut, sehingga terjadinya peristiwa korosi. Sedangkan dengan penambahan KI sebesar 5 mM ke dalam medium korosif, menyebabkan laju korosi menurun. Penurunan laju korosi ini diakibatkan karena adanya ion I^- yang disumbangkan oleh KI mampu menghalangi penyerangan ion

agresif H^+ , sehingga laju korosinya menjadi lebih rendah.^[6,29,31]

3.2.2. Pengaruh penambahan variasi ekstrak teh terhadap laju korosi dan efisiensi inhibisi pada baja tanpa KI, dan dengan penambahan KI 5 mM.

Dengan metoda kehilangan berat ditentukan pula pengaruh penambahan ekstrak dalam menurunkan laju korosi baja. Senyawa tanin dari ekstrak teh diharapkan mampu menjadi inhibitor alami yang dapat memberikan daya hambat terhadap korosi. Konsentrasi inhibitor yang digunakan adalah 0.5 ; 1.0 ; 1.5 ; dan 2.0 %

Gambar 2(a) memperlihatkan kondisi adanya penambahan variasi konsentrasi ekstrak, menyebabkan laju korosif menurun. Penurunan laju korosi terjadi secara perlahan seiring dengan meningkatnya konsentrasi ekstrak yang digunakan. Efek daya hambat korosi terjadi karena terdapatnya gugus OH^- pada senyawa tanin yang terkandung dalam ekstrak teh tersebut. Gugus OH^- ini akan bereaksi dengan ion Fe dari baja, dan kemudian membentuk senyawa kompleks Fe dengan tanin (organologam) yang mampu memberikan perlindungan efektif terhadap permukaan logam, sehingga ketika muncul serangan ion H^+ dari medium asam akan terhalangi akibat adanya lapisan ekstrak yang teradsorpsi pada permukaan baja. Penambahan KI 5 mM menyebabkan laju korosi semakin menurun, karena adanya peristiwa adsorpsi senyawa tanin dari ekstrak teh dan ion I^- dari KI pada permukaan baja, sehingga serangan ion agresif H^+ dalam medium HCl dapat dihalangi dengan lebih efektif.^[6,28,29]

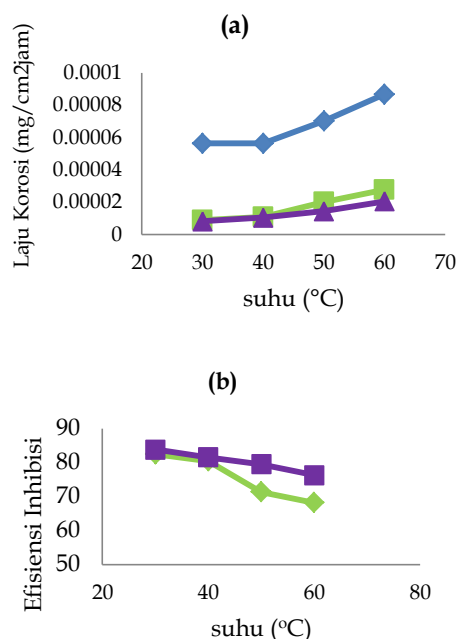


Gambar 2. Pengaruh penambahan variasi ekstrak teh (0.5 ; 1.0 ; 1.5 ; 2.0 M) terhadap (a) laju korosi dan (b) efisiensi inhibisi baja tanpa KI, dengan penambahan KI 5 mM, dalam medium HCl 1 M, selama 4 hari (—◇— : ekstrak tanpa KI; —□— : ekstrak + KI 5 mM)

Gambar 2(b) menunjukkan penurunan laju korosi dan peningkatan EI, seiring dengan adanya penambahan konsentrasi ekstrak. Hal ini disebabkan karena terbentuknya suatu lapisan peindung pada permukaan baja. Untuk melihat efek sinergisnya, ditambahkan 5 mM KI ke dalam campuran larutan korosif HCl 1 M dengan variasi konsentrasi ekstrak teh 0.5 ; 1.0 ; 1.5 ; dan 2.0%. Dari percobaan, diketahui bahwa KI mampu meningkatkan keefektifan daya hambat dari ekstrak tersebut.^[29,31]

Efisiensi inhibisi korosi tertinggi pada baja dalam medium HCl 1 M dengan 2 % ekstrak adalah 82.19 % (laju korosi 4.02×10^{-3}). Setelah ditambahkan 5 mM KI, nilai EI meningkat menjadi 88.75 % (laju korosi 1.69×10^{-3}). KI telah memberikan efek sinergis terhadap ekstrak teh, karena memiliki kemampuan untuk meningkatkan efisiensi inhibisi dari ekstrak tersebut. Peristiwa itu terjadi karena KI diketahui memiliki anion, dimana ion I^- dari Kalium iodida mampu meningkatkan daya adsorpsi inhibitor.^[6,31]

3.2.3. Pengaruh suhu terhadap laju korosi dan efisiensi inhibisi baja dalam medium HCl selama 7 jam. (tanpa ekstrak, dengan ekstrak, serta dengan adanya penambahan ekstrak + KI)



