

JURNAL KIMIA UNAND

ISSN No. 2303-3401

Volume 6 Nomor 4

November, 2017

*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 BINTARO (<i>Cerbera manghas</i> L.), UJI SITOTOKSIK DENGAN METODE BSLT (<i>BRINE SHRIMP LETHAL TEST</i>) DAN UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN Adlis Santoni, Luthfi Alfiandri, Emil Salim	1-6
2. UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN, SITOTOKSIK DAN KANDUNGAN FENOLIK TOTAL EKSTRAK DAUN PAITAN (<i>Tithonia diversifolia</i> (Hemsl.) A. Gray) Sanusi Ibrahim, Adlis Santoni, Riri Anggraini	7-13
3. STUDI ADSORPSI MOLEKUL CO PADA UJUNG TERBUKA SINGLE WALLED CARBON NANOTUBE (SWCNT) 8,0 MENGGUNAKAN METODA SEMIEMPIRIS AM1 Rahmayani, Imelda, Emdeniz	14-19
4. PENGGUNAAN TiO ₂ /ZEOLIT CLINOPTILOLIT-Ca DALAM DEGRADASI RHODAMIN B SERTA APLIKASI TERHADAP LIMBAHNYA SECARA FOTOLISIS Zilfa, Taufik Hidayat, Rahmayeni	20-26
5. AKTIVITAS ANTIOKSIDAN DAN KANDUNGAN FENOLIK TOTAL BERBAGAI FRAKSI DARI EKSTRAK METANOL DAUN MELINJO (<i>Gnetum gnemon</i> L.) Raven Rahman Rafiqi, Bustanul Arifin, Hasnirwan	27-32
6. AKTIVITAS ANTIOKSIDAN SERTA KANDUNGAN TOTAL FENOLIK EKSTRAK METANOL DAN FRAKSI KOLOM DARI DAUN TUMBUHAN <i>Lantana camara</i> L. Suryati, Adlis Santoni, Yoan De Nanda Herru	33-37
7. ISOLASI SENYAWA TRITERPENOID DAN UJI SITOTOKSISITAS DARI EKSTRAK N-HEKSANA KULIT BATANG JARAK KEPYAR (<i>Ricinus communis</i> L.) Hasnirwan, Afrizal, Tri sariyanto	38-43

- 8 **MEMPELAJARI INTERAKSI ANTARA TAUTOMER ADENIN DENGAN SENYAWA METABOLIT AKTIF GENISTEIN MENGGUNAKAN METODE SEMIEMPIRIS (AM1)** 44-48
Imelda, Yezi Permata Sari, Emdeniz
- 9 **SINTESIS DAN KARAKTERISASI KARBON AKTIF DARI LIMBAH CANGKANG KELAPA SAWIT DENGAN AKTIVATOR KOH** 49-53
Olly Norita Tetra, Hermansyah Aziz, Yola Azli Perdana

IDENTIFIKASI SENYAWA METABOLIT SEKUNDER BINTARO (*Cerbera manghas* L.), UJI SITOTOKSIK DENGAN METODE BSLT (*BRINE SHRIMP LETHAL TEST*) DAN UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN

Adlis Santoni, Luthfi Alfiandri*, Emil Salim

Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: luthfieeeee@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstrak: Bintaro (*Cerbera manghas*.L) merupakan tanaman mangrove yang beracun yang biasa digunakan sebagai rodentisida dan obat antikanker payudara. Penelitian ini bertujuan untuk menyelidiki senyawa pada buah bintaro sebagai sifat antioksidan dan sitotoksik. Analisis fitokimia dari ekstrak metanol mengindikasikan adanya fenolik, triterpenoid, steroid, alkaloid, dan kumarin. Ekstrak metanol, etil asetat dan heksan menunjukkan aktivitas antioksidan (*DPPH assay*) dengan nilai IC_{50} secara berurutan 89,6482 mg/L; 81,1965 mg/L, dan 237,0934 mg/L. Tambahan, aktivitas sitotoksiknya (*BSLT assay*) dengan nilai LC_{50} secara berurutan 147,927 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2 = 0,8989$); 85,61064 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2 = 0,8708$); dan 175,7267 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2 = 0,9419$). Ekstrak etil asetat memiliki potensial tertinggi sebagai sifat antioksidan dan sitotoksik dibandingkan dengan ekstrak yang lain.

Kata kunci: Bintaro, *Cerbera manghas* L., sitotoksik, antioksidan.

I. Pendahuluan

Bintaro, (*Cerbera manghas* L.) sinonim *C.lactaria* Ham., *C.odollam* Gaertn., dikenal sebagai salah satu tanaman tahunan yang banyak digunakan untuk penghijauan, penghias kota, dan sekaligus sebagai bahan baku kerajinan bunga kering. Tanaman ini termasuk tanaman mangrove yang berasal dari daerah tropis di Asia, Australia, Madagaskar, dan kepulauan sebelah barat Samudra Pasifik¹. Selain bermanfaat dalam penghijauan kota dan penghias taman kota, secara tradisional getahnya dulu dipakai sebagai racun panah/tulup untuk berburu, begitupun buahnya digunakan untuk meracuni ikan, tikus, babi, dan anti nyamuk²

Cerbera adalah tanaman bakau family *Apocynaceae* dan menyebar secara luas di daerah pesisir Selatan Asia Timur dan Samudra Hindia. Ada 2 spesies dari *Cerbera*, *Cerbera odollam* C. F. Gaertn. dan *Cerbera manghas* L. Tanaman ini merupakan tanaman yang sangat mematikan, dimana terdapat senyawa *Kardenolidik heterosida* yang bersifat sebagai racun pada jantung. Prinsip racun *Cerbera* secara umum belum tercover dengan pengujian teknik kromatografi pada laboratorium analitik toksikologi sehingga

kasus keracunan akut yang disebabkan oleh biji *Cerbera* menjadi sangat mudah untuk tidak diperhatikan pada tingkat analitik. Para ilmuwan baru memberi label *Cerbera* sebagai racun pembunuh yang sempurna³.

Seluruh bagian dari pohon bintaro memiliki kegunaan dan masih terus dikembangkan hingga saat ini berbagai manfaatnya. Akar dari pohon bintaro bermanfaat untuk melancarkan buang air besar atau sebagai obat pencahar, kulit batang pohon bintaro bermanfaat juga sebagai obat pencahar. Kulit batang ini juga mengandung zat kimia yaitu flavonoid dan steroid. Daun bintaro memiliki kandungan kimia yang dapat berguna sebagai antikanker payudara dan ovarium. Selain itu, bermanfaat juga sebagai obat pencahar⁴. Kandungan lain yang terdapat dalam daun ini yaitu saponin, steroid, dan flavonoid⁵. Biji bintaro termasuk bagian yang paling beracun di bandingkan bagian yang lainnya. Zat kimia yang terkandung, yaitu steroid, triterpenoid, saponin, dan alkaloid yang terdiri dari cerberin (0,6%), serberosida, nerifolin, dan thevetin. Senyawa alkaloid ini memiliki karakter toksin, repellent, dan antifeedant pada serangga⁶.

Bintaro mengandung beberapa senyawa metabolit sekunder, seperti saponin, polifenol, terpenoid dan alkaloid. Senyawa ini bersifat polar karena mengandung nitrogen dan senyawa golongan fenol sehingga larut dalam pelarut polar atau semipolar. Berdasarkan penelitian sebelumnya, telah diisolasi beberapa senyawa. Pada biji bintaro telah diisolasi 6 senyawa jenis baru dari cardenolid glikosida yaitu (1) 3β -O-(2'-O-acetyl- α -L-thevetosyl)-14 β -hydroxy-7-en-5 β -card-20(22)-enolide, (7,8-dehydrocerberin), (2) 17 β neriifolin, (3) deasetiltahnginin, (4) tanghinin, (5) cerberin, dan (6) 2'-O-acetyl-cerleaside. Dari keenam senyawa ini, cerberin yang memiliki potensi kardioksitas⁷. Sedangkan pada daun bintaro, telah terisolasi 9 senyawa didalam ekstrak etanol 70% daun bintaro pada fraksi metilen diklorida. Senyawa-senyawa yang terkandung didalam ekstrak daun bintaro ini diantaranya (1) *p*-hidroksibenzaldehid, (2) benzamida, (3) asam n-hexadekan monogliserida, (4) loliolida, (5) β -sitosterol, (6) cerberin, (7) neriifolin, (8) cerleasida A, dan (9) daucosterol. Daun dari bintaro ini juga beracun karena memiliki kadar cerberin yang tinggi.⁸

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengidentifikasi senyawa metabolit sekunder pada buah bintaro, menentukan aktivitas antioksidan dari buah bintaro, dan untuk mengetahui tingkat toksisitas dari buah bintaro.

II. Metodologi Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan adalah *Rotary Evaporator*, spektrofotometer UV-VIS, *microplate*, *micropipet*, botol vial, neraca analitik serta peralatan gelas yang umum digunakan dalam laboratorium.

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah pelarut teknis yang telah didistilasi yaitu heksana, etil asetat, dan metanol. Bahan yang digunakan untuk uji fitokimia yaitu pereaksi Mayer untuk identifikasi alkaloid, pereaksi *Lieberman Burchard* (asam asetat anhidrat dan asam sulfat pekat) untuk identifikasi triterpenoid dan steroid, sianidin test (bubuk magnesium dan asam klorida pekat) untuk identifikasi flavonoid, besi (III) klorida untuk

identifikasi fenolik, ammonia, natrium hidroksida untuk identifikasi kumarin dan akuades, kertas saring, 1,1-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), larva udang *Artemia salina*.

2.2 *Persiapan dan Identifikasi Sampel Buah Bintaro*
Buah segar bintaro diperoleh di sekitar rumah penduduk daerah Ketaping, Pariaman. Buah bintaro dipotong-potong dan kemudian dikeringkan hingga didapatkan buah bintaro kering \pm 300 gram, dibagi menjadi 3 bagian, masing-masing sebanyak 100 gram dimaserasi dengan 3 jenis pelarut yaitu metanol, etil asetat dan heksan. Tanaman bintaro kemudian diidentifikasi di Herbarium Universitas Andalas (ANDA)

2.3 Uji Fitokimia

Uji fitokimia dilakukan untuk mengetahui kandungan metabolit sekunder yang terdapat pada tumbuhan buah bintaro. Metabolit sekunder yang diuji yaitu berupa senyawa kumarin, alkaloid, steroid, triterpenoid, saponin, flavonoid dan fenolik

2.4 Ekstraksi Sampel Buah Bintaro

Sampel buah bintaro (\pm 300 g), dibagi menjadi 3 bagian, masing-masing sebanyak 100 g diekstraksi dengan cara maserasi (perendaman) menggunakan pelarut (700 mL) berdasarkan tingkat kepolaran yang berbeda yaitu akuades, metanol, etil asetat dan n-heksana. Maserasi dilakukan sebanyak 3 kali. Setiap maserat yang diperoleh diuapkan pelarutnya dengan *rotary evaporator* pada suhu 40 °C, kemudian ekstraknya dikumpulkan dan ditimbang sehingga didapatkan ekstrak kental. Ekstrak kental yang diperoleh kemudian diuji kemampuan antioksidannya, fenolik total, sedangkan untuk uji toksisitasnya diuji dengan metode *Brine Shrimp Lethality Test*.

2.5 Uji Aktivitas Antioksidan dengan metode DPPH

Sebanyak 10 mg DPPH ditimbang kemudian dimasukkan kedalam labu ukur 250 mL dan dilarutkan dengan metanol sampai tanda batas sehingga didapatkan larutan DPPH 0,1 mM. Larutan uji dibuat dengan cara melarutkan 10 mg masing-masing ekstrak dengan metanol dalam labu ukur 10 mL sehingga didapatkan

konsentrasi dari larutan sebesar 1000 mg/L. Selanjutnya dibuat 7 variasi konsentrasi dari larutan uji dengan metode pengenceran. Variasi konsentrasi berturut-turut adalah 200;100; 50; 25; 12,5; 6,25 mg/L. Untuk ekstrak heksan, dibuat larutan uji dengan variasi konsentrasi secara berturut-turut adalah 250; 200; 100; 50; 25; 12,5; 6,25 mg/L. Sebagai kontrol positif digunakan asam askorbat. Pembuatan larutan kontrol positif sama dengan pembuatan larutan uji.

Uji aktifitas antioksidan mengacu pada prosedur kerja yang dilakukan oleh Afrizal dkk (2015) dengan beberapa modifikasi. 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 ditambahkan 3 mL larutan DPPH. Selanjutnya diukur absorban dari masing-masing konsentrasi larutan uji dan kontrol pada panjang gelombang 517 nm. 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 ekstrak dengan perhitungan, dapat ditentukan nilai IC_{50} dari setiap variasi konsentrasi larutan uji dengan menggunakan persamaan regresi yang didapatkan.

2.6 Uji Sitotoksitas dengan metode BSLT (*Brine Shrimp Lethality Test*)

Uji sitotoksitas dari buah bintaro adalah dengan menggunakan metode *Brine Shrimp*. Metode ini dilakukan untuk skrining awal sitotoksitas ekstrak hasil proses ekstraksi⁹.

Air laut yang telah disaring selanjutnya dimasukkan kedalam wadah pembiakkan yang terdiri dari dua bagian yaitu bagian terang dan bagian gelap. Telur *Artemia salina* dimasukkan kedalam wadah pembiakkan pada bagian gelap dan dibiarkan selama 48 jam hingga terbentuk larva *Artemia salina*.

Uji sitotoksitas dilakukan terhadap tiga ekstrak yang telah diperoleh yaitu ekstrak n-heksan, etil asetat, dan metanol. Sebanyak 10 mg dari masing-masing sampel ditimbang dan dilarutkan hingga 10 mL dengan metanol, sehingga diperoleh konsentrasi larutan induk 1000 mg/L. Kemudian dibuat beberapa variasi konsentrasi sampel dengan cara pengenceran bertingkat yaitu 100; 50; 25; 12,5; dan 6,25 mg/L.

Larutan uji yang telah disiapkan dengan variasi konsentrasi 100; 50; 25; 12,5; dan 6,25 mg/L diambil sebanyak 5 mL kemudian diuapkan pelarutnya, kemudian ditambahkan 50 μ L 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 kedalam 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 setiap 4 jam selama 24 jam. Data yang diperoleh digunakan untuk menghitung nilai LC_{50} menggunakan uji probit dan persamaan regresi.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 *Persiapan dan Identifikasi Sampel Buah Bintaro*
Berdasarkan hasil identifikasi tumbuhan di Herbarium Universitas Andalas (ANDA) Padang melalui surat Nomor 0/K-ID/ANDA/I/2017 diketahui bahwa sampel yang digunakan termasuk kedalam family *Apocynaceae*, spesies *Cerbera manghas* L.

3.2 Uji Fitokimia

Uji profil fitokimia dilakukan pada bagian buah bintaro dan hasil pengujian tertera pada Tabel 1. Berdasarkan data Tabel 1. diketahui bahwa buah bintaro mengandung beberapa senyawa metabolit sekunder yaitu fenolik, triterpenoid, steroid, alkaloid, dan kumarin.

3.3 Ekstraksi Sampel Buah Bintaro

Hasil ekstraksi dari proses maserasi tiap 100 gram buah bintaro kering didalam tiga wadah yang berisi tiga jenis pelarut yang masing-masing pelarut memiliki tingkat kepolaran yang berbeda, metanol, etil asetat dan heksan didapatkan bahwa ekstrak heksan memiliki massa ekstrak yang paling kecil dan ekstrak metanol memiliki massa ekstrak yang paling

besar. Perbandingan jumlah massa ekstrak yang didapatkan dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 1. Hasil uji fitokimia

No.	Kandungan Kimia	Pereaksi	Pengamatan	Hasil Uji
1.	Fenolik	Besi (III) klorida	Warna Hijau	+
2.	Flavonoid	Sianidin Tes (HCl/bubuk Mg)	Tidak terbentuk warna merah	-
3.	Saponin	Akuades + HCl p	Busa hilang	-
4.	Triterpenoid	Liebermann-Burchard	Warna Merah	+
5.	Steroid	Liebermann-Burchard	Cincin hijau	+
6.	Alkaloid	Mayer	Terbentuk endapan putih	+
7.	Kumarin	Natrium hidroksida 1%	Fluoresensi warna biru	+

Keterangan : + (positif mengandung)
 - (negatif mengandung)

Berdasarkan Tabel 2, dapat dilihat senyawa yang bersifat polar lebih banyak terkandung dalam buah bintaro. Hal ini dilihat dari banyaknya hasil ekstraksi dengan menggunakan pelarut metanol. Metanol merupakan jenis pelarut yang bersifat universal sehingga dapat mengekstrak senyawa-senyawa yang memiliki tingkat kepolaran yang berbeda-beda. Senyawa yang bersifat semi polar dan non polar yang berada didalam buah bintaro memiliki jumlah yang sedikit.

Tabel 2. Perbandingan jumlah massa ekstrak dari tiap-tiap pelarut

Ekstrak	Berat sampel awal (g)	Berat ekstrak (g)	Kadar (%)
Metanol	100	33,74	33,74
Etil asetat	100	4,606	4,606
Heksan	100	1,384	1,384

3.4 Uji aktivitas antioksidan dengan metode DPPH

Masing-masing ekstrak diuji aktivitas antioksidannya dengan menggunakan metode DPPH dan juga pengukuran terhadap kontrol positif yaitu asam askorbat. Hasil pengukuran dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada Tabel 3.

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, dan dikatakan tidak aktif antioksidan apabila nilai IC_{50} lebih besar dari 500 mg/L. Kurva antioksidan dapat dilihat pada Gambar 1.

Tabel 3. Nilai IC_{50} hasil pengukuran antioksidan

Ekstrak	IC_{50} (mg/L)
Kontrol	-
Metanol	89.64824121
Etil asetat	89.1965255
n-Heksan	237.093426
Asam Askorbat	10.91863517

Berdasarkan hasil yang terdapat pada Gambar 1, dapat disimpulkan bahwa konsentrasi berbanding lurus dengan persentase inhibisi. Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi ekstrak maka sifat antioksidan dari ekstrak tersebut juga semakin besar namun tidak berlaku pada ekstrak Heksan karena absorban pada konsentrasi ekstrak 12,5 mg/mL mengalami kenaikan dan mengalami penurunan pada konsentrasi ekstrak 25 mg/mL. Nilai kadar IC_{50} dari ekstrak metanol, etil asetat, dan heksan didapatkan sebesar 89,6482 mg/L; 81,1965 mg/L, dan 237.0934mg/L. Berdasarkan data yang didapatkan, dapat disimpulkan bahwa aktivitas antioksidan untuk ekstrak metanol dan ekstrak etil asetat digolongkan aktif antioksidan, sedangkan untuk ekstrak heksan memiliki aktivitas antioksidan yang lemah.

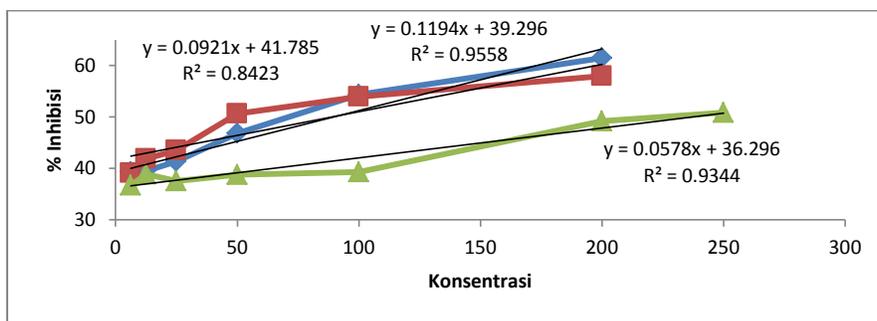
3.5 Uji toksisitas dengan metode BSLT (*Brine Shrimp Lethality Test*)

Pengujian dilakukan terhadap berbagai jenis pelarut yang memiliki kepolaran yang berbeda seperti akuades, metanol, etil asetat dan n-heksan. Persentase kematian larva udang pada berbagai variasi konsentrasi dikonversi menjadi nilai probit dengan menggunakan tabel nilai probit sesuai persentase kematian. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa konsentrasi larutan sebanding jumlah udang yang mati. Pada masing-masing ekstrak menunjukkan jumlah udang yang mati berbeda-beda. Ekstrak metanol dan heksan lebih berpotensi sebagai sitotoksik dibanding ekstrak lainnya. Dapat dilihat dari nilai LC_{50} ekstrak lainnya. Nilai LC_{50} dihitung berdasarkan nilai persamaan regresi antara log konsentrasi dengan nilai probit. Kurva toksisitas dapat dilihat pada Gambar 2.

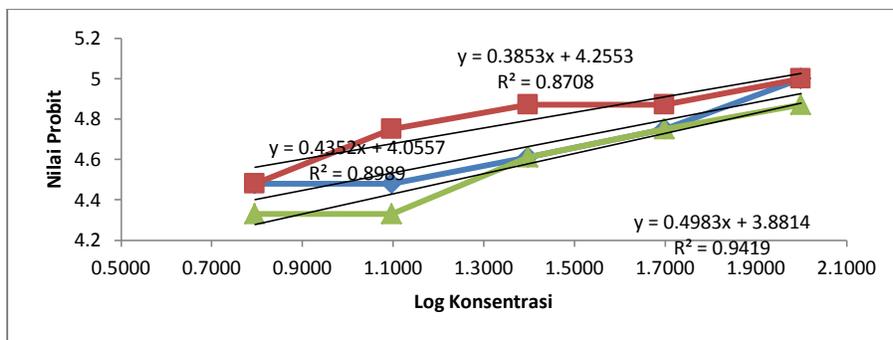
Pada Gambar 2, dapat dilihat, terjadi peningkatan kematian berdasarkan kenaikan konsentrasi. Setelah didapat persamaan regresi masing-masing ekstrak, dapat dihitung nilai LC_{50} . Nilai LC_{50} menunjukkan bahwa ekstrak metanol, etil asetat dan heksan memiliki aktivitas sitotoksik yang tingg dengan nilai LC_{50} 147,927 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2 = 0,8989$); 85,61064 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2 = 0,8708$); dan 175,7267 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2 = 0,9419$). Hal ini sesuai dengan nilai LC_{50} ekstrak kecil dari 1000 $\mu\text{g/mL}$ yang berdasarkan teori menunjukkan bahwa ekstrak ini memiliki aktivitas sitotoksik.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa Analisis fitokimia dari ekstrak metanol mengindikasikan adanya fenolik, triterpenoid, steroid, alkaloid,



Gambar 1. % Inhibisi vs Konsentrasi dari masing-masing ekstrak



Gambar 2. Hubungan antara log konsentrasi dengan nilai probit

dan kumarin. Nilai kadar IC_{50} Ekstrak metanol, etil asetat, dan heksan didapatkan sebesar 89,6482 mg/L; 81,1965 mg/L, dan 237.0934mg/L. Aktivitas Antioksidan untuk ekstrak metanol dan ekstrak etil asetat digolongkan aktif antioksidan, sedangkan untuk ekstrak heksan memiliki aktivitas antioksidan

yang lemah. Aktivitas sitotoksik ditunjukkan oleh ekstrak metanol, etil asetat dan heksan memiliki aktivitas sitotoksik yang bersifat toksik dengan nilai LC_{50} 147,927 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2 = 0,8989$); 85,61064 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2 = 0,8708$); dan 175,7267 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2 = 0,9419$).

Daftar Pustaka

1. Rohimatun; Suriarti, Sondang. 2011. *Bintaro (Cerbera manghas) Sebagai Pestisida Nabati: Warta Penelitian dan Pengembangan Tanaman Industri; ISSN 0853-8204, Bogor, IPB, Hal 1-4.*
2. Towaha, Juniaty; Indriati, Gusti; Balittri. 2011. *Bintaro (Cerbera manghas) Sebagai Pestisida Nabati: Warta Penelitian dan Pengembangan Tanaman Industri; ISSN 0853-8204, Bogor, IPB, Hal 1-4.*
3. Carlier, Jérémy, Jérôme Guitton, Fabien Bévalot, Laurent Fanton, Yvan Gaillard. 2014. The principal toxic glycosidic steroids in *Cerbera manghas* L. seeds :Identification of cerberin, neriifolin, tanghinin and deacetyltanghininby UHPLC-HRMS/MS, quantification by UHPLC-PDA-MS. France: Journal of Chromatography B. 1-8
4. Sa'diyah, NA. Purwani KI, Wijayawati L. Pengaruh ekstrak daun bintaro(*Cerbera odollam*) terhadap perkembangan ulat grayak (*Spodoptera litura*). Jurnal Sains Dan Seni Pomits. 2013; 2(2):2337-3520.
5. Utami, Sri. Aktivitas insektisida bintaro terhadap hama *Eurema* sp. pada skala laboratorium.Jurnal Penelitian Hutan Tanaman. Oktober 2010; 7(4):211-220.
6. Utami, Sri. Aktivitas insektisida bintaro terhadap hama *Eurema* sp. pada skala laboratorium.Jurnal Penelitian Hutan Tanaman. Oktober 2010; 7(4):211-220.
7. Cheenpracha S, Karalai C, Rat-A-Pa Y, Ponglimanont C, Chantrapromma K. New cytotoxic cardenolide glycoside from the seeds of *Cerbera manghas*. Chem Pharm Bull. 2004; 52:1023-5.
8. Xiao-po,Zhang, Yue-hu,Pei, Ming-sheng,Liu, Sheng-li,Kang, Jun-qing, Zhang: Chemical constituents from the leaves of *Cerbera manghas*, Asian Pacific Journal of Tropical Medicine 2010, 109-111
9. Meyer, B.N., Ferrigni, N. R., Putham, J.E., Jacobsen, L.B., Nichols, D.E., McLaughlin, J.L.: Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plants Constituents. Journal of Medicinal Plant Research 1982, Vol 45, 31-34

UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN, SITOTOKSIK DAN KANDUNGAN FENOLIK TOTAL EKSTRAK DAUN PAITAN (*Tithonia diversifolia* (Hemsl.) A. Gray)

Sanusi Ibrahim, Adlis Santoni*, Riri Anggraini

Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: adlis_1962@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstrak: Tumbuhan paitan (*Tithonia diversifolia* (Hemsl.) A. Gray) merupakan salah satu tumbuhan obat. Daun paitan mengandung senyawa metabolit sekunder berupa senyawa polifenol. Senyawa polifenol secara umum dapat berfungsi sebagai antioksidan. Selain itu paitan juga dapat berfungsi sebagai antidiabetes, antiinflamasi, analgetika, antioksidan, sitotoksik, antimikroba dan radang tenggorokan, serta penggunaannya sebagai bahan pestisida. Aktivitas antioksidan yang diukur dengan metode DPPH ditunjukkan dengan nilai IC_{50} yang terkuat pada ekstrak etil asetat sebesar 107,1739 mg/L, diikuti dengan ekstrak metanol dan n-heksan berturut-turut sebesar 158,8095 mg/L dan 223,8596 mg/L. Penentuan kandungan fenolik total tertinggi yaitu pada ekstrak etil asetat sebesar 15,24 mg/L. Kandungan fenolik total berbanding lurus dengan kemampuan ekstrak sebagai antioksidan, ditunjukkan dengan nilai IC_{50} yang kecil. Aktivitas sitotoksik terkuat ditunjukkan oleh ekstrak etil asetat dengan nilai LC_{50} sebesar 104,6646 mg/L ($R^2= 0,8883$).

Kata kunci: *Tithonia diversifolia* (Hemsl.) A. Gray, antioksidan, sitotoksik, fenolik total

I. Pendahuluan

Di Indonesia diperkirakan terdapat 100 sampai dengan 150 famili tumbuh-tumbuhan, dan dari jumlah tersebut sebagian besar mempunyai potensi untuk dimanfaatkan sebagai tanaman industri, tanaman buah-buahan, tanaman rempah-rempah dan tanaman obat-obatan¹.

Salah satu tanaman tropika yang digunakan sebagai obat tradisional adalah tanaman yang termasuk ke dalam spesies *Tithonia diversifolia*. Tanaman ini banyak tumbuh tersebar di seluruh daerah Indonesia. Paitan (*Tithonia diversifolia* (Hemsl.) A. Gray) merupakan spesies tumbuhan yang termasuk dalam famili Asteraceae².

Robson Miranda da Gama, dkk (Brazil, 2014), Purba (2003) dan Taofik, dkk (2010), telah melaporkan hasil skrining fitokimia daun paitan menunjukkan adanya senyawa fenolik, tannin, flavonoid, glikosida, saponin dan alkaloid. Senyawa-senyawa tersebut termasuk kedalam kelompok senyawa polifenol^{3,4}.

Senyawa polifenol dapat berperan sebagai antioksidan dengan menangkap radikal bebas yang ada pada tubuh sehingga mencegah kerusakan sel dan DNA. Antioksidan juga

dapat menurunkan resiko penyakit jantung, kanker, katarak, dan penyakit degeneratif lain karena proses penuaan, sehingga senyawa antioksidan sangat diminati oleh orang-orang di dunia saat ini^{5,6,7}.

Untuk menghindari efek samping dari antioksidan sintesis, orang-orang lebih memilih antioksidan alami dari tumbuhan karena lebih berkhasiat serta memiliki efek samping yang lebih kecil. Selain khasiatnya yang telah turun temurun digunakan oleh masyarakat, obat ini lebih murah dan mudah didapat, namun diperlukan penelitian yang lebih lanjut karena banyaknya tanaman yang belum diketahui kadar toksiknya⁸.

Uji aktivitas antioksidan digunakan dan diterima oleh para peneliti sebagai petunjuk antikanker. Sehingga dilakukan juga penelitian mengenai uji sitotoksik yang berguna sebagai skrining awal senyawa antikanker, dengan metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT). Uji aktivitas antioksidan juga berkaitan dengan kandungan fenolik total sehingga bisa dilihat korelasi antara keduanya^{9,10}.

Berdasarkan uraian tersebut, dilakukanlah penelitian tentang uji aktivitas antioksidan,

sitotoksik serta kandungan fenolik total terhadap ekstrak metanol, etil asetat dan n-heksan dari daun paitan.

II. Metodologi Penelitian

2.1 Persiapan Ekstrak Daun Paitan

Serbuk Daun Paitan dimaserasi dengan n-heksan, etil asetat dan metanol secara bertingkat sesuai dengan kepolaran pelarut. Setiap ekstrak yang didapatkan dipekatkan dengan *rotary evaporator* pada suhu 40°C.

2.2 Pengujian Profil Fitokimia

Pengujian profil fitokimia yang dilakukan sampel segar dan ketiga ekstrak daun paitan yang mengacu pada prosedur kerja yang dilakukan oleh Emilia dengan beberapa modifikasi¹¹.

2.3 Uji Aktivitas Antioksidan Ekstrak n-Heksan, Etil asetat dan Metanol dengan Metode DPPH

a. Pembuatan larutan DPPH

Ditimbang 4 mg DPPH kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan dilarutkan dengan metanol sampai tanda batas didapatkan larutan DPPH 0,1 mM³.

b. Pembuatan Larutan Sampel Daun Paitan

Larutan uji dibuat dengan cara melarutkan 10 mg ekstrak kental daun paitan dengan metanol dalam labu ukur 10 mL didapatkan konsentrasi dari larutan sebesar 1000 mg/L. Selanjutnya dibuat variasi konsentrasi berturut-turut sebesar 250; 200; 150; 100; 50; 25; mg/L. Sebagai kontrol positif digunakan asam askorbat dimana pembuatannya sama dengan larutan uji.

c. Pengujian aktivitas antioksidan

Pengujian aktivitas antioksidan dilakukan dengan menambahkan 3 mL DPPH ke dalam 2 mL larutan uji pada masing-masing konsentrasi. Campuran didiamkan selama 30 menit dan dihindarkan dari cahaya. Sebagai kontrol negatif digunakan 3 mL larutan DPPH dengan penambahan 2 mL metanol. Selanjutnya diukur serapan masing-masing campuran pada panjang gelombang 517 nm. Persen inhibisi dengan persamaan berikut:

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

Setelah didapatkan % inhibisi dari perhitungan, dapat ditentukan nilai IC₅₀ dari setiap variasi konsentrasi larutan uji dengan menggunakan persamaan regresi.

2.4 Uji Kandungan Fenolik total

Uji kandungan fenolik total yang dilakukan mengacu pada prosedur kerja yang dilakukan oleh Riza dkk dengan beberapa modifikasi¹².

a. Pembuatan Reagen Folin-Ciocalteu

Sebanyak 10 g natrium tungstat dan 2,5 g natrium molibdat dilarutkan dalam 70 mL akuades. Kemudian ditambahkan 5 mL asam fosfat 85% dan 10 mL asam klorida pekat. Campuran direfluk selama 10 jam. Kemudian ditambahkan 15 g litium sulfat, 5 mL akuades dan 1 tetes brom. Refluks dilakukan kembali selama 15 menit. Hasil refluks didinginkan pada suhu kamar dan dimasukkan kedalam 100 mL akuades.

b. Pembuatan Larutan Standar Asam Galat

Larutan standar dibuat dengan melarutkan 10 mg asam galat dalam 10 mL metanol dalam labu ukur 10 mL dan didapatkan konsentrasi 1000 mg/L. Dibuat variasi konsentrasi larutan standar dengan pengenceran bertingkat yaitu dengan konsentrasi 10; 20; 40; 60; dan 80 mg/L. Diambil 0,5 mL sampel ditambahkan dengan 0,5 mL reagen Folin-Ciocalteu dan didiamkan selama 5 menit. Kemudian ditambahkan 1 mL larutan natrium karbonat 20% dan diencerkan dengan akuades sampai tanda batas. Campuran didiamkan selama dua jam. Kemudian diukur absorbansi pada panjang gelombang 765 nm. Berdasarkan nilai absorbansi yang didapatkan, dibuat kurva kalibrasi dan didapatkan persamaan regresi dari larutan standar.

c. Pembuatan Larutan Sampel Daun Paitan

Masing-masing ekstrak ditimbang sebanyak 10 mg dan dilarutkan dalam 10 mL metanol sehingga didapatkan konsentrasi sebesar 1000 mg/L. Larutan induk 1000 mg/L diambil sebanyak 0,5 mL dan dimasukkan kedalam labu ukur 10 mL. Kedalam labu ukur ditambahkan 0,5 mL reagen Folin-Ciocalteu dan didiamkan selama 5 menit. Kemudian ditambahkan 1 mL larutan natrium karbonat 20% dan diencerkan dengan akuades sampai tanda batas. Campuran didiamkan selama dua jam. Selanjutnya diukur absorbansinya pada panjang gelombang 765 nm. Kandungan fenolik total masing-masing larutan uji ditentukan dari persamaan regresi kurva larutan standar. Kandungan fenolik total dinyatakan dalam *Gallic Acid Equivalent* (GAE).

2.5 Uji Sitotoksik

a. Uji Sitotoksik dengan BSLT

Uji kandungan fenolik mengacu pada prosedur kerja yang dilakukan oleh Roslen dkk. Metode ini dilakukan untuk skrining awal sitotoksik dari ekstrak yang didapatkan¹³.

b. Pembiakkan Larva *Artemia salina*

Air laut dimasukkan kedalam wadah pembiakkan yang terdiri dari dua bagian yaitu bagian terang dan bagian gelap. Telur *Artemia salina* dimasukkan pada bagian gelap wadah pembiakkan dilengkapi lampu dan airator, dibiarkan selama 48 jam hingga terbentuk larva *Artemia salina*.

c. Pembuatan Larutan Sampel Daun Paitan

Uji sitotoksik dilakukan pada tiga ekstrak yang telah diperoleh yaitu ekstrak n-heksan, etil asetat dan metanol. Sebanyak 10 mg dari masing-masing sampel ditimbang dan dilarutkan hingga 10 mL dengan metanol, sehingga diperoleh konsentrasi larutan induk

1000 mg/L. Kemudian dibuat beberapa variasi konsentrasi sampel dengan cara pengenceran bertingkat yaitu 100; 50; 25; 12,5; dan 6,25 mg/L.

d. Pengujian Sitotoksik Larutan Sampel Daun Paitan

Larutan uji yang telah disiapkan dengan variasi konsentrasi 100; 50; 25; 12,5; dan 6,25 mg/L diambil sebanyak 5 mL 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 kedalam 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 setiap 4 jam selama 24 jam. Data yang diperoleh digunakan untuk menghitung nilai LC₅₀ menggunakan uji probit dan persamaan regresi.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengujian Profil Fitokimia

Tabel 1. Hasil Pengujian Profil Fitokimia

No.	Kandungan Kimia	Hasil Uji			
		Sampel segar	Metanol	Ekstrak Etil Asetat	N-heksan
1.	Fenolik	+	+	+	-
2.	Flavonoid	+	+	+	-
3.	Saponin	-	-	-	-
4.	Triterpenoid	+	+	+	+
5.	Steroid	+	+	+	+
6.	Alkaloid	-	-	-	-
7.	Kumarin	-	-	-	-

Keterangan : (+) terdapat pada sampel
 (-) tidak terdapat pada sampel

3.2 Hasil Uji Aktivitas Antioksidan dengan Metode DPPH

Setiap ekstrak dilakukan uji aktivitas antioksidan dengan metode DPPH menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada

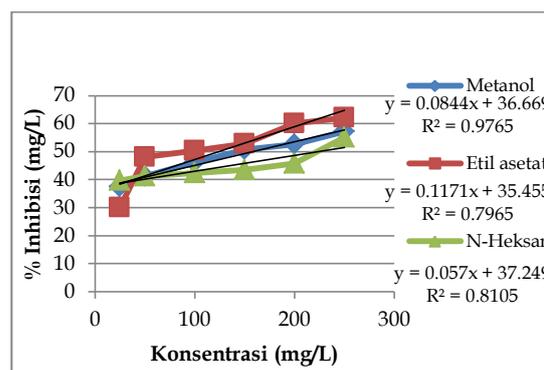
panjang gelombang 517 nm. Pada pengujian ini digunakan asam askorbat sebagai kontrol positif.

Tabel 2. Hasil pengukuran antioksidan dengan metode DPPH

Ekstrak	Konsentrasi (mg/L)	Absorban	% inhibisi	IC ₅₀ (mg/L)
Kontrol	-	0,7680	-	-
Metanol	25	0,4810	37,3698	158,8095
	50	0,4520	41,1458	
	100	0,4130	46,2240	
	150	0,3780	50,7813	
	200	0,3640	52,6042	
	250	0,3280	57,2917	
Etil asetat	25	0,4680	39,0625	107,1739
	50	0,3990	48,0469	
	100	0,3810	50,3906	
	150	0,3620	52,8646	
	200	0,3070	60,0260	
	250	0,2910	62,1094	
n-Heksan	25	0,4630	39,7135	223,8596
	50	0,4510	41,1458	
	100	0,4430	46,2240	
	150	0,4340	50,7813	
	200	0,4160	52,6042	
	250	0,3450	57,2917	
Asam Askorbat	6,25	0,3125	46,8537	3,7009
	12,5	0,2990	49,1496	
	25	0,2300	60,8843	
	50	0,0795	86,4796	
	100	0,0735	87,5000	

Dari data tabel diatas, masing-masing ekstrak dibuat variasi konsentrasi. Setiap larutan dilakukan penambahan DPPH dalam keadaan kedap cahaya, karena jika terkena cahaya akan mempengaruhi kestabilan DPPH. DPPH yang berupa radikal, didalam larutan sampel akan ditangkap oleh senyawa aktif yang ada pada ekstrak dan akan merubah radikal DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) tereduksi menjadi DPPH-H (1,1-difenil-2-pikrilhidrazin).

Pada data diatas terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi ekstrak maka akan semakin kecil absorban yang didapatkan. Asam askorbat digunakan sebagai kontrol positif karena memiliki persen inhibisi yang kecil dan memang sudah terbukti aktif sebagai antioksidan. Grafik penentuan aktivitas antioksidan dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Grafik penentuan aktivitas antioksidan dengan metode DPPH

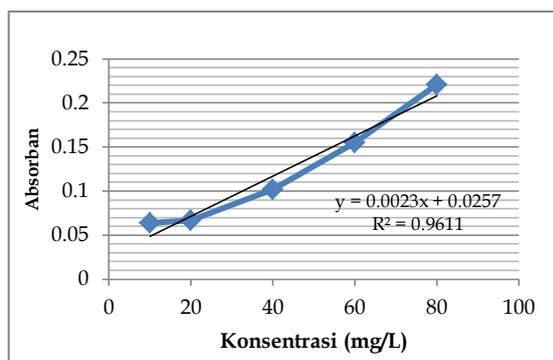
Berdasarkan grafik antioksidan dari ketiga ekstrak daun paitan, terlihat bahwa aktivitas terkuat yaitu pada ekstrak etil asetat, diikuti ekstrak metanol dan n-heksan dilihat dari persen inhibisi yang didapatkan dari ketiga ekstrak. Nilai IC₅₀ etil asetat sebesar 107,1739 mg/L, diikuti dengan ekstrak metanol dan n-heksan berturut-turut sebesar 158,8095 mg/L dan 223,8596 mg/L. Aktivitas antioksidan digolongkan sangat kuat jika nilai IC₅₀ kurang dari 50 mg/L, digolongkan kuat 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 kuat antioksidan apabila nilai IC₅₀ lebih besar dari 500 mg/L.

Berdasarkan data tersebut dapat disimpulkan bahwa kekuatan antioksidan dari ketiga ekstrak tergolong sedang sebagai antioksidan, tetapi ekstrak etil asetat daun paitan jauh lebih baik.

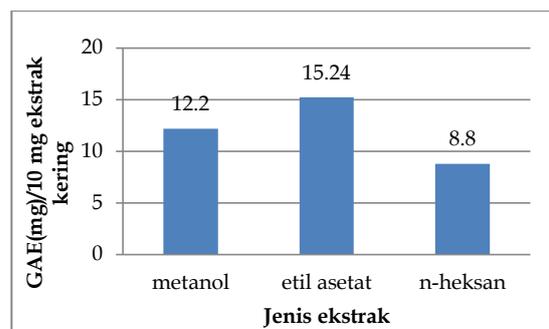
3.3 Hasil Uji Kandungan Fenolik Total dengan Metode Folin-Ciocalteu

Pada penentuan kandungan fenolik total digunakan spektrofotometer UV-Vis padapanjang gelombang 768 nm. Metode ini menggunakan pereaksi Folin-Ciocalteu sebagai pengompleks, sehingga gugus hidroksil pada senyawa fenolik bereaksi dengan pereaksi Folin-Ciocalteu membentuk kompleks molibdenumtungsten berwarna biru yang dapat dideteksi dengan spektrofotometer. Semakin tinggi intensitas warna biru pada larutan maka semakin tinggi kandungan fenolik totalnya. Kurva regresi standar asam galat dicantumkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Grafik standar asam galat

Berdasarkan grafik diatas, didapatkan persamaan regresi yang berguna menghitung nilai kandungan fenolik total dari ekstrak metanol, etil asetat dan n-heksan berdasarkan serapan ekstrak yang didapatkan. Kandungan fenolik total dari hasil dari pengukuran kandungan fenolik total dicantumkan pada Gambar 3.