Gambar 3. Pengaruh suhu (30, 40, 50, dan 60°C) terhadap (a) laju korosi dan (b) efisiensi inhibisi baja dalam medium HCl 1 M tanpa ekstrak, dengan ekstrak, dan penambahan ekstrak + KI 5 mM, selama masa perendaman 7 jam.
 (—◇— : HCl 1 M ; —△— : ekstrak teh 2 % ;
 —□— : ekstrak 2 % + KI)

Dalam percobaan ini, dilakukan perlakuan variasi suhu [30, 40, 50, dan 60°C]. Gambar 3(a) menunjukkan laju korosi menurun seiring dengan adanya penambahan ekstrak, ekstrak + KI. Namun ketika suhu larutan dinaikkan, nilai laju korosi juga mengalami peningkatan (kenaikan suhu berbanding lurus dengan peningkatan laju korosi), hal ini disebabkan karena membesarnya nilai energi kinetik partikel akibat tingginya suhu, sehingga laju oksidasi Fe pada permukaan baja akan semakin meningkat pula, dan menyebabkan adsorbat dari ekstrak tanaman teh mudah terlepas dari permukaan baja.^[11,29]

Dari Gambar 3(b) diketahui nilai efisiensi inhibisi korosi baja semakin berkurang dengan adanya kenaikan suhu. Penurunan nilai efisiensi ini diakibatkan karena semakin ekstrim suhu yang dinaikkan, yang akan menyebabkan semakin

banyak pula adsorbat dari ekstrak teh yang hilang dari permukaan baja, sehingga tidak efisien lagi untuk menghambat peristiwa korosi dari medium.

3.2.4. Penentuan energi aktivasi

Berdasarkan nilai log laju korosi ($\log v$) sebagai fungsi suhu (T), diperoleh hubungan antara $1/T$ dengan $\log v$ yang menghasilkan suatu garis lurus (linear). Nilai kemiringan dari kurva arrhenius tersebut merupakan nilai $E_a/2.303 R$.^[11,29]

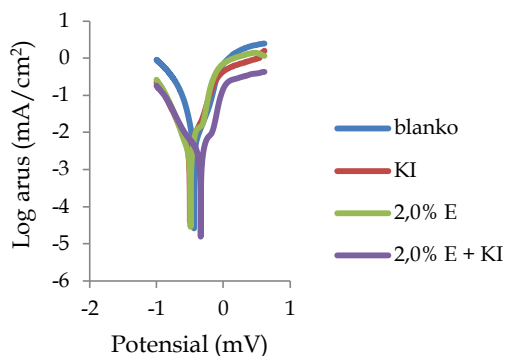
Tabel 1. Nilai energi aktivasi (E_a) tanpa inhibitor, dengan inhibitor, dan dengan inhibitor + KI

no	Medium	E_a (kJ/mol)
1	Blanko (HCl 1 M)	15.76
2	Blanko + ekstrak 2 %	33.77
3	Blanko + ekstrak 2 % + KI 5 mM	26.85

Penambahan ekstrak teh diketahui menyebabkan energi aktivasi meningkat. Tingginya E_a menunjukkan semakin sukar reaksi kimia terjadi pada permukaan baja yang dilindungi oleh inhibitor, dan kemudian mengindikasikan terjadinya mekanisme adsorpsi kimia, sehingga terbentuklah inhibisi pada permukaan baja.^[11] Namun, ketika dilakukan penambahan KI sebesar 5 mM, energi aktivasi justru menurun, hal ini diakibatkan karena anion pada KI tidak efektif jika diberikan pada suhu tinggi.^[6]

3.3 Pengukuran Polarisasi Potensiodinamik

Metoda pengukuran polarisasi potensiodinamik dilakukan dengan alat potensioestat, yang akan menghasilkan kurva hubungan antara potensial (E) dengan log arus (I). Dari kurva yang telah didapatkan, ditunjukkan adanya interaksi antarmuka antara larutan dengan elektroda. Interaksi ini menyebabkan polarisasi dan arus tertentu. Kurva polarisasi potensiodinamik diekstrapolasikan dengan metoda tafel untuk menentukan nilai arus korosi (I_{korosi}), potensial korosi (E_{korosi}) dan efisiensi inhibisi (EI).



Gambar 4. Kurva polarisasi potensiodinamik baja St. 37 dalam larutan korosif HCl 1 M (tanpa inhibitor, dengan penambahan inhibitor 2 %, dan dengan inhibitor 2 % + KI 5 mM)

Gambar 4. memperlihatkan kurva polarisasi potensiodinamik baja St. 37 dalam berbagai medium (blanko, dengan inhibitor 2 %, dan inhibitor 2 % + KI 5 mM). Dengan adanya penambahan ekstrak maka baja yang teroksidasi di dalam larutan korosif akan semakin sedikit.^[29]

Tabel 2. Nilai potensial dan arus korosi baja dari ekstrapolasi Tafel plot dalam medium HCl 1 M tanpa inhibitor, dengan inhibitor, dengan inhibitor + KI 5 mM)