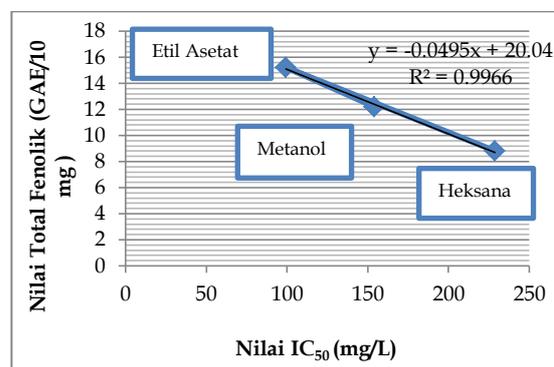


Gambar 3. Grafik penentuan kandungan fenolik total

Berdasarkan grafik diatas terlihat bahwa kandungan fenolik total yang terbanyak terdapat pada ekstrak etil asetat. Kelarutan senyawa fenolik bergantung pada pelarut yang digunakan dikarenakan komponen polifenol memiliki spektrum yang luas dan sifat kelarutan yang berbeda-beda. Tingginya kandungan fenolik total pada pelarut etil asetat diduga adanya golongan polifenol yang memiliki berat molekul yang sama dengan pelarut etil asetat seperti tanin dan flavonoid¹⁴.

3.4 Hubungan Aktivitas Antioksidan dengan Kandungan Fenolik total

Berdasarkan uji aktivitas antioksidan dan kandungan fenolik total yang telah dilakukan, didapatkan nilai fenolik total dan kekuatan sebagai antioksidan berbanding lurus dengan nilai IC₅₀ yang kecil. Hubungan tersebut dapat dilihat pada grafik berikut:



Gambar 4. Hubungan nilai IC₅₀ metode DPPH dengan fenolik total

Berdasarkan grafik diatas, terlihat bahwa semakin besar kandungan fenolik total suatu ekstrak maka nilai IC₅₀ yang didapatkan semakin kecil. Hal ini disebabkan karena semakin banyak gugus fenolik yang terdapat dalam suatu ekstrak maka semakin banyak radikal DPPH yang ditangkap, sehingga konsentrasi ekstrak yang diperlukan untuk

menghambat setengah radikal bebas semakin sedikit yang akan menyebabkan nilai inhibisinya semakin kecil. Pada grafik terlihat bahwa ekstrak etil asetat memiliki nilai IC_{50}

yang paling kecil dan memiliki nilai fenolik total yang paling besar.

3.5 Hasil Uji sitotoksik dengan metodeBSLT

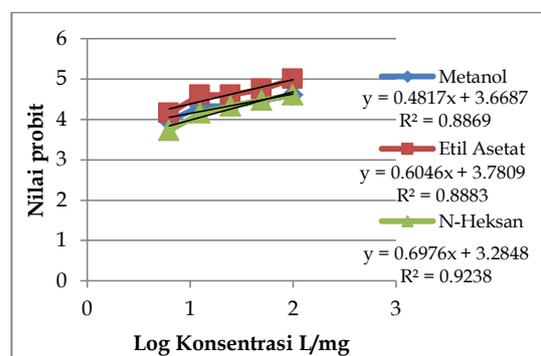
Hasil pengamatan uji sitotoksik ekstrak daun paitan dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil pengamatan uji sitotoksik ekstrak daun paitan

Ekstrak	Konsentrasi ($\mu\text{g/mL}$)	Total Larva yang Mati (Ekor)	Persen Kematian (%)	Nilai Probit	log C
Metanol	6,25	3	15	3.96	0.7958
	12,5	5	25	4.33	1.0969
	25	5	25	4.33	1.3979
	50	6	30	4.48	1.6989
	100	7	35	4.61	2.0000
Etil Asetat	6,25	4	20	4.16	0.7958
	12,5	6	30	4.61	1.0969
	25	7	35	4.61	1.3979
	50	8	40	4.75	1.6989
	100	10	50	5.00	2.0000
n-Heksan	6,25	2	10	3.72	0.7958
	12,5	4	20	4.16	1.0969
	25	5	25	4.33	1.3979
	50	6	30	4.48	1.6989
	100	7	35	4.61	2.0000
Kontrol	0	0	0	0	0

Keterangan : pengerjaan tiap konsentrasi dilakukan duplo dan larva yang dimasukkan ke dalam tiap vial berjumlah 10 ekor.

Pengujian sitotoksik dilakukan terhadap berbagai jenis ekstrak yang memiliki kepolaran yang berbeda yaitu metanol, etil asetat dan n-heksan. Persentase kematian larva udang pada berbagai variasi konsentrasi dikonversi menjadi nilai probit dengan menggunakan tabel nilai probit sesuai persentase kematian (Lampiran 12). Pada percobaan didapatkan jumlah udang mati sebanding dengan tingginya konsentrasi. Pada sampel ini, ekstrak etil asetat memiliki aktivitas sitotoksik yang kuat dilihat dari persen kematiannya mencapai 50% yang jika hanya dibandingkan dengan n-heksan dan metanol sebesar 35% pada konsentrasi 100 mg/L. Kurva sitotoksik dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik uji sitotoksik

Berdasarkan grafik uji sitotoksik diatas, terlihat bahwa tingkat kematian bertambah seiring bertambahnya konsentrasi. Ekstrak etil asetat memiliki nilai hambat yang tinggi dibandingkan dua ekstrak lainnya. Setelah didapatkan persamaan regresi masing-masing

ekstrak, dapat dihitung nilai LC_{50} . Nilai LC_{50} menunjukkan bahwa ekstrak etil asetat memiliki aktivitas sitotoksik yang tinggildengan nilai LC_{50} 104,6646 mg/L ($R^2=0,8883$), ekstrak metanol dengan nilai LC_{50} 587,7599 mg/L ($R^2=0,8869$), dan ekstrak heksana dengan nilai LC_{50} 289,6676 mg/L ($R^2=0,9238$).

IV. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan terhadap daun paitan, hal-hal yang dapat disimpulkan yaitu:

1. Uji aktivitas antioksidan menggunakan metode DPPH menunjukkan bahwa ekstrak etil asetat memiliki aktivitas yang lemah dengan nilai IC_{50} 107,1739 mg/L dan untuk ekstrak metanol serta n-heksan memiliki nilai IC_{50} sebesar 158,8095 mg/L 223,8596 mg/L.
2. Kandungan fenolik total tertinggi terdapat pada ekstrak etil asetat sebesar 15,2436 mg/L.
3. Besarnya kandungan fenolik dalam suatu sampel berbanding lurus dengan tingginya aktivitas antioksidan, ditunjukkan dengan persen inhibisi yang kecil.
4. Aktivitas sitotoksik yang terkuat ditunjukkan oleh ekstrak etil asetat dengan nilai LC_{50} yaitu 104,6646 mg/L ($R^2 = 0,888$).

Referensi

1. Karim, K.; Jura M.R.; Sabang, S. M.: Uji Aktivitas Antioksidan Ekstrak Daun Paitan Kebo (*Euphorbia hirta* L.). *J. Akad. Kim.* 2015, 56-63.
2. Wahyuni. M.; Saleh. C.; Kartika. R.: Sitotoksik (*Brine Shrimp Lethality Test*) dan Uji Aktivitas Antibakteri Daun Paitan (*Tithonia diversifolia* A.Gray) Terhadap Bakteri *Staphylococcus aureus* dan *Escherichia coli*. Program Studi Kimia FMIPA Universitas Mulawarman. 2015, 79-82.
3. Gma, R.M.D. dkk.: Phytochemical Screening and Antioxidant Activity of Ethanol Extract of *Tithonia diversifolia* (Hemsl.) A. Gray Dry Flowers. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine* 2014, 4(9), 740-742.
4. Setiomulyo, M. K. S.: Pengaruh Air Rebusan Daun Insulin (*Tithonia diversifolia* (Hemsl.) A. Gray) terhadap Kadar Glukosa Darah Tikus Jantan Galur Wistar yang Terbebani Glukosa. *Skripsi* Fakultas

Farmasi, Universitas Sanata Dharma, Yogyakarta, 2016.

5. Handayani, R.; Sulisty, J.: Sintesis Senyawa Flavonoid- α -Glikosida secara Reaksi Transglikosilasi Enzimatis dan Aktivitasnya sebagai Antioksidan. *Biodiversitas*. Vol 9(1), 2008, 1-4.
6. Marlina, E.: Analisis Senyawa Metabolit Sekunder dari Batang *Spatholobus ferrugineus* (Zoll & Moritzi) Benth yang berfungsi sebagai Antioksidan. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Mulawarman, 2007 Vol. 1(1), 23-29.
7. Shyur, L.F., dkk: Antioxidant Properties of Extracts from Medicinal Plants Popularly Used in Taiwan. *International Journal of Applied Science and Engineering* 2005. 3, 3: 195-202.
8. Purwanto, N.; Rismawati, E.; Sadiyah E.R.: Uji Sitotoksik Ekstrak Biji Salak (*Salacca zalacca* (Gaert) Voss) dengan Menggunakan Metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT). Prosiding Penelitian SPeSIA Unisba, 2015, 616-622.
9. Oratmangun, A. A., dkk.: Uji Toksisitas Ekstrak Tanaman Patah Tulang terhadap *Artemia Salina* dengan Metode BSLT sebagai Studi Pendahuluan Potensi Anti Kanker. *Jurnal Ilmiah Farmasi*, 2014, Vol 3(3), 2302-2493.
10. Rohman, A.; Riyanto, S.; Hidayati, N. K.: Aktivitas Antioksidan, Kandungan Fenolik Total, dan Flavonoid Total Daun Mengkudu (*Morinda citrifolia* L). *Agritech*, 2007, Vol. 27, No. 4, 147-151.
11. Emilia, I.; Uji Fitokimia pada Daun Tumbuhan Pulai (*Alstonia scholaris*). *Jurnal Sainsmatika* 2009, 6, 32-38.
12. Alfian, dkk.: Penetapan Kadar Fenolik Total Ekstrak Metanol Kelopak Bunga Rosella Merah (*Hibiscus sabdariffa* Linn) dengan Variasi Tempat Tumbuh secara Spektrofotometri. *Jurnal Ilmiah Kefarmasian*, 2(1), 2012, 73-80.
13. Roslen, N. A., dkk.: Cytotoxicity screening of *Melastoma malabathricum* extracts on human breast cancer cell lines *in vitro* Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine 2014, 4(7), 545-548.
14. Samin, A.A.; Bialangi, N.; Salimi, Y.K.: Penentuan Kandungan Fenolik Total dan Aktivitas Antioksidan dari Rambut Jagung (*Zea mays* L.) yang tumbuh di daerah Gorontalo. *Jurnal penelitian kimia*, Universitas Negeri Gorontalo, 2013, 213-225.

STUDI ADSORPSI MOLEKUL CO PADA UJUNG TERBUKA SINGLE WALLED CARBON NANOTUBE (SWCNT) 8,0 MENGGUNAKAN METODA SEMIEMPIRIS AM1

Rahmayani*, Imelda, Emdeniz

Laboratorium Kimia Komputasi Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: rahamminho@gmail.com.

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: The research about adsorption of CO on the of open ended SWCNT (8.0) using the Semiempiris AM1 method of package Hyperchem 8 has been done. CO molecules were adsorbed physically and chemically on SWCNT open ended, and partially CO molecules are (desorption). The dropped of CO molecules can reduce the ΔE SWCNT (8.0). Band gap (ΔE) value of CO molecules were dropped on top are 2,408384-3,305947eV. ΔE smallest value is obtained in the imposition of CO 2 molecules on atom C with a value of ΔE is 2.408384eV. The dropped of 2 CO molecules in these positions potentially increase the electrical conductivity of SWCNT. The dropped of a CO molecule causes increase in BE and Eads per molecule as the number of molecules of CO in the drop, indicating that the potential to be used as an absorbent SWCNT CO gas.

Key words: *Single Walled Carbon Nanotube* (SWCNT), CO molecules, AM1

I. Pendahuluan

Nanotube adalah material berbentuk silinder dengan ketebalan kulit silinder kurang dari 100 nm. Salah satu yang terkenal adalah *single walled carbon nanotube* (SWCNT) dengan kulit silinder berupa satu atau beberapa lapis atom carbon. Para ilmuwan tertarik kepada *carbon nanotube* dikarenakan sifat-sifat elektronik, mekanik, termal dan sifat adsorpsinya yang luar biasa¹. Sejak ditemukannya SWCNT, telah banyak penelitian dilakukan terutama mengenali sifat adsorpsi, sifat elektronik, mekanik dan termalnya yang luar biasa. Kiralitas SWCNT ditunjukkan dengan indeks C_h , yang ditunjukkan dengan (n,m) . SWCNT dengan indeks kiral $(n, 0)$ disebut dengan *zigzag*, dan nanotube dengan indeks kiral (n,n) disebut *armchair*¹. *Carbon nanotube* berdinding tunggal dapat bersifat konduktor atau semikonduktor tergantung pada arah penggulangan dan jari-jarinya². SWCNT adalah material nanostruktur dengan sifat fisika yang unik. Salah satu sifat tersebut adalah sifat elektronik, yang mana SWCNT dapat bersifat logam atau semikonduktor bergantung pada diameter dan kiralitasnya³. Material ini sangat diminati untuk diteliti secara teoritis maupun eksperimen karena SWCNT

merupakan material elektronik yang sangat menjanjikan untuk aplikasi non elektronik³.

Penelitian dengan menggunakan carbon nanotube telah banyak dilakukan oleh peneliti-peneliti sebelumnya seperti *Joselevich* yang telah meneliti mengenai struktur elektronik dan reaktifitas kimia pada carbon nanotube⁴. SWCNT juga dapat dilakukan adsorpsi dengan molekul gas atau polutan, Zhao telah meneliti mengenai adsorpsi molekul gas SO_2 pada carbon nanotube sebelumnya dengan menggunakan metoda DFT (Density Functional Theory)⁵.

Gas alam telah banyak digunakan sebagai bahan bakar maupun bahan baku industri, oleh karena itu distribusi gas alam merupakan bagian yang penting dalam menunjang kegiatan industri saat ini. Dengan permukaan spesifik yang besar dan dimensi rendah, SWCNT memiliki keunggulan yang unik dalam aspek mendeteksi polutan lingkungan dan telah banyak digunakan di sensor gas kimia, seperti NH_3 dan NO_2 ⁶.

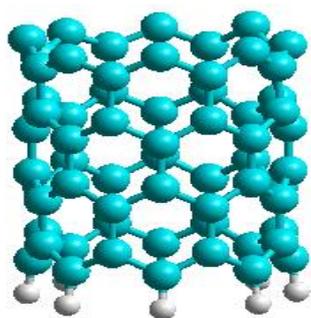
Nanotube dengan ukuran kecil, stabilitas fisik dan sensitivitas sifat listrik mereka

untuk adsorpsi seperti N_2 dan O_2 untuk digunakan dalam sensor gas⁷. Penelitian gas alam menghasilkan polutan seperti H_2S , CO , CO_2 , SO_2 . Salah satu cara untuk menghilangkan polusi tersebut adalah melakukan adsorpsi gas dengan molekul SWCNT, dan bagaimana adsorpsi gas bisa diketahui secara komputasi. Adsorpsi adalah peristiwa terjadinya kontak antara padatan dengan suatu campuran fluida, sehingga sebagian zat terlarut dalam fluida tersebut teradsorpsi yang menyebabkan terjadinya perubahan komposisi fluida. Material yang digunakan sebagai adsorben umumnya material yang berpori terutama pada letak tertentu dalam partikel⁹.

II. Metodologi Penelitian

2.1 Peralatan dan Struktur Yang Diamati

Sebuah laptop COMPAQ Presario CQ40 Notebook PC, Intel® Core™ i3 inside Duo CPU T6400 @ 2.00 GHz (2 CPUS) 986 MB RAM. Compact Disc paket Program HyperChem pro 8.0 (Metoda AM 1). Program Avogadro. Struktur yang diamati Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT). Molekul CO, Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT) dengan adsorpsi molekul CO. Struktur yang akan dipelajari dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur SWCNT Murni

2.2 Prosedur Penelitian

2.2.1 Mengoptimasi Single Walled Carbon Nanotube (SWCNT).

Molekul SWCNT digambarkan menggunakan aplikasi Avogadro, setelah molekul SWCNT terbentuk buka program hyperchem lalu panggil data SWCNT dari program Avogadro, lakukan optimasi

dengan metode semiempiris AM1. Selanjutnya dipilih algoritma *polak ribiere* (*conjugate gradient*), *RMS gradient* diatur menjadi 0,001 dan *maximum cycles* disesuaikan dengan kebutuhan. Setelah itu, molekul SWCNT dioptimasi dan ditunggu sampai muncul tulisan YES di kiri bawah jendela *hyperchem*. Langkah terakhir, molekul SWCNT di *single point*-kan dengan semiempiris AM1 dan didapatkan luaran berupa nilai energi HOMO dan LUMO, panjang ikatan, energi ikatan dan 15 energy total molekul SWCNT. Nilai *band gap* dapat dihitung dengan rumus:

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

Sedangkan energy adsorpsi didapatkan dengan rumus:

$$E_{\text{ads}} = BE_{\text{SWCNT} + \text{CO}} - BE_{\text{SWCNT}} - BE_{\text{CO}}$$

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Optimasi SWCNT

Penelitian ini mengamati interaksi pada permukaan dinding SWCNT dengan menggunakan metoda kimia kuantum semiempiris Austin Model 1 dari program *HyperChem*. Hasil optimasi dari SWCNT (8.0) mempunyai :

$$\text{Total Energy} = -190488.9806569 \text{ (kcal/mol)}$$

$$\text{Total Energy} = -303.563475931 \text{ (a.u.)}$$

$$\text{Binding Energy} = -10073.7377449 \text{ (kcal/mol)}$$

$$E_{\text{HOMO}} = -7,285264 \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -3,970793 \text{ eV}$$

$$\Delta E = 3,34471 \text{ eV}$$

Dalam penelitian ini juga dapat diasumsikan jenis ikatan C - CO yang terbentuk, jenis ikatan ini didasarkan pada panjang ikatan yang diperoleh sebagai berikut :

$$\text{Ikatan kimia} : < 1,53$$

$$\text{Ikatan fisika} : 1,53 - 2,5$$

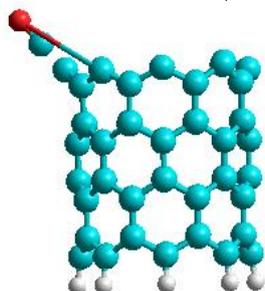
$$\text{Desorpsi} : > 2,5$$

3.2 Penjatuhan Molekul CO Pada SWCNT secara on top

3.2.1 Penjatuhan 1 Molekul CO pada SWCNT

Penjatuhan satu molekul CO pada ujung terbuka SWCNT (8.0) pada umumnya molekul CO masih terikat pada ujung terbuka SWCNT. Molekul CO terikat

dengan atom C dari SWCNT ujung terbuka dengan nilai $r_{C-CO}=1,3234 \text{ \AA}$. (Gambar 2)

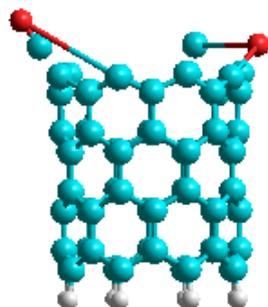


Gambar 2. Penjatuhan 1 molekul CO pada ujung terbuka SWCNT (8.0)

Nilai ΔE rata - rata yang di dapatkan untuk penjatuhan 1 molekul CO pada SWCNT ujung terbuka yaitu 3,196739 eV untuk SWCNT ujung terbuka (8.0) *on top*, 3,314471 eV. Nilai rata-rata energi ikatan (BE) molekul yaitu -10388,050588 kcal/mol untuk SWCNT ujung terbuka (8.0) *on top*. Berdasarkan perhitungan energi adsorpsi, didapatkan E_{ads} rata-rata SWCNT ujung terbuka (8.0) = -367,430042 kJ/mol (Lampiran 3) dan tanda negatif menunjukkan bahwa adsorpsi merupakan proses eksotermis.

3.2.2 Penjatuhan 2 Molekul CO pada SWCNT

Penjatuhan dua molekul CO Pada ujung terbuka SWCNT (8.0) *on top*, menunjukkan bahwa molekul C - CO ada yang terikat secara kimia dan ada yang sudah tidak terikat/lepas. Ikatan C - CO yang tidak terikat $r_{C-CO_2} = 3,2811 \text{ \AA}$, sedangkan untuk yang terikat secara kimia $r_{C-CO_1} = 1,3233 \text{ \AA}$, ini menunjukkan bahwa molekul CO teradsorpsi secara kimia pada permukaan SWCNT pada posisi penjatuhan 1,3. (Gambar 3).

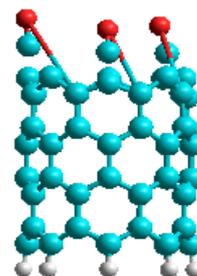


Gambar 3. Penjatuhan 2 molekul CO pada ujung terbuka SWCNT (8.0)

Nilai ΔE pada penjatuhan molekul CO menunjukkan bahwa terjadi penurunan ΔE rata-rata molekul SWCNT (8.0). Nilai rata-rata energi ikatan (BE) molekul yaitu -10.685,34509038 Kcal/mol untuk ujung terbuka SWCNT (8.0). Dari perhitungan energi adsorpsi, didapatkan E_{ads} rata-rata ujung terbuka SWCNT (8.0) *on top* = -1,581,17374121 KJ/mol

3.2.3 Penjatuhan 3 Molekul CO pada SWCNT

Pada ujung terbuka SWCNT (8.0), dimana penjatuhan 3 molekul CO setelah optimasi ada ikatan C - CO yang terikat secara kimia, fisika. Berdasarkan (gambar 4,4) C - CO yang terikat secara kimia $r_{C_8-CO} = 1,3756 \text{ \AA}$, $r_{C_6-CO} = 1,3263 \text{ \AA}$ sedangkan untuk $r_{C_5-CO} = 1,5295 \text{ \AA}$. Hasil ini menunjukkan ada dua ikatan C - CO yang berikatan secara kimia dan satu ikatan C - CO yang terikat secara fisika (Gambar 4).

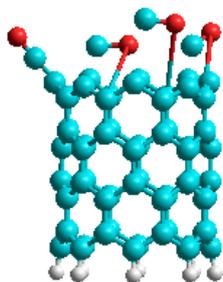


Gambar 4. Penjatuhan 3 molekul CO pada ujung terbuka SWCNT (8.0)

Nilai ΔE pada penjatuhan molekul CO dengan posisi 1',3',5' pada ujung terbuka SWCNT (8.0) nilai ΔE rata-rata pada ujung terbuka SWCNT (8.0) = 3,016307 eV, nilai BE rata-rata molekul ujung terbuka SWCNT mengalami kenaikan dari penjatuhan dengan molekul sebelumnya. Semakin besar nilai BE rata-rata maka molekul CO makin terikat kuat pada ujung terbuka SWCNT. Nilai rata-rata nilai energi ikatan (BE) molekul yaitu -10943,861004 Kcal/mol untuk ujung terbuka SWCNT (8.0) (Lampiran 3). Berdasarkan perhitungan energi adsorpsi, didapatkan E_{ads} rata-rata ujung terbuka SWCNT (8.0) = -2662,740579 KJ/mol.

3.2.4 Penjatuhan 4 Molekul CO pada SWCNT

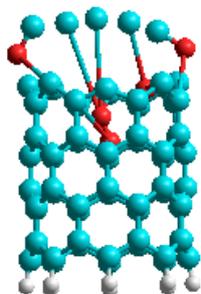
Adsorpsi pada ujung terbuka SWCNT (8,0) didapatkan hasil bahwa molekul CO terikat secara kimia dan tidak terikat/lepas. panjang ikatan tidak terikat $r_{C_6-CO} = 3,3788 \text{ \AA}$, dan pada $r_{C_8-CO} = 1,3286 \text{ \AA}$, $r_{C_7-CO} = 1,4976 \text{ \AA}$, $r_{C_5-CO} = 1,4809 \text{ \AA}$ yang terikat secara kimia (Gambar 5).



Gambar 5. Penjatuhan 4 molekul CO pada ujung terbuka SWCNT (8,0)

Nilai ΔE pada penjatuhan molekul CO dengan posisi 1',3',5',7' ΔE sebesar 2,91152 eV. Nilai rata-rata nilai energi ikatan (BE) molekul yaitu -11247,581388674 Kcal/mol untuk ujung terbuka SWCNT (8,0). Dari perhitungan energi adsorpsi, didapatkan E_{ads} rata-rata ujung terbuka SWCNT (8,0) = -3938,366194032 KJ/mol.

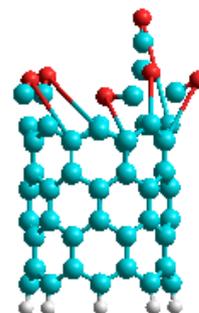
3.2.5 Penjatuhan 5 Molekul CO pada SWCNT Pada ujung terbuka SWCNT (8,0) didapatkan hasil bahwa molekul CO dapat terikat secara fisika dan tidak terikat/lepas. Molekul yang terikat secara fisika panjang ikatan rata-rata $r_{C_8-CO} = 2,4458 \text{ \AA}$. Sedangkan yang tidak terikat/lepas rata-rata $r_{C_7-CO} = 3,6675 \text{ \AA}$, $r_{C_6-CO} = 4,66499 \text{ \AA}$, $r_{C_5-CO} = 4,7406 \text{ \AA}$, $r_{C_5-CO} = 3,6568 \text{ \AA}$. (Gambar 6).



Gambar 6. Penjatuhan 5 molekul CO pada ujung terbuka SWCNT (8,0)

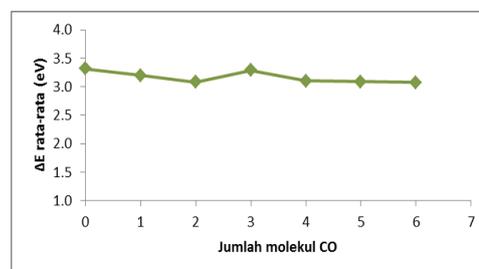
3.2.6 Penjatuhan 6 molekul CO pada ujung terbuka SWCNT (8,0)

Penjatuhan 6 molekul CO secara umum menunjukkan hal yang sama dengan penjatuhan sebelumnya, dimana setelah optimasi ada ikatan C - CO yang terikat secara fisika, kimia dan lepas. Panjang ikatan C - CO yang terikat secara fisika rata-rata $r_{C_6-CO} = 2,2464 \text{ \AA}$, yang terikat secara kimia $r_{C_8-CO} = 1,4705 \text{ \AA}$, $r_{C_7-CO} = 1,4646 \text{ \AA}$, $r_{C_4-CO} = 1,4784 \text{ \AA}$ dan yang tidak terikat $r_{C_5-CO} = 3,6642 \text{ \AA}$, $r_{C_5-CO} = 3,6896 \text{ \AA}$. (Gambar 7).

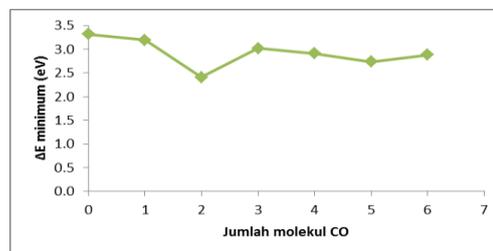


Gambar 7. Penjatuhan 6 molekul CO pada ujung terbuka SWCNT (8,0)

3.3 Nilai celah energi (ΔE) penjatuhan molekul CO pada SWCNT (8,0).



Gambar 8. Grafik ΔE rata-rata

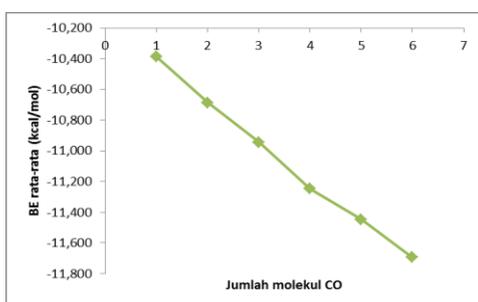


Gambar 9. Grafik ΔE terkecil

Berdasarkan grafik pada (gambar 8 dan 9) terlihat bahwa dengan adanya penambahan molekul CO dapat menurunkan ΔE dari SWCNT. Nilai ΔE rata-rata terkecil didapatkan pada penjatuhan 6 molekul CO

sedangkan, penjatuhan 2 molekul CO pada posisi 1,3 menghasilkan nilai ΔE terkecil adalah 2,408384 eV. Penjatuhan 2 molekul CO adalah yang paling potensial untuk meningkatkan hantaran listrik SWCNT. Penjatuhan 2 molekul CO pada atom C dengan posisi 1,3 (Lampiran 1. 25) menghasilkan ΔE terkecil karena dari hasil optimasi diketahui molekul CO terikat secara kimia pada ujung SWCNT.

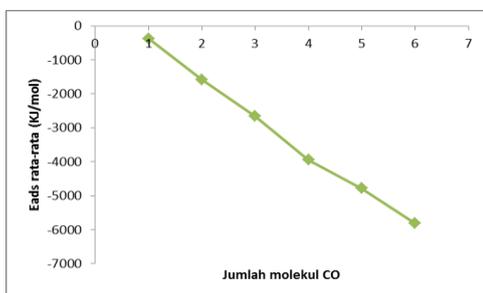
3.4 Nilai Binding Energy (BE) penjatuhan molekul VO pada dinding SWCNT (8.0).



Gambar 10. Grafik BE rata-rata

Gambar 10 Grafik BE rata-rata dan Grafik BE rata-rata tiap molekul bernilai (-) itu menunjukkan ikatan terjadi secara eksoterm.

Grafik gambar 10 menunjukkan bahwa nilai BE rata-rata molekul CO. Dari hasil optimasi menunjukkan bahwa BE rata-rata mengalami peningkatan Ini menunjukkan semakin besar nilai BE rata-rata maka molekul CO semakin kuat ikatannya pada SWCNT ujung terbuka.

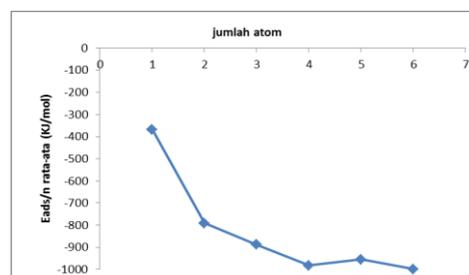


Gambar 11. Eads (KJ/mol)

Gambar 11 terlihat nilai Eads rata-rata. Hasil perhitungan nilai Eads rata-rata mengalami peningkatan. Semakin bertambahnya jumlah molekul CO yang dijatuhkan maka

Eads semakin meningkat, sehingga Eads berbanding lurus dengan energi ikatan.

3.5 Nilai energi adsorpsi (E_{ads}) penjatuhan molekul CO pada SWCNT (8.0).



Gambar 12. Eads/n rata-rata (KJ/mol)

Gambar 12 terlihat nilai Eads/n rata-rata (KJ/mol). Hasil perhitungan nilai Eads/n rata-rata mengalami peningkatan. Nilai Eads/n rata-rata menunjukkan besarnya energi ikatan antara SWCNT dengan 1 molekul CO. Berdasarkan nilai tersebut diketahui bahwa ujung terbuka SWCNT mampu menyerap molekul CO sampai 6 molekul. Dan ini menunjukkan bahwa SWCNT mempunyai daya adsorpsi yang baik terhadap molekul CO.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa molekul CO yang di jatuhkan pada ujung terbuka SWCNT ujung terbuka (8.0) mengalami interaksi secara kimia, fisika dan tidak terikat (desorpsi). Nilai ΔE rata-rata terkecil didapatkan pada penjatuhan 6 molekul CO dengan nilai 3,0747289, sedangkan nilai ΔE terkecil didapatkan pada penjatuhan 2 molekul CO dengan nilai $\Delta E = 2,408384$. Penjatuhan molekul CO pada SWCNT ujung terbuka (8.0) nilai ΔE berkisar antara 2,408384-3,196607eV. Semakin banyak jumlah molekul CO yang dijatuhkan maka semakin turun nilai ΔE dari SWCNT. Daya ikat SWCNT permolekul CO meningkat dengan semakin banyaknya molekul CO yang dijatuhkan, dimana BE/n rata-rata sebesar -1948,9264721-10388,050588 Kcal/mol dan ΔE Eads/n sebesar -367,430042-984,59154851 Kcal/mol, hal ini menunjukkan bahwa

SWCNT potensial digunakan sebagai penyerap gas CO.

V. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Laboratorium Komputasi Jurusan Kimia, dosen pengajar, tim dosen penguji, dan teman-teman yang telah memberikan saran-saran, bimbingan serta arahan dalam menjalankan penelitian ini.

Referensi

1. Barkaline, V.V.; Chashyski.: Adsorption properties of carbon nanotubes from molecular dynamics viewpoint, *Material Science*, 20, 21-27, 2009.
2. Latununuwe, A.; Setiawan, A.; Winata, T.; Sukirno.: Efek Aharonov - Bohm terhadap sifat elektronik carbon nanotube, *Indonesian Journal Of Chemical Science* 2008.
3. Halford, B.: Graphene exed as the next big thing in carbon-based electronics, *Chemistry and Engeneering* 2006, 34.
4. Joselevich.; Ernesto.: Electronic structure and chemical reactivity of carbon nanotube, *Chem Phys Chem* 2004, 5, 610 - 624.
5. Zhao, J.; Buldum, A.; Jie, h.; Jian, Ping, Lu.: Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles, *Institute Of Physics Publishing, Nanotechnology* 2002, 13, 195-200
6. Wei Li, Xiao-Min Lu.; Guo-Qing Li.; Juan-Juan Ma.; Peng-Yu Zeng.; Jun-Fang Chen.; Zhong-Liang Pan.; Qing-Yu He.: First-principle study of SO₂ molecule adsorption on Ni-doped vacancy-defected single-walled (8,0) carbon nanotubes. School of Physics. Telecommunication Engineering, South China Normal University. *Applied Surface Science* 2016, 364, 560-566.
7. Ashrafi, F., Ghasemi, P.A: Optimization of carbon nanotube for nitrogen gas adsorption, *Journal Of Applied Science* 2010, 2, 6, 547- 551.
8. Kusworo, T.D.; Yusufina, D.; Atyaforsa.: Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro Reaktor, April, 14, 3, 234-241, 2013.

PENGGUNAAN TiO₂/ZEOLIT CLINOPTILOLIT-Ca DALAM DEGRADASI RHODAMIN B SERTA APLIKASI TERHADAP LIMBAHNYA SECARA FOTOLISIS

Zilfa^a, Taufik Hidayat^{a,*}, Rahmayeni^b

^aLaboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

^bLaboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: Taufikhidayat140793@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Zeolite Clinoptilolite-Ca was successfully supported TiO₂ in synthesis TiO₂/zeolite as photocatalyst in degradation of *Rhodamin B* 2 mg/L and a waste application of *Rhodamin B* under UV light irradiation 254 nm. In this study the degradation of *Rhodamine B* is done by the method of photolysis catalyst TiO₂/zeolite. *Rhodamine B* solution as measured with a spectrophotometer degraded UV / Vis at λ 200-800 nm. From the results, 97.61% percent degradation with the addition of TiO₂/zeolite of 0.2 g long photolysis of 60 minutes while degradation using TiO₂ 0.007 g with long time photolysis of 60 minutes per cent degradation of 60.53%. Degradation using 0.2 g zeolite with long time photolysis of 60 minutes 58.13% obtained percent degradation while the degradation without the addition of catalysts with long time photolysis of 60 minutes per cent degradation of 27.75%. From the results percent degradation showed that the addition of the catalyst degradation with TiO₂ / zeolite can increase the percent degradation of *Rhodamine B*.

Keywords: *Rhodamin B*, fotokatalis/fotokatalitik, degradasi, TiO₂/zeolit

I. Pendahuluan

Aktivitas perindustrian yang semakin pesat menghasilkan berbagai jenis limbah logam berat dan senyawa organik yang dapat menjadi permasalahan serius bagi kesehatan dan lingkungan. Salah satu limbah cair yang dihasilkan oleh industri tekstil adalah limbah zat warna. Umumnya limbah zat warna yang dihasilkan dari industri tekstil merupakan senyawa organik non-biodegradable yang dapat menyebabkan pencemaran lingkungan terutama lingkungan perairan^[1].

Limbah merupakan produk samping dari proses industri. Limbah cair yang dikeluarkan oleh industri tekstil mengandung berbagai zat pewarna yang berbahaya bagi lingkungan, misalnya golongan azo di mana zat warna tersebut memiliki sifat *non-biodegradable*^[2].

Metode degradasi zat warna banyak dikembangkan, namun perlu pengembangan lebih lanjut agar mendapatkan hasil yang efektif dan efisien, salah satunya melalui fotodegradasi^[3].

Metode fotodegradasi merupakan metode yang efektif karena diketahui dapat menguraikan senyawa zat warna menjadi senyawa yang tidak berbahaya seperti H₂O dan CO₂^[4].

Oleh karena itu, diperlukan suatu teknologi pengolahan limbah yang mampu mempercepat penguraian limbah zat warna. Salah satu metode alternatif yang mudah diterapkan adalah metode *fotodegradasi* menggunakan fotokatalis TiO₂. Metode ini mampu menguraikan limbah zat warna menjadi komponen-komponen sederhana melalui proses fotolisis^[5].

Degradasi adalah suatu reaksi perubahan kimia atau peruraian suatu senyawa atau molekul menjadi senyawa atau molekul yang lebih sederhana secara bertahap. Untuk meningkatkan hasil degradasi, dapat ditambahkan katalis diantaranya katalis yang terbaik TiO₂/Zeolit^[6].

Pada degradasi ini dapat dilakukan dengan metoda fotolisis. Reaksi *Fotolisis* adalah reaksi yang berlangsung karena pengaruh

cahaya dan katalisis secara bersama-sama. Metoda fotolisis telah berhasil dengan baik mendegradasi beberapa senyawa sampai $\pm 90\%$ [7].

Pada penelitian ini akan dipaparkan pengaruh lama penyinaran serta aktivitas penggunaan TiO_2 /zeolit jenis clinoptilolit-Ca terhadap degradasi zat warna *Rhodamin B*.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan adalah zat warna *Rhodamin B* yang merupakan zat pewarna tekstil, TiO_2 Anatase, akuades, akuabides (pirogen), HCl 0,2 M, NaCl 0,01 M dan AgNO_3 0,05 M.

Alat-alat yang digunakan adalah Spektrofotometer UV-Vis (*Thermo Scientific*), lampu UV 10 watt dengan $\lambda = 254 \text{ nm}$ (*Germichal CEG 13 Base 8FCI11004*), sentrifus dengan kecepatan 6000 rpm, magnetic stirrer (*Thermo Scientific*), oven, Furnance, X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infra Red (FTIR), dan peralatan gelas seperti, *beaker glass*, *test tube*, gelas ukur, pipet tetes, corong, batang pengaduk, labu ukur dan lumpang.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Penentuan Panjang Gelombang Serapan Optimum *Rhodamin B*

Dibuat konsentrasi larutan *Rhodamin B* 1, 2, 3, 4, 5 mg/L sebanyak 0,1 mL; 0,2 mL; 0,3 mL; 0,4 mL dan 0,5 mL setelah diencerkan dimasukkan kedalam 5 botol vial. Lalu diukur masing-masing larutan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

2.2.2 Penentuan pengaruh waktu degradasi tanpa penambahan katalis

Larutan *Rhodamin B* 2 mg/L sebanyak 0,2 mL setelah diencerkan dilabu 100mL dimasukkan kedalam 5 cawan petri, masing-masing petridis disinari dengan sinar UV 254 nm dengan variasi waktu 5, 15, 30, 45, 60 dan 75 menit. Hasil degradasi diukur serapan dengan spektrofotometer UV-Vis dan dihitung % degradasi.

2.2.3 Penentuan Pengaruh Penambahan jumlah Katalis TiO_2 /Zeolit terhadap Degradasi *Rhodamin B* 2 mg/L

Larutan *Rhodamin B* 2 mg/L dimasukkan kedalam 5 cawan petri, ditambahkan masing-masing dengan katalis 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,2; dan 0,24 g, disinari dibawah sinar UV 254 nm selama 1 jam, disentrifus selama 15 menit. Filtrat diukur nilai serapan dengan spektrofotometer UV-Vis, dihitung % degradasi.

2.2.4 Penentuan kontrol *Rhodamin B* + katalis TiO_2 /zeolit tanpa penyinaran

Larutan *Rhodamin B* 2 mg/L dimasukkan kedalam 5 cawan petri, ditambahkan masing-masing dengan katalis 0,2 g, didiamkan pada ruangan tertutup (gelap) dengan variasi waktu 5, 15, 30, 45 dan 60 menit.

2.2.5 Penentuan Pengaruh Waktu terhadap Degradasi *Rhodamin B* Dengan penambahan Katalis TiO_2 /zeolit

Larutan *Rhodamin B* 2 mg/L dimasukkan kedalam 5 cawan petri, ditambahkan masing-masing dengan katalis sebanyak 0,2 g, disinari dibawah sinar UV 254 nm dengan variasi waktu 5, 15, 30, 45, 60 dan 75 menit, setelah itu dipindahkan kedalam tabung reaksi untuk disentrifus selama 15 menit dengan kecepatan 6000 rpm. Filtrat diukur dengan spektrofotometer UV-Vis. Dihitung % degradasi.

2.2.6 Penentuan pengaruh waktu dengan penambahan TiO_2 terhadap persentase degradasi *Rhodamin B* 2 mg/L

Larutan *Rhodamin B* 2 mg/L dimasukkan kedalam 5 cawan petri, ditambahkan masing-masing dengan TiO_2 0,007 g yang didapat dari hasil kali (1/26 dari 0,2 TiO_2 /zeolit) kedalam larutan *rhodamin B* dan disinari dibawah sinar UV 254 nm dengan variasi waktu 5, 15, 30, 45, 60, dan 75 menit.

2.2.7 Penentuan pengaruh waktu dengan penambahan zeolit terhadap persentase degradasi *Rhodamin B* 2 mg/L

Larutan *Rhodamin B* 2 mg/L dimasukkan kedalam 5 cawan petri, ditambahkan masing-masing dengan zeolit 0,193 g yang

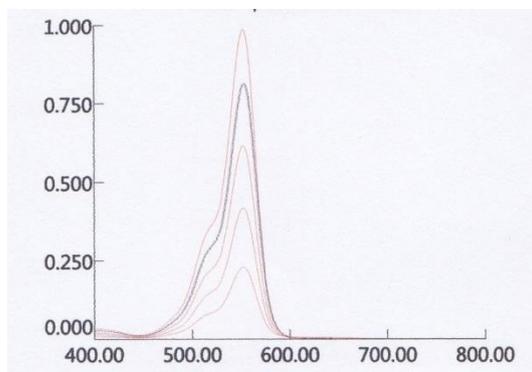
didapat dari hasil kali (25/26 dari 0,2 g TiO_2 /zeolit) kedalam larutan *rhodamin B* dan disinari dibawah sinar UV 254 nm dengan variasi waktu 5, 15, 30, 45, 60, dan 75 menit.