Konsentrasi ekstrak (%)	E korosi (mV)	I korosi (mA/cm ²)	EI (%)
0,0	-0.45	0.0537	-
5 mM KI	-0.78	0.0489	8.9
0.5 E	-0.47	0.01905	64.52
1.0 E	-0.52	-0.0138	74.30
1.5 E	-0.53	0.01047	80.50
2.0 E	-0.52	0.00954	82.30
0.5 E+ KI	-0.50	0.0151	71.88
1.0 E+ KI	-0.62	0.008912	83.40
1.5 E + KI	-0.64	0.006918	87.11
2.0 E + KI	-0.47	0.005754	89.28

Tabel 2. memperlihatkan data ekstrapolasi tafel plot yang menunjukkan reaksi terjadi di anodik dan katodik. Dengan penambahan ekstrak akan menghambat reaksi yang terjadi di anodik dan

katodik. Pergeseran nilai potensial ke arah anodik menunjukkan adsorpsi molekul ekstrak tanaman teh pada permukaan baja.

Dari analisis Tafel plot dapat dilihat bahwa *Camellia sinensis* merupakan inhibitor yang bersifat campuran. Hal ini disebabkan Karena terjadinya pergeseran nilai potensial ke arah anodik dan katodik. Semakin besar konsentrasi inhibitor, maka nilai arus korosi akan menjadi semakin kecil. Arus korosi yang ditimbulkan terjadi karena adanya pergerakan elektron dari elektroda kerja (baja) yang teroksidasi dalam medium korosif (HCl). Dengan adanya penambahan inhibitor ke dalam medium menyebabkan baja semakin sedikit mengalami oksidasi, sehingga nilai efisiensi inhibisi (EI) nya akan semakin meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasi inhibitor. Dari data, diperoleh nilai EI korosi baja tertinggi yang mencapai 89.28 %, yaitu dalam medium larutan korosif HCl 1 M dengan penambahan 2 % ekstrak teh + 5 mM KI.^[29]

IV. Kesimpulan

Dari hasil penelitian, disimpulkan bahwa ekstrak teh (*Camellia sinensis*) dapat digunakan sebagai inhibitor korosi pada baja. Ion iodida yang disumbangkan oleh KI mampu memberikan efek sinergis terhadap penurunan laju korosi baja. Nilai EI untuk penambahan inhibitor 2 % dalam larutan HCl 1 M adalah 82.19 %, meningkat menjadi 88.75 % ketika ditambahkan KI 5 mM. Kenaikan suhu meningkatkan laju korosi dan menurunkan nilai EI. Energi aktivasi (E_a) korosi tanpa penambahan inhibitor lebih rendah dibandingkan dengan adanya penambahan inhibitor, yaitu 15.75 kJ/mol-1 menjadi 33.77 kJ/mol-1 (ekstrak 2 %), dan menurun menjadi 26.85 kJ/mol-1 ketika ditambahkan 5 mM KI. Analisis potensiodinamik memperlihatkan ekstrak bersifat inhibitor campuran.

V. Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada analis dan para staf serta rekan kerja Laboratorium Elektrokimia / Fotokimia Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas Padang.