2.2.8 Aplikasi TiO_2 /zeolit pada limbah *Rhodamin B*

200 mL larutan *Rhodamin B* 3 mg/L dipanaskan hingga 100°C. Lalu dicelupkan kain katun putih yang telah dicuci dengan ukuran 20x20 cm. Kemudian didiamkan terendam selama 1 jam. Setelah 1 jam kain dikeluarkan dari larutan dan dibilas dengan bersih. Sisa air rendaman diambil 20 mL. Lalu didegradasi dengan 0,2 g TiO_2 /zeolit dibawah sinar lampu UV panjang gelombang 254 nm selama 1 jam. Hasil degradasi dianalisa menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

III. Hasil dan Pembahasan

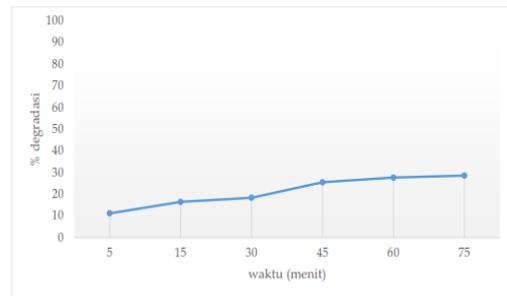
Pengukuran serapan dari larutan *Rhodamin B* dilakukan pada range panjang gelombang 200-800 nm. Serapan *Rhodamin B* pada Gambar 1



Gambar 1 Serapan *Rhodamin B* pada variasi konsentrasi (a) 1 mg/L, (b) 2 mg/L, (c) 3 mg/L, (d) 4 mg/L dan (e) 5 mg/L

Hasil pengukuran serapan *Rhodamin B* dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis menunjukkan bahwa puncak serapan maksimum berada pada panjang gelombang 555 nm.

3.1. Penentuan pengaruh waktu terhadap persentase degradasi *Rhodamin B* tanpa katalis
Fotolisis *Rhodamin B* 2 mg/L dilakukan dalam variasi waktu yaitu 5, 15, 30, 45, 60 dan 75 menit.

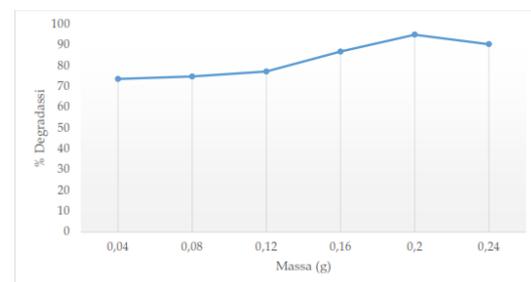


Gambar 2. Pengaruh waktu terhadap persentase degradasi *Rhodamin B* tanpa katalis

Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa persentase degradasi *Rhodamin B* meningkat sebanding dengan bertambahnya waktu. Seperti pada proses fotolisis, dimana semakin lama waktu yang dibutuhkan maka semakin banyak jumlah radikal OH yang terbentuk untuk mendegradasi *Rhodamin B*. Waktu optimum yang ditunjukkan pada gambar di atas berada pada 75 menit dengan persentase sebesar 28,71 % [8].

3.2 Penentuan Pengaruh Penambahan jumlah Katalis TiO_2 /Zeolit terhadap Degradasi *Rhodamin B* 2 mg/L

Penentuan pengaruh waktu katalis TiO_2 /zeolit terhadap persentase degradasi *Rhodamin B* yaitu dengan cara menambahkan katalis dengan variasi massa 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,2 dan 0,24 g kedalam larutan *Rhodamin B* 2 mg/L.

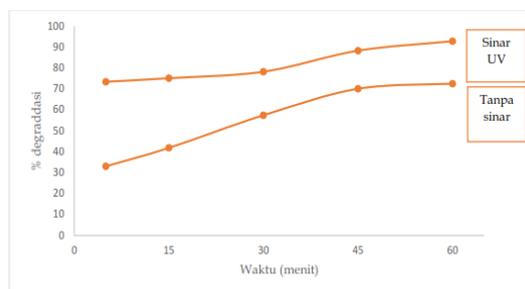


Gambar 3. Pengaruh persentase degradasi *Rhodamin B* terhadap penambahan katalis TiO_2 /Zeolit

Dari Gambar 3, dapat diamati bahwa persentase degradasi yang tertinggi terjadi pada penambahan TiO_2 /zeolit sebanyak 0,2 g, yaitu 94,97 %. Namun pada penambahan

selanjutnya (0,24 g), persentase yang didapatkan menurun. Hal ini disebabkan karena larutan yang di uji telah mengalami kejenuhan akibat penambahan TiO₂/zeolit dan berdampak pada kenaikan pembacaan serapan *Rhodamin B* yang lebih tinggi daripada serapan sebenarnya [9].

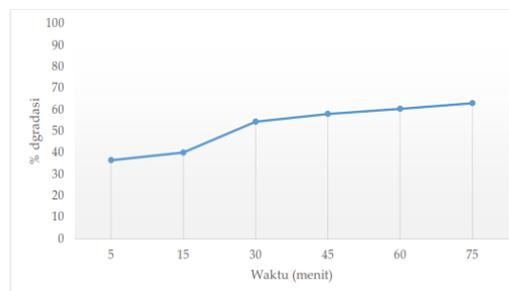
3.3 Penentuan Pengaruh Waktu terhadap % degradasi *Rhodamin B* 2 mg/L dengan Penambahan Katalis TiO₂/Zeolit dengan Sinar UV dan Tanpa Sinar UV



Gambar 4. Pengaruh Waktu terhadap % degradasi *Rhodamin B* 2 mg/L dengan Penambahan Katalis TiO₂/Zeolit dengan Sinar UV dan Tanpa Sinar UV

Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa persentase degradasi *Rhodamin B* 2 mg/L selama 60 menit secara fotolisis lebih besar menggunakan sinar dibandingkan tanpa menggunakan sinar UV, dengan persentase degradasi menggunakan sinar UV dan tanpa sinar UV masing-masing adalah 92,82 % dan 72,48 %. Hal ini disebabkan karena energi yang digunakan untuk mendegradasi menggunakan sinar UV jauh lebih besar dibandingkan tanpa menggunakan cahaya UV [8].

3.4 Penentuan pengaruh waktu terhadap persentase degradasi *Rhodamin B* 2 mg/L dengan penambahan TiO₂



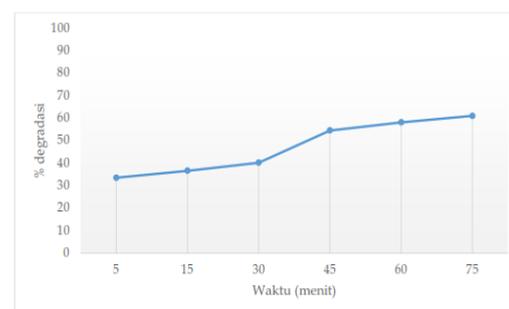
Gambar 5. pengaruh waktu terhadap persentase degradasi *Rhodamin B* 2 mg/L dengan penambahan TiO₂

Dari Gambar 5, dapat diamati bahwa persentase degradasi *Rhodamin B* meningkat dengan bertambahnya waktu fotolisis dengan penambahan TiO₂, karena semakin lama waktu semakin banyak jumlah radikal OH yang berperan dalam mendegradasi senyawa *Rhodamin B*. Hal ini disebabkan radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) yang dihasilkan dalam larutan berair akan menyerang senyawa organik untuk mengawali proses mineralisasi. Proses tersebut berupa :



Radikal hidroksil inilah yang berperan dalam menguraikan zat warna *Rhodamin B* [10].

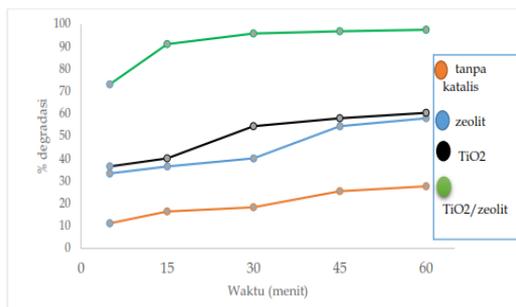
3.5 Penentuan pengaruh waktu dengan penambahan zeolit terhadap persentase degradasi *Rhodamin B* 2 mg/L



Gambar 6. pengaruh waktu dengan penambahan zeolit terhadap persentase degradasi *Rhodamin B* 2 mg/L

Dari Gambar 6 memperlihatkan bahwa semakin bertambahnya waktu yang diberikan maka akan semakin meningkat persen degradasi dari *Rhodamin B* 2 mg/L, dapat ditunjukkan dengan didapatkannya persentase degradasi sebesar 63,15 % pada waktu 75 menit.

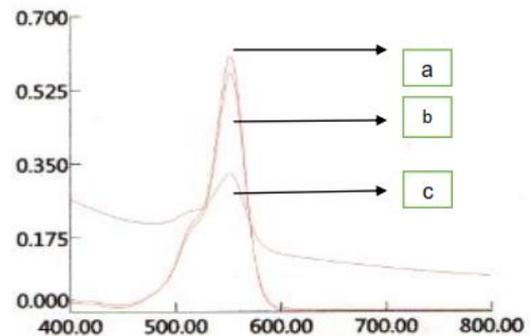
3.6 Perbandingan persentase degradasi *Rhodamin B* tanpa katalis dan dengan penambahan katalis



Gambar 7. Perbandingan persentase degradasi *Rhodamin B* tanpa katalis dan dengan penambahan katalis

Dari Gambar 7 dapat disimpulkan bahwa semakin meningkatnya waktu maka semakin banyak pula radikal OH yang terbentuk untuk mendegradasi senyawa *rhodamin B*. Dari hasil yang diperoleh persentase degradasi pada waktu 60 menit tanpa katalis, TiO₂, zeolit, dan katalis TiO₂/zeolit secara berturut-turut yaitu 28,71 %, 63,15 %, 61,00 %, dan 97,61 %. Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa zeolit telah berhasil digunakan sebagai pendukung TiO₂ dalam mendegradasi *Rhodamin B* 2 mg/L.

3.7 Penentuan % degradasi terhadap limbah *Rhodamin B* dengan penambahan TiO₂/zeolite



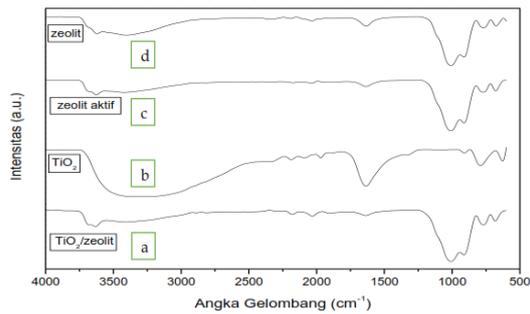
Gambar 8. Spektrum serapan aplikasi terhadap limbah *Rhodamin B* (a) *Rhodamin B* 3 mg/L (b) limbah *Rhodamin B* (c) limbah setelah didegradasi

Dari Gambar 8 dapat disimpulkan bahwa sebanyak 0,2 g TiO₂/zeolit dapat mendegradasi *Rhodamin B* 2 mg/L dan aplikasi terhadap limbah *Rhodamin B* 20 mL dibawah sinar UV 254 nm dengan lama waktu fotolisis 60 menit hingga mencapai persentase degradasi 45,66 %.

3.8 Karakterisasi

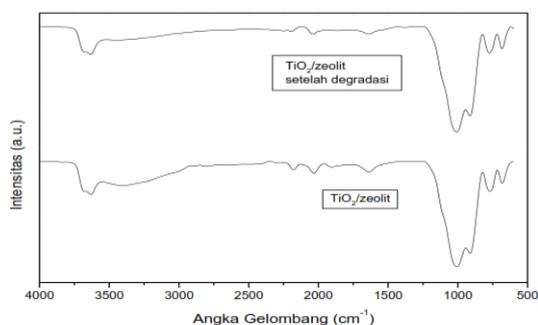
3.8.1 FTIR (Fourier Transform Infra Red)

Metode uji Fourier Transform Infra Red (FTIR) adalah uji yang dilakukan untuk mengidentifikasi suatu materi berdasarkan cahaya yang diserap dengan menggunakan bantuan sinar inframerah yang dilengkapi dengan teknik transformasi Fourier untuk mendeteksi dan menganalisis hasil spektrumnya. Pada proses ini dilakukan penganalisisan menggunakan FTIR yaitu zeolit murni, zeolit teraktivasi, TiO₂, dan TiO₂/zeolit dengan range panjang gelombang 500-4000 cm⁻¹.



Gambar 9. Kurva spektrum FTIR zeolit, zeolit teraktivasi, TiO₂, dan TiO₂/zeolit.

Dari Gambar 9 dapat dianalisis bahwa puncak serapan yang spesifik muncul pada angka gelombang 7675,71-1008,24 cm⁻¹ yang merupakan serapan regangan asimetris dan asimetris eksternal selanjutnya pada Gambar 4.9.1a juga terdapat puncak pada angka gelombang 3630,02 cm⁻¹ dan 3406,76 cm⁻¹ (lampiran 4) yang mana masing-masing puncak merupakan serapan dari (O-H), pada Gambar 4.9.1b terdapat puncak pada angka gelombang 3315,48 cm⁻¹ yang merupakan serapan dari (O-H) dan pada angka gelombang 1635,67 cm⁻¹ merupakan serapan dari gugus alkena (C=C), sedangkan pada Gambar 4.9.1c terdapat puncak pada angka gelombang 3625,41 cm⁻¹ dan 3424,68 cm⁻¹ yang juga merupakan serapan dari (O-H) dan pada Gambar 4.9.1d terdapat angka gelombang 3406,43 cm⁻¹ dan 3621,52 cm⁻¹ yang merupakan serapan dari (O-H). Dan juga dapat dibuktikan dari hasil sintesis menggunakan alat XRD, dimana zeolit memberikan puncak intensitas sebesar (26,60°) sedangkan zeolit aktif memberikan puncak intensitas sebesar (26,62°).

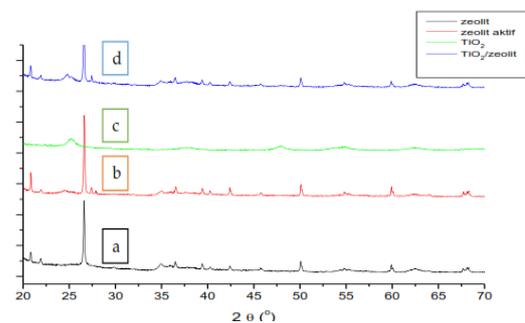


Gambar 10. Spektrum FTIR TiO₂/zeolit dan TiO₂/zeolit setelah degradasi

Pada Gambar 10 dapat dianalisis bahwa gugus fungsi TiO₂/zeolit tidak terjadi perubahan puncak serapan setelah degradasi, pada gambar dapat dilihat bahwa hanya terjadi pengurangan puncak serapan pada daerah serapan OH yang mana hal ini disebabkan karena proses degradasi yang membutuhkan gugus OH dalam mendegradasi *Rhodamin B* menjadi senyawa organik yang lebih sederhana.

3.8.2 XRD (X-Ray Diffraction)

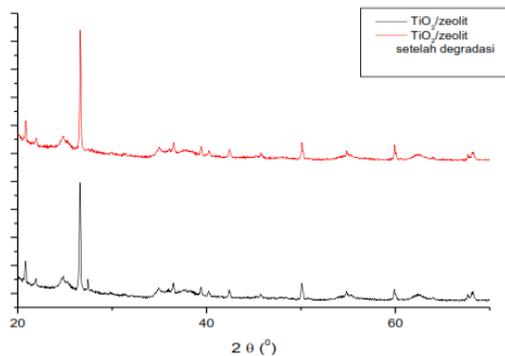
Struktur dan ukuran kristal hasil sintesis dilihat menggunakan alat XRD.



Gambar 11. Pola XRD (a) zeolit, (b) zeolit aktif, (c) TiO₂ dan (d) TiO₂/zeolit

Dari gambar dapat dianalisis bahwa sintesis TiO₂/zeolit telah berhasil dibuktikan dengan terbentuknya beberapa puncak pada keempat sampel yang memberikan puncak intensitas yang hampir sama pada 2^θ yaitu pada Gambar 4.9.3a (26,60°), pada Gambar 4.9.3b (26,62°), pada Gambar 4.9.3c (25,26°), dan pada Gambar 4.9.3d (26,59°) yang menandakan kesesuaian puncak anatase.

Kemudian dilakukan karakterisasi XRD terhadap TiO₂/zeolit yang telah digunakan dalam mendegradasi yang bertujuan mengamati perubahan bentuk struktur sebelum dan sesudah penggunaan.



Gambar 12. Pola XRD (a) $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ sebelum degradasi dan (b) $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ setelah degradasi

Berdasarkan pengamatan Gambar 12 dapat diamati bahwa pola XRD $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ setelah dan sebelum degradasi tidak terjadi perubahan yang signifikan. Dari hasil tersebut bahwa tidak terjadi perubahan bentuk kristal sehingga katalis tersebut dapat digunakan kembali.

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ telah berhasil disintesis dengan mengsupport zeolit *clinoptilolit*-Ca ke dalam TiO_2 dengan perbandingan (25:1). Didapatkan persen degradasi 97,61% dengan penambahan $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ 0,2 g lama fotolisis 60 menit sedangkan degradasi menggunakan TiO_2 0,007 g dengan lama waktu fotolisis 60 menit dengan persen degradasi sebesar 60,53%. Degradasi menggunakan zeolit 0,2 g dengan lama waktu fotolisis 60 menit didapatkan persen degradasi 58,13% sedangkan degradasi tanpa penambahan katalis dengan lama waktu fotolisis 60 menit dengan persen degradasi sebesar 27,75%.

V. Ucapan Terima Kasih

Segala puji bagi Tuhan Yang Maha Esa yang telah memberikan kesempatan untuk menyelesaikan tugas akhir ini, dan juga saya mengucapkan ribuan terima kasih kepada Ibu Dr. Zilfa, M.S dan Ibu Dra. Rahmayeni, M.S selaku dosen pembimbing yang telah banyak membantu penulis menyelesaikan artikel ini dan juga terutama kepada orang tua Bapak Syamsul Bahri dan Ibuk Erni Dwita yang terus memotivasi

penulis untuk terus semangat dan pantang menyerah.

Referensi

1. Lestari, Mastuti Widi: Sintesis Dan Karakterisasi Nanokatalis CuO/TiO_2 Yang Diaplikasikan Pada Proses Degradasi Limbah Fenol. Skripsi 2012, 10-12
2. Windati wahyu, Syah Yusuf, Widati Alfa Kustia. 2012. Impregnasi Zeolit Alam Dengan TiO_2 Untuk Degradasi Jingga Metil Secara Fotokatalitik. Surabaya: Universitas Airlangga
3. Seruni Swasti Oundisari, Sri wardhani, Danar Purwonugroho. 2013. Pengaruh Konsentrasi Ion Sulfat (SO_4^{2-}) Terhadap Degradasi Zat Warna *Methyl Orange* Menggunakan Fotokatalis TiO_2 -Zeolit. *Student Jurnal. Vol.1 No.2*
4. Suhardi Tifdoy, Audy D. Wantu, Voinda S. Kamu. 2016. Kinetika Fotodegradasi Remazol Yellow Menggunakan Zeolit A Terimpregnasikan TiO_2 . Manado: UNSRAT
5. Zilfa, dkk. 2011. Penggunaan Zeolit Sebagai Pendegradasi senyawa Permetrin Dengan Metoda Fotolisis. *Jurnal Natur Indonesia. Vol 14-18*
6. Zilfa, Hamzar Suyani, Safni, Novesar Jamarun. 2009. Degradasi Senyawa Permetrin Dengan Menggunakan TiO_2 -anatase Dan Zeolit Alam Secara Sonolisis. Padang : UNAND
7. Zilfa, Yulizar Yusuf, Safni, Wilda Rahmi : Pemanfaatan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$ Alam Sebagai Pendegradasi Pestisida (Permetrin) Secara Ozonolisis. *Prosiding Seminar Nasional FMIPA UNILA 10-12 Mei 2013*
8. Safni, Dina Fitri Wulandari, Zulfarman, Maizatisna, Tadao Sakai. 2008, Degrasai Indigo Carmine Secara Sonolisis Dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO_2 -Anatase, *J. Sains MIPA*, Vol. 14, No.3, Hal.: 143-149
9. Zilfa, Hamzar Suyani, Prima Nuansa. 2015, Degradasi Senyawa Karbarl Dalam Insektisida Sevin 85SP secara Ozonolisis Dengan Penambahan $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$, *Jurnal Kimia Unand, Volume 4, Nomor 3*

AKTIVITAS ANTIOKSIDAN DAN KANDUNGAN FENOLIK TOTAL BERBAGAI FRAKSI DARI EKSTRAK METANOL DAUN MELINJO (*Gnetum gnemon* L.)

Raven Rahman Rafiqi*, Bustanul Arifin, Hasnirwan

Laboratorium Kimia Bahan Alam Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: ravenrahmanrafiqi@gmail.com
Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract: Melinjo (*Gnetum gnemon* L.) contains many active compounds which can be used as antioxidant like flavonoid. Antioxidant activity and total phenolic assay have been studied. Sample was extracted with methanol by maceration method. Methanol extract was then fractionated with n-hexane, ethyl acetate and butanol. Antioxidant activity assay was determined by DPPH method. N-hexane, ethyl acetate, n-butanol and methanol/water fraction give IC_{50} value 219,1 mg/L, 19,50 mg/L, 179,38 mg/L, dan 208,71 mg/L respectively. Related to antioxidant activity, total phenolic assay was determined by Folin-Ciocalteu method. Total phenolic of n-hexane, ethyl acetate, n-butanol and methanol/water fraction are 474,2 mg/L, 1.227,8 mg/L, 730,8 mg/L dan 558,2 mg/L respectively. The highest phenolic total in fraction will give the highest antioxidant activity.

Keyword : *Gnetum gnemon* L., antioxidant, total phenolic contents

I. Pendahuluan

Setiap tahunnya, para ahli fitokimia berhasil menemukan ribuan senyawa dan molekul organik baru. Pengujian farmakologi, proses modifikasi, proses penemuan turunan dan penelitian tentang produk-produk alami merupakan strategi utama untuk menemukan dan mengembangkan obat baru dari senyawa organik. Senyawa metabolit sekunder yang terdapat pada tanaman terus dikembangkan dibidang kimia, farmasi, dan kesehatan[1]. Saat ini senyawa terpenoid, alkaloid dan flavonoid digunakan sebagai obat atau untuk mencegah berbagai penyakit. Beberapa senyawa dapat digunakan secara efisien untuk mencegah dan menghambat berbagai jenis kanker, sebagai antioksidan, dan juga sebagai antibakteri[2]

Radikal bebas, seperti anion superoksida, radikal hidroksida hidrogen peroksida dapat memicu kerusakan biomolekul potensial dalam makhluk hidup, yang berakibat munculnya berbagai macam penyakit degeneratif. Keberadaan radikal bebas ini pada proses pengolahan pangan dapat mempengaruhi kualitas, stabilitas dan keamanan pangan[3]. Untuk itu diperlukan antioksidan yang dapat bertindak sebagai donor H terhadap radikal yang terbentuk sehingga tahap propagasi menjadi terhambat. Menurut Moein dkk.(2007), antioksidan adalah senyawa yang berada pada konsentrasi lebih rendah dari substratnya secara

signifikan dapat menunda atau mencegah oksidasi[4].

Dari studi literatur yang telah dilakukan, masih sedikit daun tanaman melinjo (*Gnetum gnemon* L.) yang digunakan sebagai bahan baku obat. Melinjo (*Gnetum gnemon* L.) banyak mengandung komponen aktif yang dapat berfungsi sebagai antioksidan, seperti flavonoid dan stilbenoids[5]. Menurut Zulueta (2007), aktivitas antioksidan yang tinggi pada suatu bahan, biasanya dipengaruhi oleh kandungan fenolik total didalamnya.

Berdasarkan latar belakang di atas, maka perlu dilakukan penelitian tentang hasil ekstraksi dan fraksinasi terhadap daun tanaman melinjo (*Gnetum gnemon* L.). Selain itu perlu dilakukan uji bioaktivitas dan penentuan kandungan fenolik total dari ekstrak daun melinjo untuk mengetahui kemampuan bioaktivitas senyawa yang terkandung di dalam daun melinjo, mengetahui kandungan fenolik total di dalam ekstrak daun melinjo serta menentukan hubungan kandungan fenolik total dengan kemampuan bioaktivitas ekstrak daun melinjo sebagai antioksidan dengan harapan dapat ditemukan senyawa kimia yang berkhasiat sebagai obat.

II. Metodologi Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan untuk uji fitokimia, ekstraksi dan fraksinasi adalah alat distilasi, alat maserasi, corong pisah, *rotary evaporator* (Betracher Lamag[®]), lampu UV ($\lambda = 254$ nm dan 365 nm), dan plat KLT (silika gel 60 F₂₅₄). Peralatan yang digunakan untuk uji aktivitas antioksidan dan uji fenolik total adalah peralatan gelas dan Spektrometer UV-Vis.

Bahan yang digunakan adalah n-heksana (C₆H₁₄ tekni), etil asetat (C₄H₈O₂) tekni, metanol (CH₃OH) tekni, n-butanol (C₄H₉OH) tekni, 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) (C₁₈H₁₂N₅O₆), asam askorbat (C₆H₈O₆), asam galat (C₇H₆O₅), reagen Folin-Ciocalteu, natrium karbonat (Na₂CO₃).

2.2 Prosedur penelitian

2.2.1 Persiapan dan Identifikasi Sampel Daun Melinjo

Daun melinjo diperoleh dari Kebun Fakultas Pertanian Universitas Andalas, Padang. Selanjutnya sampel daun diidentifikasi di Herbarium Jurusan Biologi Universitas Andalas. Sampel daun melinjo diekstrak dalam keadaan kering yang sudah dikering anginkan.

2.2.2 Pengujian Fitokimia Sampel Daun Melinjo

Sampel segar daun melinjo ditimbang sebanyak 2 gram, kemudian dipotong kecil, dimasukkan ke tabung reaksi dan ditambahkan metanol. Setelah itu ditambahkan kloroform dan akuades dengan perbandingan 1:1 dengan volume 2 mL dan dikocok dengan baik lalu dibiarkan sejenak hingga terbentuk dua lapisan yaitu lapisan kloroform dan lapisan air. Lapisan bawah (kloroform) dipisahkan dengan cara mengambil lapisan air dan lapisan kloroform 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.

1. 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.

2. 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

3. 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.

4. Uji terpenoid dan steroid

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

5. 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 eluen etil asetat. Hasil elusi diamati dibawah sinar UV ($\lambda = 254$ nm dan 356 nm). Adanya fluoresensi biru setelah disemprot dengan NaOH 1% yang menandakan positif mengandung kumarin.

6. 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 Daun Melinjo

Sebanyak 1000 g sampel kering daun melinjo 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 2700 mL. Penggantian pelarut dilakukan setiap 3 hari sekali. Penggantian pelarut dilakukan sebanyak 5 kali hingga diperoleh filtrat hasil maserasi yang mengandung senyawa metabolit sekunder. Filtrat hasil maserasi dikumpulkan dan kemudian dipisahkan dengan rotary evaporator pada suhu 40 °C sehingga didapatkan ekstrak metanol pekat.

2.2.4 Fraksinasi Ekstrak Metanol Daun Melinjo

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. Ekstrak metanol dimasukkan ke dalam gelas piala 500 mL, kemudian disuspensikan dengan air dan ditambahkan pelarut n-heksana sebanyak 50 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 metanol/air. Lapisan atas yang merupakan lapisan fraksi n-heksana dipisahkan dari lapisan metanol/air. Selanjutnya dilakukan penambahan pelarut n-heksana dengan volume yang sama dan dilakukan kembali tahap fraksinasi berikutnya sampai diperoleh lapisan fraksi heksana yang tidak mengandung senyawa saat di lakukan uji fitokimia.

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/air. 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 fraksi etil asetat berturut-turut adalah 6,25; 12,5; 25; 50; 100 mg/L, sedangkan variasi konsentrasi fraksi n-heksana, n-butanol, dan metanol/air adalah 25; 50; 100; 200; 500 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 6,25; 12,5; 25; 50; 100 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 methanol[6]. Selanjutnya diukur absorbansi dari masing-masing konsentrasi larutan uji dan kontrol pada panjang gelombang 517 nm⁷. Berdasarkan absorbansi 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-ciacaltea. Setelah 5 menit, ditambahkan 1 mL larutan 7% natrium karbonat dan diencerkan dengan akuades sampai volume 10 mL, kemudian dihomogenkan[7]. Campuran ini didiamkan selama 120 menit pada temperatur ruang, selanjutnya diukur absorbansi 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.

III. 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 *Gnetum gnemon* L. yang termasuk dalam famili Gnetaceae

3.2 Uji fitokimia sampel daun melinjo

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

3.3 Ekstraksi sampel daun melinjo

Hasil ekstraksi sebanyak 1000 gram sampel kering daun melinjo dengan pelarut metanol diperoleh ekstrak kental metanol yang berwarna hijau pekat sebanyak 70,4259 gram. Massa ekstrak yang diperoleh relatif banyak karena sampel yang diekstrak adalah sampel yang sudah dikering anginkan sehingga kandungan air yang terdapat di dalamnya telah berkurang. Berkurangnya kandungan air pada sampel menyebabkan hasil ekstraksi semakin besar karena pada proses ekstraksi semua senyawa yang terdapat pada sampel terekstrak dengan sempurna.

3.4 Fraksinasi ekstrak metanol daun melinjo

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 1.

Tabel 1. Rendemen fraksi daun melinjo

No	Fraksi	Berat (g)	Berat Kadar Dari Hasil Fraksinasi (%)
1.	n-Heksana	13,26	1,326
2.	etil asetat	10,06	1,006
3.	n-Butanol	5,72	0,572
4.	Metanol/air	10,55	1,055

Berdasarkan tabel di atas dapat dilihat senyawa yang bersifat non polar dan yang bersifat polar yang terkandung di dalam daun melinjo memiliki jumlah yang hampir sama. Hal ini dilihat dari banyaknya hasil ekstraksi dengan menggunakan pelarut n-heksana. Sedangkan senyawa yang bersifat semi polar paling sedikit terdapat dalam daun melinjo.

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 daun melinjo. DPPH merupakan suatu senyawa radikal bebas yang stabil dan berwarna ungu. DPPH memberikan serapan kuat pada range 515 - 517 nm. Masing-masing fraksi pekat diuji aktivitas antioksidannya dengan metode radikal bebas DPPH. Selain itu juga dilakukan pengukuran aktivitas antioksidan dari asam askorbat sebagai standar atau kontrol positif. Hasil pengujian kemampuan penangkapan radikal bebas DPPH dari keempat fraksi buah ciplukan dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil uji antioksidan dengan metode DPPH

No	Fraksi	IC ₅₀
1.	n-heksana	219,1
2.	etil asetat	19,50
3.	n-butanol	179,38
4.	metanol	208,71
5.	asam askorbat	8,61

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, dan dikatakan tidak aktif antioksidan apabila nilai IC_{50} lebih besar dari 500 mg/L[9].

Berdasarkan hal ini dapat disimpulkan bahwa fraksi etil asetat merupakan fraksi yang tergolong sangat aktif antioksidan. Fraksi etil asetat memiliki nilai IC_{50} yang lebih kecil dibandingkan dengan fraksi lain. Fraksi n-heksana, n-butanol dan metanol/air memiliki aktivitas yang sedang sebagai antioksidan dikarenakan nilai IC_{50} berada pada rentang 101-250 mg/L. Fraksi etil asetat digolongkan sangat 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.

3.6 Penentuan kandungan fenolik total

Hasil pengukuran kadar fenolik total keempat fraksi sampel daun melinjo dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Kandungan fenolik total fraksi sampel daun melinjo

No	Fraksi	Kandungan Fenolik Total (mg GAE/10 mg fraksi kering)
1	n-heksana	4,742
2	etil asetat	12,278
3	n-butanol	7,308
4	metanol/air	5,582

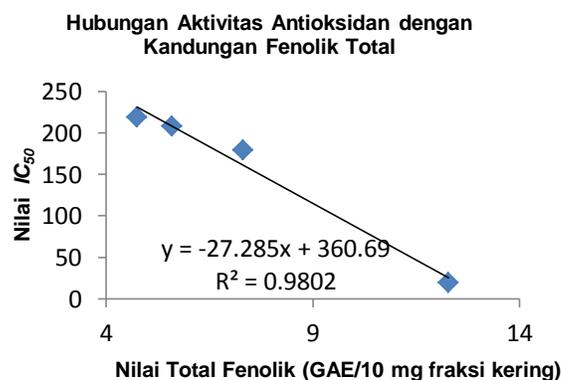
Berdasarkan data yang didapatkan, kandungan fenolik total dari fraksi etil asetat paling tinggi dibandingkan dengan fraksi lainnya. Hal ini dikarenakan aktivitas antioksidan dari fraksi etil asetat sangat kuat (Tabel 2). Besarnya kandungan fenolik dalam suatu sampel berbanding lurus dengan tingginya aktivitas antioksidan dari sampel tersebut karena kandungan fenolik yang terdapat dalam sampel sangat berpengaruh terhadap uji aktivitas antioksidan. Semakin tinggi kandungan fenolik total dalam suatu bahan semakin tinggi pula aktivitasnya sebagai antioksidan[10].

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.

3.7 Hubungan kandungan fenolik total dengan aktivitas antioksidan

Beberapa penelitian menunjukkan bahwa hubungan nilai IC_{50} dengan fenolik total berbanding terbalik atau bisa dikatakan bahwa aktivitas antioksidan berbanding lurus dengan fenolik total yang terkandung didalam sampel. Hubungan aktivitas antioksidan dengan kandungan fenolik total dapat dilihat pada Gambar 1.



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

Berdasarkan grafik diatas, dapat dilihat bahwa semakin banyak kandungan fenolik total suatu fraksi, maka nilai nilai IC_{50} akan semakin kecil, sehingga radikal bebas yang dapat dihambat oleh senyawa antioksidan akan semakin besar. Kandungan fenolik total terbanyak terdapat pada fraksi etil asetat, sehingga nilai IC_{50} pada fraksi tersebut semakin kecil. Pada grafik di atas juga dapat dilihat nilai R^2 dari persamaan regresi yaitu 0,980 yang menandakan bahwa terdapat korelasi antara aktivitas antioksidan dan kandungan fenolik total.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat diperoleh kesimpulan bahwa Fraksi etil asetat dari sampel daun melinjo tergolong sangat

aktif sebagai antioksidan dengan nilai IC_{50} sebesar 19,50 mg/L sedangkan fraksi lain yaitu fraksi n-heksana (219,1 mg/L), fraksi butanol (179,38 mg/L), fraksi metanol/air (208.71 mg/L), tergolong sedang. Kandungan fenolik total fraksi dari sampel daun melinjo yang lebih besar adalah fraksi etil asetat (12,278 mg GAE/10 mg sampel), fraksi metanol/air (5,582 mg GAE/10 mg sampel), dan fraksi n-heksana (4,742 mg GAE/10 mg sampel) Aktivitas antioksidan berbanding lurus dengan nilai kandungan fenolik total. Semakin besar kandungan fenolik total dalam suatu fraksi, maka nilai aktivitas antioksidan juga 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. Djamil, R., Anelia, T : Penapisan Fitokimia dan Uji Antioksidan dari Ekstrak Metanol Beberapa Spesies Papilionaceae, *Jurnal Ilmu Kefarmasian Indonesia*, September, 2009, Vol 7, No 1:24-33
2. Ragasa, Consolacion, Y., Tsai, P. W., Shen, C. C : Terpenoids and Steroids from the Endemic and Endangered Philippine Trees, *Ficus pseudopalma* and *Ficus ulmifolia*, *Philipp, J, Sci*, 2009, 138(2): 205-209
3. Chludil, H.D., Corbino, G.B., dan Leicarh, S.R : Soil Quality Effects on *Chenopodium album* Flavonoid Content and Antioxidant Potentia I, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 2008, 56: 5050-5056.
4. Moein, S., Farzami, B., Khaghani, S., Moein, M.R., dan Larijani, B: Antioxidant properties and prevention of cell cytotoxicity of *Phlomis Persica Boiss*, 2007, *DARU* 15(2) : 83.
5. Parhusip, A., Boing, A : Antimicrobial Activity of Melinjo Seed and Peel Extract (*Gnetum gnemon*) Againts Selected Pathogenik Bacteria, 2011, *JurnalChem*, Vol 5(3), 103-112.
6. Itam, A, Majid, A,S,S,A, Ismail, z, Antioxidant and Antiangiogenic Properties, and Gas Chromatographic-Time of Flight Analysis of *Sonchus arvensif* Leaves Extracts, *J. Chem. Soc. Pak*, 2015, Vol 37, No 06, 1250-1259
7. Lina, R., Fachriyah, E., dan Kusriani, D: Isolasi identifikasi dan uji aktivitas antioksidan senyawa flavonoid daun binahong (*anredera cordifolia* (ten.) Steenis). *Laboratorium Kimia Organik, Jurusan Kimia*, 2012, Universitas Diponegoro. *Skripsi*.
8. Alfian, R, Susanti, H, Penetapan Kadar Fenolik Total Ekstrak Metanol Kelopak Bunga Rosella Merah (*Hibiscus sabdariffa* Linn) dengan Variasi Tempat Tumbuh Secara Spektrofotometri, *Jurnal Ilmiah Kefarmasian*, 2012, Vol 2, No 1, 73-80
9. Shekhar, T, C, Anju, G: Antioxidant activity by DPPH Radical Scavenging Method of *Agretum conyzoides* Linn. Leaves, *American Journal of Ethnomedicine* 2014, Vol 1, No 4, 244-249
10. Abdille, M, H *et,al*: Antioxidant activity of the extract from *Dilenia indica* fruits, *Food Chemsitry* 2005, 90, 891-896

AKTIVITAS ANTIOKSIDAN SERTA KANDUNGAN TOTAL FENOLIK EKSTRAK METANOL DAN FRAKSI KOLOM DARI DAUN TUMBUHAN *Lantana camara* L.

Suryati*, Adlis Santoni, Yoan De Nanda Herru

Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: suryati_chemua@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstrak: Aktivitas antioksidan ekstrak metanol dan sembilan fraksi hasil kolom kromatografi ekstrak metanol daun tumbuhan *Lantana camara* Linn telah dilakukan dengan menggunakan metode DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl). Nilai IC₅₀ yang diperoleh sebesar 23,25 mg/L (ekstrak metanol); 83,09 mg/L (fraksi A); 80,17 mg/L (fraksi B); 36,16 mg/L (fraksi C); 50,18 mg/L (fraksi D); 11,58 mg/L (fraksi E); 22,32 mg/L (fraksi F); 26,61 mg/L (fraksi G); 30,12 mg/L (fraksi H); 27,68 mg/L (fraksi I). Pada penelitian ini juga dilakukan uji kandungan total fenolik dengan menggunakan metode Follin-Ciocalteu dengan asam galat sebagai standarnya. Didapatkan nilai total fenolik ekstrak dan sembilan fraksi kolom secara berturut-turut sebagai berikut, 2927,4 mg/L GAE (ekstrak metanol); 3,22 mg/L GAE (fraksi A); 4,5 mg/L GAE (fraksi B); 43,4 mg/L GAE (fraksi C); 30,64 mg/L GAE (fraksi D); 5200 mg/L (fraksi E); 4412,9 mg/L (fraksi F); 1577,4 mg/L GAE (fraksi G); 451,6 mg/L GAE (fraksi H); 587,1 mg/L GAE (fraksi I).

Kata kunci: *Lantana camara* L., antioksidan, DPPH, total fenolik, IC₅₀.

I. Pendahuluan

Tumbuhan *Lantana camara* Linn merupakan jenis tumbuhan semak yang mudah ditemukan di lingkungan sekitar. *Lantana camara* Linn secara tradisional telah digunakan sebagai obat bengkak, rematik, keputihan, penurun panas¹, dan juga digunakan sebagai obat untuk terapi tumor². Dalam beberapa penelitian dilaporkan tumbuhan ini juga dapat digunakan sebagai antimikroba, antijamur, insektisida, antipiretik²⁻³ dan juga dapat digunakan sebagai antidiabetes³⁻⁸.

Dari penelitian sebelumnya, Edi Ruslan, *et.al*, (2015), melaporkan bahwa daun tumbuhan *Lantana camara* Linn mengandung senyawa fenolik, flavonoid dan kumarin. Dari penelitiannya juga dilaporkan aktivitas sitotoksik dari tumbuhan ini terhadap ekstrak dan asam lantanilat hasil isolasi dari ekstrak etil asetat daun tumbuhan ini, dimana memberikan nilai LC₅₀ berturut-turut 34.2972; 27.4254; 133.1930 dan 27.9903 µg/mL masing-masing untuk ekstrak ekstrak heksana, etil asetat, metanol dan asam lantanilat³. Suryati, *et.al*, (2016) juga telah melaporkan aktifitas antioksidan dan total fenolik dari ekstrak etil asetat daun tumbuhan *Lantana camara* Linn ini dengan nilai IC₅₀ sebesar 36.18 mg/L dan nilai total kandungan fenoliknya 2419.6 GAE⁹. Pada

penelitian ini dilakukan uji aktivitas antioksidan terhadap ekstrak metanol dan fraksi kolom ekstrak metanol dengan metode DPPH serta uji kandungan total fenolik terhadap ekstrak metanol dan fraksi kolom ekstrak metanol dengan metode Folin-Ciocalteu.

II. Metodologi Penelitian

2.1 Uji Kandungan Fenolik Ekstrak Metanol Daun *Lantana camara* Linn

Ekstrak metanol dilarutkan dengan metanol kemudian dimasukkan ke dalam tabung reaksi sebanyak 1 mL dan ditambahkan besi(III) klorida. Adanya fenolik terbentuknya kompleks dengan besi(III) klorida yang ditandai dengan terbentuknya warna hijau.

2.2 Pemisahan dengan Kromatografi Kolom

Sampel yang telah dipreabsorpsi dengan silika gel dengan perbandingan 1:1 dimasukkan ke dalam kolom yang telah diisi bubuk silika gel. Setelah sampel dimasukan, kemudian dielusi menggunakan eluen dengan sistem peningkatan kepolaran (heksan 100%, heksan : etil asetat 9:1, 8:2 ... etil asetat : metanol 3:7) dengan volume masing-masing 300 mL. Terhadap masing-masing eluat yang diperoleh, dilakukan pengujian dengan menggunakan metode kromatografi lapis tipis. Eluat dengan pola pemisahan dan nilai

Rf yang sama digabung dan didapatkan sembilan fraksi (fraksi A-I).

2.3 Uji Aktivitas Antioksidan Ekstrak Metanol dan Fraksi Kolom Ekstrak Metanol Daun Tumbuhan *Lantana camara* Linn.

2.3.1 Pembuatan larutan DPPH

DPPH ditimbang 4 mg kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan dilarutkan dengan menggunakan metanol hingga tanda batas dan didapatkan larutan DPPH 0,1 mM.