Referensi

- Emriadi; Stiadi, Y; dan Djalois, M; 1999, Inhibisi Korosi Baja oleh Ekstrak Tanin Dalam Larutan Sulfat dan Campuran Sulfat-Halida, *J. Kimia Andalas*, 5, 66-60.
- Kumar, K.P.V; Pillai, M.S.N; and Thusnavis, G.R; 2010, Pericap of The fruit of (*Gracinia Mangostana*) as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium, *J. Portugaliae Electrochimica Act*, 28, 373-383.
- Hussin, M.H; and kassim, M.J; 2011, Electrochemical, Thermodynamic and Adsorption studies of (+)-Catechin Hydrate as Natural Mild Steel Corrosion Inhibitor in 1 M HCl. *Int. J. Electrochem Sci*, 6, 1396-1414.
- Amitha, R.B; and Basu, B.B.J; 2012, Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys : An Overview. *International Journal of Corrosion*, 380-217.
- Rahmayeni; Emriadi; dan Febriyanti, D; 2001, Studi Interaksi antara Besi (III) dengan Tanin Secara Spektrofotometri dan Titrasi Asam Basa. *J. Kimia Andalas*, 7 (2), 90-94.
- Obot, IB; Umoren S.A; and Obi-Egbedi, N.O; 2011, Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour for Aluminium by Extract of (*Aningeria robusta*) in HCl Solution : Synergistic Effect of Iodide Ions, *J. Mater. Environ. Sci*, 2, 60-71.
- Budiono, A; Novan, B; dan Sawitri, D; 2006, Pengaruh Tebal Lapisan Sealants terhadap Laju Korosi Atmosferik Lingkungan Asam Sulfat pada Pelat Logam Badan Mobil. *J. Sains Material Indonesia*, 8 (1), 12-17.
- Pramuko, I; dan Purbupto; 2006, Pengaruh Waktu Penahanan terhadap Sifat Fisis dan Mekanis pada Proses Pengkarbonan pada Baja Mild Steel, 7 (1) 9-16.
- Sutrisna; 2008, Pengaruh Konsentrasi Larutan $(\text{Al}_2\text{SO}_4)_3$ -0,1% NaOCl Terhadap Ketahanan Korosi Baja Galvanis pada Pipa Air Minum, *Media Mesin*, 9, 76-83.
- Akinyemi, O.O; and Alamu, O.J; 2009, Effect of 0,05M NaCl on Corrosion of Coated Reinforeing Steels in Concrete, *The Pasific Journal of Science and Technology*, 10, 462-471.
- Risandi, Y; Emriadi; dan Stiadi, Y; 2012, Ekstrak Daun Pepaya (*Carica papaya*) sebagai inhibitor korosi baja St. 37 dalam Medium Asam sulfat, *J. Kimia Universitas Andalas*, 1, 27-33.
- Umoren, S.A; Solomon M.M; Udoso I.I; and Udoh, A.P; 2010, Synergistic and Antagonistic Effects Between Halide Ions and Carboxymethyl Cellulose for The Corrosion Inhibition of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution, *The Open Corrosion Journal*, 17, 635-648.
- Daramola, O; Adewuyi, B.O; and Oladele, I.O; 2011, Corrosion Behaviour of Heat Treated Rolled Medium Carbon Steel Marine Environment, *Journal of Minerals Characterization & Engineering*, 10, 888-903.
- Umoren, S.A; 2009, Polymers as Corrosion Inhibitor for Metal in Different Media A review, *The Open Corrosion Journal*, 2, 175-188.
- Singh, A; Singh, V.K; and Quraishi, M.A; 2010, Aqueous Extract of *Kalmegh* (*Andrographis paniculata*) Leaves as Green Inhibitor, Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *International Journal of Corrosion*, 1, 10.
- Schweitzer, P.A; 2010, *Fundamental of Corrosion Mechanisms Cause, and Preventative Methods*. Boca Raton; CRC Press: America, 23-24.
- Alhuaibi, S; 2011, The Role of Extracted Alkali Lignin as Corrosion Inhibitor, *J. Mater. Environ. Sci*, 3, 259-270.
- David, T; and Talbot, J; 1997, *Strategis for Corrosion Control, Science and Technology*, Brian Ralph; CRC Press: New York, 14-29.
- Suhenda; 2008, Inhibisi Korosi Baja St. 37 dalam Larutan Garam NaCl, Na_2SO_4 dan CaCl_2 oleh Ekstrak Bubuk Daun Teh, *Skripsi Sarjana Kimia, Universitas Andalas, Padang*.
- Butarbutar, S.L; dan Sunaryo, G.R; 2011, Analisis Mekanisme Pengaruh Inhibitor Sistem pada Material Baja Karbon, 559-566.
- Dubey, R.S; and Potdar, Y; 2009, Corrosion Inhibition of 304 Stainless Steel in Sodium Chloride by Ciprofloxacin and Norfloxacin, *Indian Journal of Chemical Technology*, 16, 334-338.
- Eddy, N.O; Odoemelen, S.A; and Ekwumengbo, P; 2009, Inhibition of The Corrosion if Mild Steel in H_2SO_4 by Penicilin. *G.Scientific*, 033-038.
- Sastri, V.S; 2011, Adsorption in Corrosion Inhibition, *Green Corrosion Inhibitor; Wiston Revie: Canada*, 103-105.
- Anonymous; 2013, *Descriptors for Tea (Camellia sinensis)*, Google Book.

25. Kuntze, O; 2011, Assessment of Genetic Diversity of Tea (*Camellia sinensis*), *Barbous Tea Journal*.
26. Trisha, S; Tea Notes, 2012, *Journal For Tea Lovers*.
27. Figueira, A; and Janick; 2008, New Products from (*Theobroma Cacao*), Seed Pulp and Pod Gum. *J. New Corps*, 475-478.
28. Dewi, I; 2011, Inhibisi Korosi Baja oleh Ekstrak Daun Kakao (*Theobroma cacao*) dalam Medium Asam Sulfat. Skripsi Sarjana Kimia, Universitas Andalas, Padang.
29. Nidia, B; Stiadi, Y; dan Emriadi; 2013, Inhibisi Korosi Baja oleh Ekstrak Kulit Buah Rambutan (*Nephelium lappaceum* Linn) dalam Medium Asam Sulfat, *Jurnal Kimia Unand*.
30. Emriadi; Alif, A; Arief, S; dan Erna, M; 2011, Karboksimetil Kitosan Sebagai Inhibitor Korosi pada Baja Lunak dalam Media Air Gambut. *J. Matematika & Sains*, 16.
31. Sivarasju, M; and Kannan, K; 2010, Inhibitive Properties of Plant Extract (*Acalypha Indica* L.) on Mild steel Corrosion in 1 N Phosphoric Acid, *International Journal of ChemTech research*, 2, 1243-1253.
32. Mohanty J.S; and Lin, K.L; 2006, Potentiodynamic Polarization Measurement of Sn-8,5 Zn-XAl-0,5Ga Alloy in 3,5% NaCl Solution. *J Electrochemical Society*, 153 : B319-B324.
33. Utami, I; 2011, Model Pengendalian Katodik dalam Elektroda Disk Pemutar Sistem Korosi. *Journal Teknik Industri*, Vol 12.

SINTESIS SENYAWA AURIVILLIUS LAPIS EMPAT $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0$ dan $0,5$) DENGAN METODE LELEHAN GARAM MENGUNAKAN CAMPURAN NaCl dan KCl

Dhio Aulia Harrisa, Syukri Arief, Zulhadjri*

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

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

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Four layers Aurivillius phases $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0$ and 0.5) were synthesized by molten salt method using mixture of NaCl/KCl salts with ratio 1:1 as the flux. Analyzed products by X-Ray Diffraction (XRD) showed single-phase four layers Aurivillius compound for the $x = 0$ and showed impurity phases for the $x = 0.5$. Refinement result using Le Bail method released that both compounds have orthorhombic structure with $A2_1am$ space group for Aurivillius phase. Particle morphologies characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) show the plate-like particle as the specific of Aurivillius phases.

Keywords: Aurivillius phase, molten salts, refinement.

I. Pendahuluan

Kemunculan dari material-material elektronik berteknologi tinggi seperti NV-RAM, aktuator dan transistor merupakan akibat dari perkembangan teknologi yang semakin maju. Material-material ini umumnya bersifat feroelektrik. Salah satu bahan dasar yang dapat digunakan untuk material feroelektrik adalah senyawa golongan Aurivillius atau senyawa BLSF (*Bismuth Layer-Structured Ferroelectrics*) dengan sifat Temperatur Curie yang tinggi, karakter anisotropik yang besar, faktor *dielectric dissipation* yang rendah dan tingkat *aging* yang kecil. Formula umum dari senyawa Aurivillius dapat ditulis sebagai $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ dimana A adalah kation dengan jari-jari ionik yang besar seperti K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , dan B adalah kation dengan jari-jari ionik yang lebih kecil dibanding kation pada posisi A seperti Fe^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} dan lain-lain, sedangkan m merupakan jumlah lapisan dari senyawa Aurivillius, nilai m dapat bernilai = 2, 3, 4 dst^{1,2,3}.

Sejak adanya penemuan keramik feroelektrik berstruktur lapisan bismuth oleh Aurivillius pada tahun 1949 yaitu $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ dan $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, telah dilaporkan mengenai keberadaan lebih dari 60 senyawa BLSF seperti BaTiO_3 dan FeTiO_3 dan kebanyakan dari senyawa Aurivillius tergolong feroelektrik^{4,5}. Senyawa feroelektrik umumnya memiliki sifat

polarisasi spontan yang arahnya dapat dibalik dengan cara membalikkan arah dari medan listrik luar yang diberikan pada material tersebut. Maka, material feroelektrik ini dapat diaplikasikan menuju banyak kegunaan pada kehidupan sehari-hari. Salah satu kelebihan bahan feroelektrik adalah kemampuan material dalam mengubah polarisasi internal menggunakan medan listrik tertentu dan polarisasi menjadi spontan⁶. Pendopingan pada senyawa Aurivillius telah banyak dilakukan baik pada kation A seperti yang dilakukan oleh Zheng dkk.¹ yang mensubstitusikan La^{3+} ke dalam senyawa induk $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ maupun pada kation B seperti yang dilakukan oleh Zulhadjri dkk. yang mensubstitusikan kation Mn^{3+} ke dalam senyawa induk $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ memiliki sifat dielektriknya yang baik, *dielectric loss* yang kecil dan stabil disuhu yang cukup tinggi. Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan sintesis senyawa Aurivillius lapis empat $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ dengan menggunakan metode lelehan garam. Garam yang digunakan adalah campuran Na_2SO_4 dan K_2SO_4 dengan suhu sintesis hingga 900°C . Hasil yang diperoleh adalah fasa tunggal Aurivillius dengan grup ruang $A2_1am$ dengan konsentrasi Mn^{3+} maksimum adalah $x = 0,6$ mol⁷.

Penerapan metode lelehan garam dengan memakai garam NaCl/KCl pada sintesis ini dikarenakan sintesisnya produk

memerlukan suhu yang lebih rendah. Diketahui suhu eutektik dari kedua campuran tersebut cukup rendah yaitu 657°C sehingga diperkirakan dapat menurunkan suhu sintesis yang akan membuat biaya sintesis lebih murah. Beberapa senyawa Aurivillius telah disintesis menggunakan metode lelehan garam dengan campuran garam NaCl/KCl, seperti senyawa $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ lapis satu yang berhasil disintesis pada suhu 700°C ⁸. Senyawa $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ lapis empat juga telah berhasil disintesis dengan campuran garam NaCl/KCl pada suhu sintesis 800°C - 950°C ³.