2.3.2 Pembuatan larutan uji

Ekstrak metanol dan sembilan fraksi kolomnya ditimbang masing-masing 10 mg, dilarutkan dengan metanol di dalam labu ukur 10 mL sehingga didapatkan konsentrasi larutan sebesar 1000 mg/L. Dibuat empat variasi konsentrasi larutan uji masing-masing 10, 15, 20 dan 25 mg/L.

2.3.3 Pembuatan larutan kontrol negatif

Metanol 1 mL dipipet dan dimasukkan ke dalam vial. Ditambahkan 2,5 mL larutan DPPH 0,1 mM. Didiamkan selama 30 menit. Dipipet campuran sebanyak 200 μ L menggunakan pipet mikro dan dimasukkan ke dalam *micro plate* 96 *well*, diukur absorbannya pada 517 nm. Pengerjaan dilakukan di tempat yang gelap dan tidak terkena cahaya matahari. Tujuan pengukuran absorbansi kontrol negatif ini untuk menghitung persen inhibisi dari sampel.

2.3.4 Pengujian aktivitas antioksidan

Masing-masing larutan uji dengan variasi konsentrasi dari larutan uji dimasukkan ke dalam vial sebanyak 1 mL, ditambahkan dengan 2,5 mL DPPH 0,1 mM. Didiamkan campuran selama 30 menit. Dipipet masing-masing campuran 200 μ L dengan pipet mikro dan dimasukkan ke dalam *micro plate* 96 *well*. Penambahan dilakukan di tempat yang gelap. Diukur absorbansi dari masing-masing konsentrasi larutan uji dan larutan kontrol negatif pada panjang gelombang 517 nm. Berdasarkan nilai absorbansi yang didapatkan, dihitung persentase inhibisi.

$$\% \text{ inhibisi} = \frac{A - B}{A} \times 100\%$$

Keterangan:

A = Absorbansi kontrol negatif

B = Absorbansi sampel

Berdasarkan nilai persentase inhibisi yang didapatkan dari perhitungan, dapat ditentukan nilai IC₅₀ dari persamaan regresi. Nilai IC₅₀ menunjukkan kemampuan aktivitas antioksidan yang dimiliki oleh ekstrak metanol dan fraksi hasil kolom tersebut.

2.4 Uji Kandungan Total Fenolik Ekstrak Metanol dan Fraksi Kolom Metanol *Lantana camara* Linn.

2.4.1 Pembuatan larutan standar

Asam galat 10 mg dilarutkan dalam 10 mL metanol dalam labu ukur 10 mL dan didapatkan konsentrasi larutan induk asam galat 1000 mg/L. Variasi konsentrasi dibuat dengan memipet 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 dan 0,8 mL larutan induk dan dimasukkan dalam labu ukur 10 mL. Ditambahkan 0,5 mL reagen Folin-Ciocalteu kedalam setiap labu ukur dan didiamkan selama lima menit. Ditambahkan 1 mL larutan natrium karbonat 20% dan diencerkan dengan menggunakan akuades hingga tanda batas. Didiamkan campuran selama 120 menit, kemudian diukur absorbannya pada panjang gelombang 765 nm. Dibuat kurva kalibrasi dan didapatkan nilai kandungan total fenolik.

2.4.2 Pembuatan larutan uji

Ekstrak metanol dan fraksi kolom ekstrak metanol ditimbang 10 mg dan dilarutkan dengan 10 mL metanol, didapatkan larutan ekstrak dengan konsentrasi sebesar 1000 mg/L. Diambil larutan 0,5 mL dan dimasukkan dalam labu ukur 10 mL. Ditambahkan 0,5 mL reagen Folin-Ciocalteu dan didiamkan selama lima menit. Ditambahkan 1 mL larutan natrium karbonat 20% dan diencerkan dengan menggunakan akuades hingga tanda batas. Campuran didiamkan selama 120 menit, diukur absorbannya pada panjang gelombang 765 nm. Konsentrasi total fenolik dari masing-masing larutan uji ditentukan dengan persamaan regresi kurva larutan standar. Total fenolik dari ekstrak dinyatakan dalam *Gallic Acid Equivalent* (GAE).

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Uji Kandungan Fenolik Ekstrak Metanol Daun Tumbuhan *Lantana camara* L.

Berdasarkan uji kandungan fenolik dengan penambahan besi(III) klorida menghasilkan kompleks berwarna hijau dimana menandakan bahwa ekstrak metanol

tumbuhan *Lantana camara* Linn mengandung fenolik.

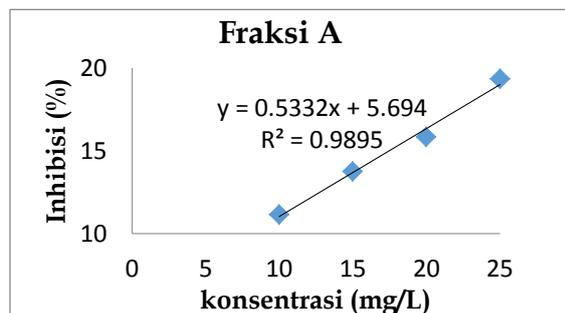
3.2 Hasil Uji Aktivitas Antioksidan Terhadap Ekstrak Metanol dan Fraksi Kolom Ekstrak Metanol

Ekstrak metanol dan sembilan fraksi hasil kolom ekstrak metanol diuji aktivitas antioksidannya dengan metode DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl). Data hasil uji tersebut dicantumkan pada tabel 1.

Tabel 1. Hasil uji aktivitas antioksidan ekstrak metanol dan fraksi kolom ekstrak metanol

Sampel	Konsentrasi (mg/L)	Absorban	Inhibisi (%)	IC ₅₀ (mg/L)
Ekstrak Metanol	10	0,370	35,54	23,25
	15	0,342	40,42	
	20	0,303	47,21	
	25	0,278	51,57	
	Kontrol negatif			
Fraksi A	10	0,510	11,15	83,09
	15	0,495	13,76	
	20	0,483	15,85	
	25	0,463	19,34	
	Kontrol negatif			
Fraksi B	10	0,501	12,72	80,17
	15	0,489	14,81	
	20	0,484	15,68	
	25	0,451	21,43	
	Kontrol negatif			
Fraksi C	10	0,526	8,36	36,16
	15	0,496	13,59	
	20	0,475	17,25	
	25	0,372	35,19	
	Kontrol negatif			
Fraksi D	10	0,549	4,36	50,18
	15	0,533	7,14	
	20	0,498	13,24	
	30	0,448	21,95	
	Kontrol negatif			
Fraksi E	10	0,298	48,08	11,58
	15	0,263	54,18	
	20	0,230	59,93	
	25	0,195	66,03	
	Kontrol negatif			
Fraksi F	10	0,371	35,37	22,32
	15	0,346	39,72	
	20	0,300	47,74	
	25	0,268	53,31	
	Kontrol negatif			
Fraksi G	10	0,409	28,75	26,61
	15	0,401	30,14	
	20	0,364	36,59	
	25	0,281	51,05	
	Kontrol negatif			
Fraksi H	10	0,4	13,41	30,12
	15	0,494	13,97	
	20	0,456	20,56	
	25	0,309	46,17	
	Kontrol negatif			
Fraksi I	10	0,466	18,82	27,68
	15	0,434	24,39	
	20	0,382	33,45	
	25	0,304	47,04	
	Kontrol negatif			

Nilai IC₅₀ dari ekstrak metanol dan sembilan fraksi hasil kolom ekstrak metanol ditentukan menggunakan kurva kalibrasi dari konsentrasi dan nilai persen inhibisi (gambar 1).



Gambar 1. Kurva kalibrasi persen inhibisi

Nilai IC₅₀ masing-masing sampel dicantumkan dalam tabel 1. Dari tabel 1 diketahui bahwa baik ekstrak maupun fraksi hasil kolom menunjukkan aktifitas yang kuat sebagai antioksidan

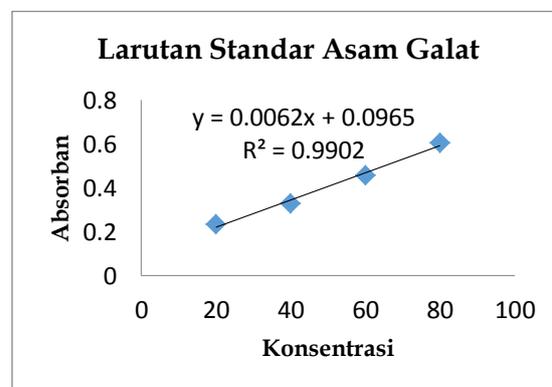
3.3 Kandungan Total Fenolik Ekstrak Metanol dan Fraksi Kolom Ekstrak Metanol

Pengujian kandungan total fenolik dilakukan pada ekstrak metanol dan sembilan fraksi hasil kolom ekstrak metanol untuk melihat korelasi aktifitas antioksidan yang ditunjukkan oleh ekstrak metanol maupun sembilan fraksi hasil kolom ekstrak metanol tersebut. Uji kandungan total fenolik dilakukan dengan menggunakan metode Follin-Ciocalteu melalui penentuan nilai *Galic acid equivalen* (GAE). Data hasil uji tersebut dicantumkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil uji kandungan total fenolik

Sampel	Absorb an	Kandungan Total fenolik (mg/L GAE)
Ekstrak MeOH	1,004	2927,4
Fraksi A	0,0975	3,22
Fraksi B	0,098	4,52
Fraksi C	0,11	43,4
Fraksi D	0,106	30,64
Fraksi E	1,7145	5200
Fraksi F	1,4645	4412,9
Fraksi G	0,5855	1577,4
Fraksi H	0,2365	451,6
Fraksi I	0,2785	587,1

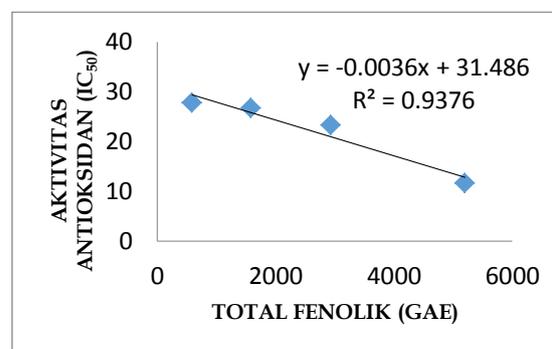
Data absorb an ekstrak metanol dan fraksi hasil kolom ekstrak metanol pada tabel 2 digunakan untuk penentuan kandungan total fenolik dengan menggunakan persamaan regresi yang didapatkan dari pengukuran absorb an asam galat sebagai larutan standar. Data absorb an larutan standar asam galat dapat dilihat pada Gambar 2. Kandungan total fenolik dari ekstrak metanol dan fraksi hasil kolomnya dicantumkan dalam Tabel 2.



Gambar 2. Grafik absorb an larutan standar asam galat

3.4 Korelasi Nilai IC₅₀ dan Kandungan Total Fenolik

Hubungan antara aktifitas antioksidan dengan kandungan total fenolik pada Gambar 3. Pada grafik, dapat dilihat determinan (R²) antara aktifitas antioksidan dengan kandungan total fenoliknya adalah 0,9376 sedangkan nilai korelasinya (R) adalah 0,9485. Berdasarkan data diatas dapat diketahui bahwa 94,85% total fenolik yang terdapat di dalam sampel berpengaruh kepada aktifitas antioksidan yang dimiliki oleh ekstrak metanol daun *Lantana camara* Linn dan fraksi kolomnya.



Gambar 3. Grafik hubungan aktifitas antioksidan dengan kandungan total fenolik dari ekstrak metanol dan fraksi aktif

antioksidan daun tumbuhan *Lantana camara* Linn.

4 Kesimpulan

- a. Ekstrak metanol dan sembilan fraksi kolom ekstrak metanol daun *Lantana camara* Linn positif mengandung fenolik
- b. Kandungan total fenolik dari ekstrak metanol dan sembilan fraksi hasil kolom ekstrak metanol masing-masing adalah sebagai berikut 2927,4 mg/L GAE (ekstrak metanol); 3,22 mg/L GAE (fraksi A), 4,5 mg/L GAE (fraksi B), 43,4 mg/L GAE (fraksi C), 30,64 mg/L GAE (fraksi D), 5200 mg/L (fraksi E), 4412,9 mg/L (fraksi F), 1577,4 mg/L GAE (fraksi G), 451,6 mg/L GAE (fraksi H), 587,1 mg/L GAE (fraksi I).
- c. Ekstrak metanol dan sembilan fraksi hasil kolomnya menunjukkan aktivitas sebagai antioksidan dengan nilai IC₅₀ masing-masing sebagai berikut 23,25 mg/L (ekstrak metanol); 83,09 mg/L (fraksi A); 80,17 mg/L (fraksi B); 36,16 mg/L (fraksi C); 50,18 mg/L (fraksi D); 11,58 mg/L (fraksi E); 22,32 mg/L (fraksi F); 26,61 mg/L (fraksi G); 30,12 mg/L (fraksi H); 27,68 mg/L (fraksi I).

Referensi

1. Yuhernita, Juniarti. Analisa Senyawa Metabolit Sekunder dari Ekstrak Metanol Daun Surian Yang berpotensi Sebagai Antioksidan. *Makara Sains*, 2011, 15: 48-5
2. Hidayati, Nur Annis, Listyawati, Shanti, Setyawan, Ahmad Dwi. Kandungan Kimia dan Uji Antiinflamasi Ekstrak Etanol *Lantana camara* L. pada Tikus Putih (*Rattus norvegicus* L.) Jantan. *Bioteknologi*. 2008, 5 (1): 10-17
3. Suwertayasa, I Made Putra, Bodhy, Widdhi, Edy, Hosea Jaya. Uji Efek Antipiretik Ekstrak Etanol Daun Tembelekan (*Lantana camara* L.) Pada Tikus Putih Jantan Galur Wistar. *Pharmacon*. 2013, 2(3): 45-49
4. Ediruslan, Suryati, Manjang, Y. Structure elucidation of brine shrimp toxic compound from *Lantana camara* L. leaves. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2015, 7(12):250-255
5. Kumarasamyraja, D., Jeganathan, N.S. Antimicrobial Activity and Biosynthesized Silver Nanoparticle Prepared from The Leaf Extract of *Lantana camara*. *Int. Res. J. Pharm.* 2013, 4(5). 203-207
6. Saraf, A., Quereshi, S., Sharma K., Khan, N. A: Antimicrobial activity of *Lantana camara* L. *J. of Exp. Sci.* 2011, 2(10). 50-54
7. Goswami-Giri, A. S., Ingawale, G. S. Antifungal Activity of Lantadenewhich Developed on Embica Officinalis. *Int. J. Curr.Res.Chem.Pharma.Sci.* 2015, 2(4). 26-31
8. Murugesan, S., Rajeshkannan, C., Suresh Babu, D., R. Sumathi, D., Manivachakam, P. Identification of insecticidal properties in common weed - *Lantana camara*Linn by Gas Chromatography and Mass Spectrum (GC-MS-MS). *App. Sci. Res.* 2012, 3 (5). 2754-2759
9. Suryati, Santoni, A., Z. Kartika M., Aziz, H. Antioxidant activity and total phenolic content of ethyl acetate extract and fractions of *Lantana camara* L. leaf. *Der Pharma Chemica*. 2016. 8 (8). 92-96
10. Tjandra, O, Rusliati, T. R, Zulhipri, Uji Aktivitas Antioksidan dan Profil Fitokimia Kulit Rambutan Rapih (*Nephelium lappaceum*), Fakultas Kedokteran, Universitas Tarumanegara. Hal 2-5

ISOLASI SENYAWA TRITERPENOID DAN UJI SITOTOKSISITAS DARI EKSTRAK N-HEKSANA KULIT BATANG JARAK KEPYAR (*Ricinus communis* L.)

Hasnirwan, Afrizal, Tri sariyanto*

Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: trisariyanto@gmail.com

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas

Abstrak: Isolasi senyawa triterpenoid dari ekstrak n-heksana kulit batang jarak kepyar (*Ricinus communis* L.) telah dilakukan. Isolasi dilakukan dengan metode kromatografi kolom menggunakan silika gel sebagai fasa diam, kemudian n-heksana dan etil asetat sebagai fasa gerak dengan metode SGP (*Step Gradient Polarity*). Hasil isolasi berwujud padat berwarna putih dan memberikan noda tunggal berwarna ungu pada plat kromatografi lapis tipis dengan pereaksi H_2SO_4 2 N dan pereaksi Liebermann-Burchard. Karakterisasi senyawa hasil isolasi secara kimia menggunakan metode spektroskopi. Berdasarkan spektrum UV menunjukkan adanya ikatan rangkap pada λ_{max} 204,80 nm dan spektrum IR menunjukkan adanya serapan C-H alifatik $2928,88\text{ cm}^{-1}$, C=O pada $1894,26\text{ cm}^{-1}$, C-O pada $1232,83\text{ cm}^{-1}$, pada bilangan gelombang $1686,67\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya gugus C=C, dan pada 1373 cm^{-1} menunjukkan gugus geminal dimetil yang menandakan bahwa senyawa hasil isolasi merupakan senyawa triterpenoid. Uji sitotoksitas dilakukan dengan metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT), hasilnya menunjukkan bahwa ekstrak n-heksana tidak mempunyai sifat sitotoksitas dengan LC_{50} yaitu $1.423,31\text{ mg/L}$ dan senyawa isolat mempunyai sifat sitotoksitas dengan nilai LC_{50} yaitu $813,20\text{ mg/L}$.

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

I. Pendahuluan

Jarak kepyar (*Ricinus communis* L.) merupakan salah satu tanaman yang digunakan sebagai obat. Bagian yang umum digunakan adalah bagian daun dalam bentuk segar kemudian dikeringkan. Jarak kepyar merupakan tanaman yang tumbuh subur di daerah tropis [1]. Tanaman jarak kepyar bermanfaat sebagai antiradang, pencahar (*purgative actions*), koreksi prolapse, antineoplastik (antikanker) dan menghilangkan racun. Akarnya bersifat antirematik dan menenangkan [2].

Tanaman ini masih sedikit diteliti pada bagian kulit batang yang memiliki cukup banyak senyawa metabolit sekunder yang memiliki aktifitas biologis [3]. Maka dari itu dilakukan pengujian awal antikanker terhadap senyawa aktif yang terkandung dalam tumbuhan dengan uji sitotoksitas dengan metode yang digunakan yaitu *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT). Beberapa kelebihan dengan menggunakan metode BSLT adalah cepat waktu ujinya, sederhana (tanpa teknik aseptik), murah, jumlah organisme banyak [4]. Metode pengujian ini didasarkan pada senyawa aktif dari tumbuhan yang bersifat toksik dan mampu membunuh larva *Artemia Salina Leach* [5]. Sifat sitotoksik dapat diketahui berdasarkan jumlah kematian larva pada konsentrasi tertentu. Suatu

senyawa metabolit sekunder dikatakan aktif terhadap uji sitotoksik jika memiliki nilai LC_{50} (Konsentrasi yang mampu membunuh 50% larva udang) kurang dari $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ setelah waktu kontak 24 jam [6].

Salah satu senyawa metabolit sekunder yang cukup banyak terkandung di dalam tanaman dan memiliki sifat sitotoksik adalah senyawa triterpenoid. Triterpenoid adalah senyawa metabolit sekunder turunan terpenoid yang kerangka karbonnya berasal dari enam satuan isoprena (2-metilbuta-1,3-diene) yaitu kerangka karbon yang dibangun oleh enam satuan C_5 dan diturunkan dari hidrokarbon C_{30} asiklik, yaitu skualena. Senyawa ini berbentuk siklik atau asiklik dan sering memiliki gugus alkohol, aldehida, atau asam karboksilat [7]. Penelitian ini bertujuan untuk mengisolasi senyawa triterpenoid dari ekstrak n-heksana kulit batang jarak kepyar dan uji sitotoksitasnya.

II. Metodologi Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan adalah alat gerinda, neraca analitik, seperangkat alat distilasi, Rotary Evaporator Heidolph WB 2000, lampu UV $\lambda = 254$ dan 365 nm , oven, kertas saring, aluminium foil, chamber besar untuk KLT (Kromatografi Lapis Tipis) preparatif, plat KLT, kolom

kromatografi, Fisher melting point apparatus, spektrofotometer UV-1700 Series (Shimadzu), spektroskopi inframerah (IR) (Perkin Elmer 1600 series), peralatan gelas yang umum digunakan dalam laboratorium, serta peralatan yang digunakan untuk metode "BSLT" seperti wadah pembiakan larva, pipet mikro, dan vial.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah n-heksana (Brataco), etil asetat (Brataco) dan metanol (Brataco), silika gel 60 (0,063-0,200 mm/ Merck), pereaksi Mayer, asam klorida pa (Merck) dan bubuk magnesium (Merck) dan besi (III) klorida (Merck), asam sulfat pekat (Merck), akuades, anhidrida asetat (Merck), plat kromatografi lapis tipis F₂₅₄. Kertas saring, asam asetat 15 % (Merck), asam asetat 98% (Merck), n-butanol (Merck), kloroform (Merck), ammoniak (Merck), asam borat (Merck), asam sitrat (Merck), natrium hidroksida 2% (Merck), telur udang *Artemia salina*, air laut, dan dimetilsulfoksida (DMSO) (Merck).