Sintesis lelehan garam merupakan salah satu metode untuk menyiapkan bubuk keramik, memanfaatkan lelehan garam sebagai media untuk menyiapkan kompleks oksida dari material konstituennya (oksida dan karbonat). Lelehan garam dilakukan penambahan bahan berupa senyawa garam untuk meningkatkan reaksi *solid state* dalam jangka waktu yang singkat. Jumlah garam yang digunakan biasanya sedikit, hanya beberapa persen dari berat total senyawa. Syarat garam yang digunakan adalah stabil, bisa didapatkan dengan mudah, murah dan mudah dicuci dengan air setelah produk terbentuk. Umumnya garam yang dipakai adalah garam dengan suhu titik leleh eutektik yang lebih rendah. Titik leleh dari NaCl adalah titik leleh dari campuran 0,5 NaCl-0,5 KCl adalah 650°C ⁹. Untuk itu pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan $x = 0$ dan 0,5 menggunakan metode lelehan garam.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah PbO (Aldrich, 99,9%), La_2O_3 (Aldrich, 99,9%), Bi_2O_3 (Aldrich, 99,9%), TiO_2 (Aldrich, 99,9%), NaCl (Merck, 99%), KCl (Merck, 99%) dan Akuades. Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah krus alumina, neraca analitis, *furnace*, mortar dan pestel agate, dan peralatan gelas laboratorium yang diperlukan. Karakterisasi produk menggunakan X-Ray Diffraction

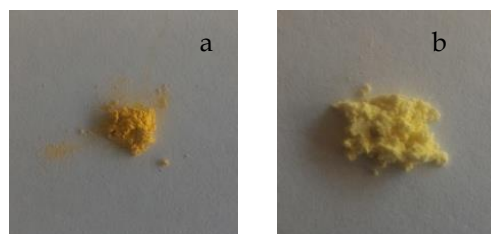
(Shimadzu XRD 7000) *Scanning Electron Microscopy* (SEM HITACHI S-3400).

2.2. Prosedur penelitian

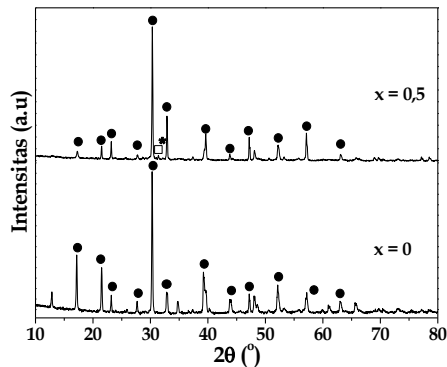
Semua bahan awal senyawa Aurivillius ditimbang secara stoikiometri dengan formula $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan $x = 0$ dan 0,5, kemudian dicampurkan dan digerus dalam agate mortar hingga homogen. Setelah digerus kemudian campuran garam NaCl/KCl (1:1) dengan rasio mol antara prekursor dengan garam 1:7 ditambahkan ke dalam mortar agate dan digerus kembali. Campuran prekursor ditempatkan di dalam krus alumina dan dipanaskan dalam *furnace* pada suhu 600°C , 700°C dan 800°C , dan 900°C selama 5 jam masing-masingnya dan setiap akhir pemanasan dilakukan penggerusan. Produk kemudian dicuci beberapa kali dengan akuades panas dan dikeringkan pada suhu 110°C selama 5 jam. Produk akhir digerus kembali hingga halus dan kemudian dikarakterisasi dengan XRD dan SEM. Hasil XRD kemudian dilakukan *refinement* dengan teknik Le Bail menggunakan program Rietica¹⁰.

III. Hasil dan Pembahasan

Gambar 1 menunjukkan foto hasil sintesis $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Dengan melihat perbandingan kedua gambar produk, maka produk mengalami perubahan warna dari tanpa substitusi La^{3+} ($x = 0$) dengan substitusi La^{3+} ($x = 0,5$) dari jingga ke kuning. Ini dapat disebabkan oleh warna dari La^{3+} yang berwarna putih.



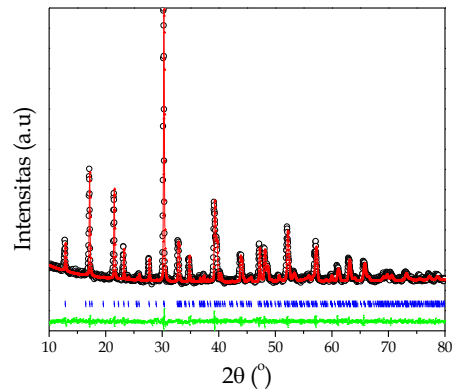
Gambar 1. Foto produk $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ setelah dilakukan pencucian (a) $x=0$, (b) $x=0,5$.



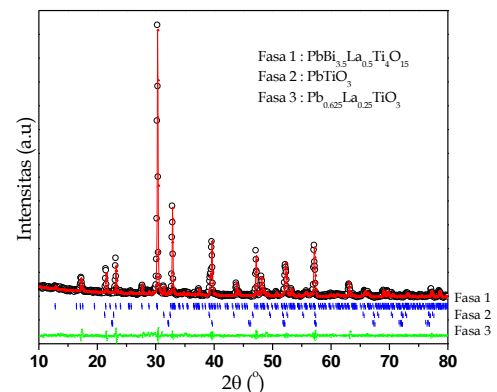
Gambar 2. Pola XRD senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0$ dan $0,5$), simbol • merupakan fasa tunggal Aurivillius, simbol * merupakan fasa PbTiO_3 dan simbol □ merupakan fasa $\text{Pb}_{0,625}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_3$.

Gambar 2 merupakan pola difraksi sinar-X senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ hasil sintesis. Pola XRD produk terlihat memiliki puncak khas Aurivillius lapis empat pada $2\theta = 13,0^\circ, 17,32^\circ, 21,68^\circ, 23,2^\circ, 27,76^\circ, 30,98^\circ, 32,96^\circ, 39,7^\circ, 47,8^\circ, 52,36^\circ$ dan $57,22^\circ$. Berdasarkan pola XRD tersebut dapat disimpulkan bahwa produk senyawa Aurivillius lapis empat telah terbentuk dengan membandingkan terhadap pola XRD standar Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ¹¹. Fasa tunggal Aurivillius lapis empat diamati terbentuk pada komposisi $x = 0$ tanpa adanya senyawa lain. Sedangkan pada komposisi $x = 0,5$ terlihat adanya fasa lain dengan munculnya puncak PbTiO_3 pada $2\theta = 31,39^\circ$ dan puncak $\text{Pb}_{0,625}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_3$ pada $2\theta = 32,17^\circ$. Pola XRD produk di atas selanjutnya dilakukan *refinement* menggunakan metode *Le Bail* dengan grup ruang $A2_1am$ sebagai struktur yang ideal dari Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dan profil hasil *refinement* ditampilkan pada Gambar 3. Hasil *refinement* menunjukkan senyawa produk $x = 0$ merupakan senyawa Aurivillius lapis empat berfasa tunggal yang dapat dilihat dari adanya kecocokan antara pola difraksi sampel (hitam) dengan hasil perhitungan (merah). Setiap puncak pada pola difraksi selalu diikuti dengan garis barr (biru) yang menggambarkan bahwa setiap puncak merupakan fasa tunggal senyawa

Aurivillius lapis empat tanpa adanya fasa lain. Sedangkan pada produk $x = 0,5$, terlihat dari Gambar 4 bahwa adanya fasa lain yaitu fasa PbTiO_3 dan fasa $\text{Pb}_{0,625}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_3$ selain fasa Aurivillius lapis empat.



Gambar 3. Plot *refinement* senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0$) dengan grup ruang $A2_1am$ yang menunjukkan fasa tunggal Aurivillius



Gambar 4. Plot *refinement* senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0,5$) dengan grup ruang $A2_1am$ yang menunjukkan fasa-fasa pengotor berupa fasa PbTiO_3 dan fasa $\text{Pb}_{0,625}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_3$.

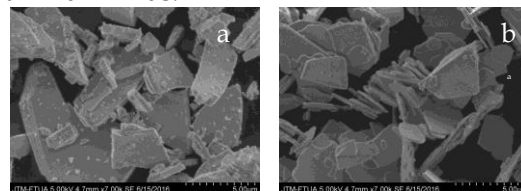
Tabel 1. Parameter sel satuan fasa tunggal Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ hasil *refinement* dengan metode *Le Bail* menggunakan grup ruang $A2_1am$.

Parameter Sel	$x = 0^{12}$	$x = 0$	$x = 0,5$
Grup Ruang	$A2_1am$	$A2_1am$	$A2_1am$
$a(\text{\AA})$	5,4254(5)	5,4531(8)	5,4503(9)
$b(\text{\AA})$	5,4448(3)	5,4251(9)	5,4242(5)
$c(\text{\AA})$	41,270(3)	41,276(7)	41,269(9)
$V(\text{\AA}^3)$	1219,1(2)	1221,1(5)	1220,1(1)
$ b-a (\text{\AA})$	0,0194(3)	0,0126(1)	0,0261(4)
$R_p(\%)$	2,14	2,746	3,086
$R_{wp}(\%)$	3,15	3,535	4,257

Tabel 1 merupakan parameter sel dari hasil *refinement* sampel $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan $x = 0$ dan 0,5. Terlihat pada Tabel 1 ini bahwa nilai volume sel (V) dari senyawa produk sintesis semakin kecil seiring dengan pemasukkan dopan kation La^{3+} . Ini dapat disebabkan karena perbedaan dari jari-jari kation dopan dengan jari-jari kation yang disubstitusi. Kation dopan yaitu kation La^{3+} akan menempati posisi dari kation Bi^{3+} dimana jari-jari La^{3+} diketahui lebih kecil (1.36\AA)¹³ daripada jari-jari kation Bi^{3+} ($\sim 1.39 \text{\AA}$)¹⁴. Substitusi kation La^{3+} kepada kation Bi^{3+} juga dapat dilihat pada penurunan nilai parameter a , b dan c pada keseluruhan sampel seiring dengan peningkatan nilai mol dopan dimana nilai parameter a , b dan c merupakan nilai parameter variabel dari nilai volume sel. Data parameter sel senyawa produk $x = 0$ yang disintesis dengan data parameter sel senyawa $x = 0$ yang dilakukan oleh Zulhadjri dkk.⁷ dibandingkan untuk melihat kecocokannya dan terlihat bahwa nilai a , b dan c dari keduanya yang memiliki kemiripan yang dapat disimpulkan bahwa senyawa produk $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang disintesis cukup baik.

Pada nilai $|b-a|$, nilai $|b-a|$ pada sampel $x = 0,5$ lebih tinggi daripada sampel $x = 0$. Diketahui bahwa nilai $|b-a|$ yang tinggi menandakan tingkat orthorombisitas yang tinggi mengindikasikan bahwa sampel $x = 0,5$ merupakan sampel dengan struktur yang paling orthorombik¹⁵.

Gambar 5 merupakan hasil analisis SEM terhadap produk yang telah disintesis dengan perbesaran 7000x. Pada Gambar 5 dapat dilihat bahwa sampel menunjukkan morfologi berbentuk seperti lempengan yang menunjukkan morfologi yang khas dari Aurivillius.



Gambar 5. Gambar analisis SEM morfologi permukaan produk sintesis $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (a) $x = 0$, (b) $x = 0,5$.

IV. Kesimpulan

Senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan $x = 0$ dan 0,5 berhasil disintesis dan memperlihatkan pola Aurivillius lapis empat. *Refinement* struktur dari produk menunjukkan bahwa sistem kristal dari senyawa hasil sintesis adalah orthorombik dengan grup ruang $A2_1am$. Morfologi kristal berdasarkan analisis dengan SEM menunjukkan kristal berbentuk lempengan.

Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih kepada para analis laboratorium yang telah membantu penulis dalam menyelesaikan penelitian ini.

Referensi

1. Zheng, X., Huang, X., and Gao, C., 2007. Study on ferroelectric and dielectric properties of La-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -based ceramics. *J. of Rare Earths*, 25(2), pp.168-172.
2. Kamiyama, T., Hoshikawa, A., Zhou, Q., Kennedy, B. J., Kubota, Y., and Kato, K., 2004. Structural studies of five layer Aurivillius oxides: $\text{A}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$ and Pb). *J. of Solid State Chemistry*, 177(11), pp.4188-4196.
3. Garcia-Guaderrama, M., Fuentes, L., Montero-Cabrera, M.E., Marquez-Lucero, A. and Villafuerte-Castrejon, M.E., 2005. Molten salt synthesis and crystal structure of $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$. *Integrated Ferroelectrics*, 71(1), pp.233-239.
4. Miyayama, M. and Yi, I.S., 2000. Electrical anisotropy in single crystals of Bi-layer

- structured ferroelectrics. *Ceramics International*, 26(5), pp.529-533.
5. Fang, P.H., Robbins, C.R. and Aurivillius, B., **1962**. Ferroelectricity in the compound $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Physical Review*, 126(3), p.892.
6. Ok, K. M., Chi, E. O., and Halasyamani, P. S., **2006**. Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity. *Chemical Society Reviews*, 35(8), pp 710-717.
7. Zulhadjri, Prijamboedi, B., Nugroho, A.A., Mufti, N., Fajar, A., Palstra, T.T.M., and Ismunandar, **2011**. Aurivillius phases of $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ doped with Mn^{3+} synthesized by molten salt technique: structure, dielectric, and magnetic properties. *J. Solid State Chem*, 184, p.1318.
8. Xiang, P.H., Kinemuchi, Y. and Watari, K., **2005**. Synthesis of layer-structured ferroelectric $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ plate-like seed crystals. *Materials Letters*, 59(14), pp.1876-1879.
9. Kimura, T., **2011**. *Molten salt synthesis of ceramic powders*. New York: INTECH Open Access Publisher.
10. Howard, C.J., Hunter, B.A. and Rietica, B.A., **1998**. A computer program for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. *Lucas Heights Research Laboratories*, pp.1-27.
11. Nalini, G. and Row, T.G., **2002**. Structure determination at room temperature and phase transition studies above T_c in $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A= Ba, Sr or Pb). *Bulletin of Materials Science*, 25(4), pp.275-281.
12. Zulhadjri. Prijamboedi, B., Nugroho, A. A., and Ismunandar, **2009**. Synthesis and Structure Analysis of Aurivillius Phases $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$. *J. of the Chinese Chemical Society*, 56(6), pp. 1108-1111.
13. Shannon, R. T., **1976**. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 32(5), pp.751-767.
14. Yang, F., Wu, P. and Sinclair, D.C., **2016**. Enhanced bulk conductivity of A-site divalent acceptor-doped non-stoichiometric sodium bismuth titanate. *Solid State Ionics*.
15. Faradibah. **2015**. Sintesis senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang didoping dengan kation La^{3+} dan Mn^{3+} menggunakan metode lelehan garam ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$), Padang: Universitas Andalas.