2.2 Uji profil fitokimia senyawa triterpenoid

Sampel segar sebanyak 2 g dimasukkan ke dalam tabung reaksi, kemudian diekstrak dengan metanol yang telah dipanaskan diatas nyala spiritus selama 5 menit. Kemudian disaring dalam keadaan panas ke dalam tabung reaksi lain dan ditambahkan kloroform dan akuades dengan perbandingan 1:1 masing-masingnya sebanyak 5 mL, kocok dengan baik, kemudian biarkan sejenak hingga terbentuk dua lapisan kloroform-air. Dari lapisan kloroform diambil 2 mL dan dimasukkan ke dalam tiga lubang plat tetes masing-masing tiga tetes, biarkan hingga kering, kemudian dalam satu lubang plat tetes ditambahkan dua tetes asam sulfat pekat, ke dalam lubang plat tetes lainnya ditambahkan setetes anhidrida asetat dan setetes asam sulfat pekat. Terbentuknya warna hijau menandakan adanya steroid, sedangkan bila terbentuknya warna cincin merah atau ungu menandakan adanya triterpenoid.

2.3 Isolasi senyawa triterpenoid

2.3.1 Maserasi kulit batang jarak kepyar

Sebanyak 700 g sampel jarak kepyar yang sudah halus dimaserasi dengan n-heksana lebih kurang 1,5 L satu kali maserasi. Setelah dimaserasi selama 2 hari, dilakukan penyaringan terhadap sampel. Hal seperti ini dilakukan berulang-ulang sampai filtrat hasil maserasi mengalami perubahan warna menjadi tidak berwarna lagi. Kemudian dilanjutkan dengan proses penguapan pelarut dengan *rotary evaporator* sampai diperoleh ekstrak kental.

2.3.2 Uji Kromatografi lapis tipis ekstrak kental

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

2.3.3 Kromatografi kolom

Kolom yang telah bersih dipasang dengan posisi vertikal pada standar dan kran ditutup. Sepertiga kolom diisi dengan pelarut n-heksana dan bagian bawah kolom dialas dengan kapas. Sebanyak 150 g silika gel yang telah dibuburkan dengan n-heksana lalu dimasukkan ke dalam kolom sedikit demi sedikit dengan keadaan kran kolom terbuka dengan tujuan untuk menghilangkan kemungkinan adanya gelembung udara pada kolom yang akan mengganggu proses pemisahan. Fase diam dihomogenkan dengan mengelusi secara berulang-ulang dengan n-heksana. Sampel yang akan dikolom dipreabsorpsi terlebih dahulu dengan mencampurkan ekstrak kental dengan silika (1:1) sampai homogen hingga saat dimasukkan ke kolom sudah dalam bentuk bubuk.

Selanjutnya kromatografi kolom menggunakan sistem eluen SGP dimulai dari pelarut yang non polar hingga polar yaitu heksan 100% dan etil asetat 100% dengan peningkatan kepolaran 0,5. Hasil elusi dari kolom ditampung dengan vial yang kemudian di KLT kembali untuk mengetahui pola pemisahan nodanya. Noda dan nilai R_f yang sama dari hasil elusi digabung sehingga didapatkan beberapa fraksi. Dari fraksi tersebut dilakukan pemisahan senyawa dengan cara rekromatografi kolom. Kemudian dilakukan pemurnian untuk mendapatkan senyawa murni.

2.4 Uji kemurnian dan karakterisasi

2.4.1 Uji kromatografi lapis tipis

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

2.4.2 Identifikasi golongan senyawa

Identifikasi golongan senyawa dilakukan sebagai uji lanjutan untuk mengetahui golongan senyawa yang diisolasi. Uji golongan senyawa dilakukan dengan kromatografi lapis tipis (KLT) dengan menggunakan lampu UV λ 254 dan λ 365 nm sebagai pengungkap noda dan pereaksi Liebermann-Burchard.

2.4.3 Karakterisasi

Senyawa hasil isolasi dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV dan IR dimana masing-masing spektrum yang didapatkan dianalisa sehingga didapatkan informasi ikatan rangkap dan gugus fungsi.

2.5 Uji sitotoksitas dengan metode "Brine Shrimp Lethality Test"

2.5.1 Pembenihan udang

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

2.5.2 Uji sitotoksitas

Uji sitotoksitas ini dilakukan terhadap ekstrak n-heksana dan senyawa hasil isolasi. Sebanyak 20 vial uji disiapkan untuk masing-masing ekstrak dan senyawa hasil isolasi dan 2 vial untuk larutan kontrol. Vial yang digunakan terlebih dahulu dikalibrasi pada volume 5 mL. Sebanyak 10 mg sampel diencerkan dalam labu ukur 10 mL kemudian dilarutkan dengan metanol sampai tanda batas dan didapatkan larutan induk 1000 mg/L. Dari larutan induk dilakukan pengenceran bertingkat untuk mendapatkan 5 variasi konsentrasi yaitu 500; 250; 125; 62,5; 31,25 mg/L yang masing-masingnya dimasukkan ke dalam vial sebanyak 5 mL dan dilakukan duplo. Larutan sampel tersebut diuapkan, setelah kering ditambah 50 μ L dimetil sulfoksida dan dicukupkan 5 mL dengan air laut. Untuk larutan kontrol hanya berisi 50 μ L dimetil sulfoksida dan air laut. Setelah itu, ke dalam masing-masing vial dimasukkan 10 ekor larva udang.

Terhitung dari larva udang dimasukkan ke dalam masing-masing vial, setiap jam ke 4, jam ke 8, jam ke 12, jam ke 16, jam ke 20 dan jam ke 24 diamati jumlah kematian larva udang. 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 $Y = a + bX$.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Uji profil fitokimia senyawa triterpenoid

Hasil uji fitokimia sampel kulit batang jarak kepyar menunjukkan bahwa kulit batang jarak kepyar mengandung senyawa triterpenoid. Hal ini dibuktikan dengan adanya cincin berwarna ungu setelah ditambahkan setetes anhidrida asetat dan setetes asam sulfat pekat pada lubang plat tetes. Hasil ini sesuai dengan artikel yang ditulis oleh Ribeiro dan kawan-kawan yang menyatakan bahwa tanaman jarak kepyar mengandung senyawa alkaloid, flavonoid, kumarin, triterpenoid dan steroid [8].

3.2 Isolasi senyawa triterpenoid

3.2.1 Maserasi kulit batang jarak kepyar

Metode ekstraksi yang digunakan pada penelitian ini adalah maserasi. Dibandingkan dengan metode lain yang menggunakan proses pemanasan seperti sokletasi, metode maserasi lebih banyak dipilih karena tidak menggunakan proses pemanasan karena senyawa metabolit sekunder mudah rusak dengan adanya proses pemanasan tersebut. Sebanyak 700 g sampel jarak kepyar yang sudah halus dimaserasi dengan pelarut n-heksana dan hasil ekstraksi diperoleh ekstrak pekat sebanyak 6,33 g. Maka diperoleh persen ekstrak n-heksana dari kulit batang jarak kepyar sebesar 0,904%.

3.2.2 Uji Kromatografi lapis tipis ekstrak kental

Ekstrak n-heksana yang didapatkan terlebih dahulu di uji kromatografi lapis tipis, ini bertujuan untuk mengetahui pola pemisahan senyawa yang terdapat didalamnya. Berdasarkan pola pemisahan noda dari ekstrak n-heksana pada plat KLT yang dilihat pada lampu UV 254 nm dan 365 nm didapatkan bahwa proses kromatografi kolom lebih tepat menggunakan sistem elusi bergradien karena terdapat banyak noda yang tidak terpisah dengan baik.

3.2.3 Kromatografi kolom

Hasil pemisahan dengan kromatografi kolom ditampung dalam 144 vial. Setelah dilakukan kromatografi kolom, untuk melihat pola noda dari hasil kromatografi tersebut dilakukan KLT sehingga diperoleh beberapa fraksi yang memiliki noda dan R_f yang sama, selanjutnya berdasarkan nilai R_f dan pola noda yang sama tersebut digabungkan yang menghasilkan 5 fraksi yaitu fraksi A - fraksi E. Fraksi B

memberikan noda berwarna ungu dan hijau setelah ditambahkan H_2SO_4 2 N pada plat KLT tersebut. Ini menunjukkan bahwa fraksi B mengandung senyawa triterpenoid. Untuk pemisahan selanjutnya dilakukan ekromatografi kolom dengan silika gel sebagai fasa diam dan dielusikan dengan perbandingan eluen n-heksana : etil asetat.

3.2.4 Rekromatografi kolom fraksi B

Sebanyak 2 g fraksi B direkromatografi kolom dengan fasa diam silika gel sebanyak 40 g dan fasa gerak sebanyak 2,1 L dengan perbandingan eluen (n-heksana : etil asetat). Hasil pemisahan ditampung dalam 154 vial. Setiap vial dimonitor dengan KLT menggunakan interval kelipatan lima dan digabungkan berdasarkan pola, warna dan R_f noda yang sama. Pada vial 4-8 memberikan noda berwarna ungu setelah ditambahkan pereaksi Liebermann-Burchard pada plat KLT yang menunjukkan adanya senyawa triterpenoid. Kemudian digabungkan dan di uapkan sehingga didapatkan berupa padatan berwarna putih.

Padatan berwarna putih dibilas berkali dengan n-heksana untuk membersihkan dari pengotor sehingga diperoleh senyawa triterpenoid yang larut dalam pelarut n-heksana. Larutan ini dimonitoring dengan plat KLT dengan penampak noda lampu UV 254 nm, 365 nm. Hasil monitoring dengan plat KLT tidak menghasilkan noda, setelah ditotolkan dengan pereaksi Liebermann-Burchard dan dipanaskan menghasilkan noda berwarna ungu. Ini membuktikan bahwa noda ungu tersebut (R_f 0,48) merupakan senyawa triterpenoid.

3.3 Uji kemurnian dan karakterisasi

3.3.1 Uji kromatografi lapis tipis

Uji ini dilakukan untuk membuktikan bahwa senyawa telah murni, senyawa hasil isolasi dielusikan dengan beberapa perbandingan eluen dan penambahan penampak noda dapat dilihat pada Tabel 1.

Berdasarkan Tabel 1 bahwa dengan penambahan pereaksi Liebermann-Burchard menunjukkan noda tunggal dan berwarna ungu. Ini menunjukkan bahwa senyawa hasil isolasi tersebut adalah senyawa triterpenoid. Dilihat dari R_f senyawa hasil isolasi yang dielusikan dengan berbagai perbandingan eluen menunjukkan noda tunggal. Hal ini mengindikasikan bahwa senyawa hasil isolasi

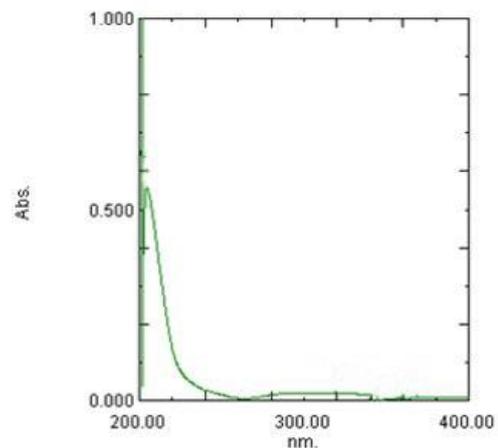
tersebut telah murni dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. KLT senyawa hasil isolasi

3.3.2 Spektroskopi UV

Karakterisasi senyawa hasil isolasi dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-1700 Series. Sehingga spektrum UV dapat mengindikasikan senyawa yang mengandung ikatan rangkap terkonjugasi, senyawa aromatik, gugus kromofor dan ausokrom. Bentuk spektrum UV senyawa hasil isolasi dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektrum UV senyawa hasil isolasi

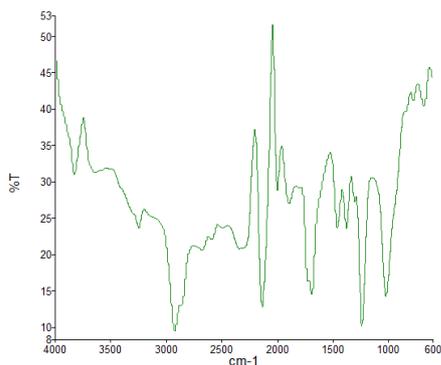
Berdasarkan pita serapan maksimum yang diperoleh dari spektrum UV mengindikasikan adanya serapan maksimum pada $\lambda_{max} = 204,80$ nm. Serapan maksimum pada spektrum UV tersebut menandakan adanya eksitasi elektron dari π ke π^* , dimana eksitasi elektron ini menandakan adanya ikatan rangkap pada senyawa. Pada serapan ini juga terlihat bahwa pada senyawa hasil isolasi tidak ada ikatan rangkap berkonjugasi walaupun memiliki ikatan rangkap.

Tabel 1. Hasil uji kemurnian senyawa dengan beberapa perbandingan eluen dan penampak noda

No.	Perbandingan Eluen		Penampak Noda	Hasil	Rf
	Heksana	Etil Asetat			
1.	9	1	Lampu UV 254 nm	Tidak ada noda	Tidak ada
2.	9	1	Lampu UV 365 nm	Tidak ada noda	Tidak ada
3.	9	1	Liebermann-Burchard	1 noda, ungu	0,48
4.	7	3	Liebermann-Burchard	1 noda, ungu	0,54
5.	6	4	Liebermann-Burchard	1 noda, ungu	0,62
6.	9	1	H ₂ SO ₄ 2 N	1 noda, ungu	0,31
7.	7	3	H ₂ SO ₄ 2 N	1 noda, ungu	0,44
8.	6	4	H ₂ SO ₄ 2 N	1 noda, ungu	0,60

3.3.3 Spektroskopi IR

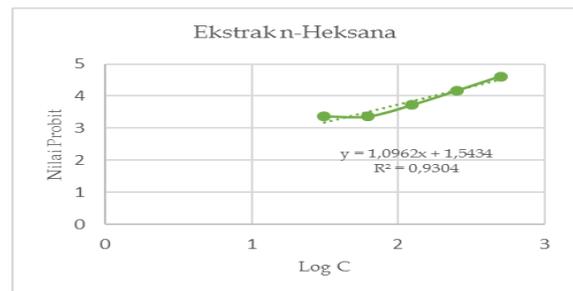
Karakterisasi senyawa hasil isolasi dilakukan dengan spektroskopi IR memperlihatkan beberapa serapan yang terlihat pada Gambar 3. Spektrum inframerah senyawa hasil isolasi semakin mendukung senyawa hasil isolasi merupakan senyawa triterpenoid dengan memberikan indikasi beberapa pita serapan, yaitu pada bilangan gelombang 2928,88 cm⁻¹ menunjukkan pita serapan C-H alifatik, dan spektrum yang mengindikasikan adanya C=O stretching pada bilangan gelombang 1894,83 cm⁻¹, pita serapan pada bilangan gelombang 1686,67 cm⁻¹ mengindikasikan adanya gugus C=C, pita serapan 1232,83 menunjukkan serapan C-O yang kemungkinan terdapat pada ester dan anhidrida, kemudian pada bilangan gelombang 1373 cm⁻¹ merupakan serapan dari geminal dimetil yang merupakan ciri khas senyawa triterpenoid yang mendukung data spektroskopi ultra violet.



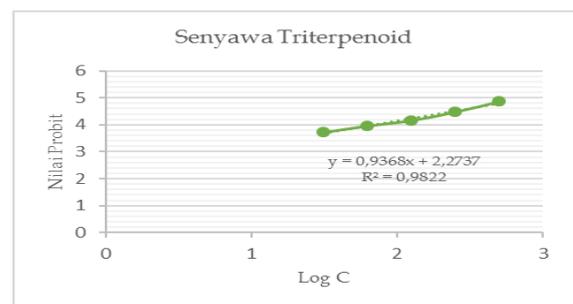
Gambar 3. Spektrum inframerah senyawa hasil isolasi pada plat KBr

3.4 Uji sitotoksitas dengan metode "Brine Shrimp Lethality Test"

Pengujian aktifitas sitotoksitas dilakukan terhadap ekstrak n-heksana dan senyawa triterpenoid. Persen kematian larva udang dikonversi menjadi nilai probit. Hasil perhitungan aktifitas sitotoksitas ini berupa nilai LC₅₀. Grafik sitotoksitas ekstrak n-heksana dan senyawa triterpenoid dapat dilihat pada Gambar 4 (a) dan (b).



(a)



(b)

Gambar 4. Grafik sitotoksitas (a) ekstrak n-heksana dan (b) senyawa triterpenoid

Menentukan nilai LC₅₀ dari masing-masing ekstrak n-heksana dan senyawa triterpenoid dengan menggunakan kurva regresi antara log konsentrasi (X) dan nilai probit (Y). Hasil regresi dan LC₅₀ dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil LC₅₀ ekstrak n-heksana dan senyawa triterpenoid

No.	Sampel	LC ₅₀ (mg/L)
1.	Ekstrak n-heksana	1.423,31
2.	Senyawa triterpenoid	813,20

Berdasarkan Tabel 2 dapat dilihat bahwa ekstrak n-heksana memiliki daya aktif sitotoksik yang sangat lemah terhadap hewan uji *Artemia salina* karena memiliki nilai LC₅₀ lebih dari 1000 mg/L. Sedangkan senyawa triterpenoid memiliki nilai LC₅₀ kecil dari 1000 mg/L. Suatu senyawa metabolit sekunder dapat dikatakan aktif terhadap uji sitotoksik jika nilai LC₅₀ kecil dari 1000 mg/L, sehingga dapat dikatakan bahwa ekstrak n-heksana tidak aktif terhadap uji sitotoksik dan senyawa triterpenoid aktif terhadap uji sitotoksik.

IV. Kesimpulan

Senyawa hasil isolasi dari ekstrak n-heksana kulit batang jarak kepyar adalah golongan triterpenoid yang berwujud padat dan berwarna putih. Berdasarkan spektrum UV senyawa ini menunjukkan adanya ikatan rangkap dan spektrum IR menunjukkan adanya gugus C=C, C-O dan C=O. Hasil uji sitotoksik menunjukkan ekstrak n-heksana dari kulit batang jarak kepyar tidak aktif sebagai zat sitotoksik dengan nilai LC₅₀ sebesar 1.423,31 mg/L sedangkan senyawa triterpenoid hasil isolasi ini aktif terhadap uji sitotoksik dengan tingkat toksik yang lemah dengan nilai LC₅₀ sebesar 813,20 mg/L.

Referensi

1. Utami, W. Wira., Aktsar, Roskiana, Ahmad., Abd. Malik, uji aktivitas larvasida

- ekstrak daun jarak kepyar (*Ricinus communis* L.) terhadap larva nyamuk *Aedes aegypti*, *Jurnal Fitofarmaka Indonesia*, 2014, 141-145.
2. Agromedia, Redaksi, Buku Pintar Tanaman Obat, PT. Agromedia Pustaka, 2008, 92-93.
3. Widiyati, Eni, Penentuan adanya senyawa triterpenoid dan uji aktivitas biologis pada beberapa spesies tanaman obat tradisional masyarakat pedesaan bengkulu, *Jurnal Gradien*, 2006, 116-122.
4. Inayah, Nurul., Rachmawati Ningsih., Tri Kustono Adi, Uji toksisitas dan identifikasi awal golongan senyawa aktif ekstrak etanol dan n-heksana teripang pasir (*Holothuria scabra*) kering pantai kenjeran surabaya, *Alchemy*, 2012, 92-100.
5. Sukandar, Dede., Sandra, Hermanto., dan Emi, Lestari, Uji potensi aktivitas anti kanker ekstrak daun pandan wangi (*Pandanus amaryllifolius* Roxb.) dengan metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT), *Jurnal kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Syarif Hidayatullah Jakarta*, 2009, 32-38.
6. Ilavarasan, Raju., Moni, Mallika., Subramanian, Venkataraman, Anti-inflammatory and free radical scavenging activity of *Ricinus communis* root extract, *Journal of Ethnopharmacology*, 2006, 478-480.
7. Balafif, Ragaya, Abd. R., Yayuk, Andayani., dan Erin, Ryantin, Gunawan, Analisis senyawa triterpenoid dari hasil fraksinasi ekstrak air buah buncis (*Phaseolus vulgaris* Linn), *Chem. Prog*, 2013, 56-61.
8. Ribeiro, R. Paulo., Renato D. de Castro., Luzimar G. Fernandez, Chemical constituents of the oilseed crop *Ricinus communis* and their pharmacological activities: A review, *Journal Industrial Crops and Products*, 2016,358-376.

MEMPELAJARI INTERAKSI ANTARA TAUTOMER ADENIN DENGAN SENYAWA METABOLIT AKTIF GENISTEIN MENGGUNAKAN METODE SEMIEMPIRIS (AM1)

Imelda, Yezi Permata Sari*, Emdeniz

Laboratorium Kimia Komputasi Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: yezipermatasari@gmail.com

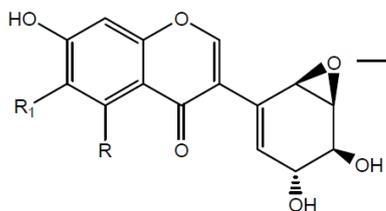
Jurusan Kimia Fmipa Unand, kampus Limau Manis ,25163

Abstract: In this study we analyzed the adenine tautomers most likely formed and most stable among adenine tautomers with genistein active metabolite compound. This research was studied by semiempirical method (AM1). The research was concluded that from 8 adenine tautomers, tautomers easiest form is adenine 1 with a total energy value -40,176.70880915 kcal / mol. For most interactions may be formed between the genistein diolepoxide compound with adenine is with adenine 2 with a total value of lowest energy is -140,599.6493465 kcal / mol and form *adduct*. The results also explain that the interaction of adenine 2 with diketone genistein also easily formed which is characterized by its total energy value of the lowest is -131,924.6040599 kcal / mol.

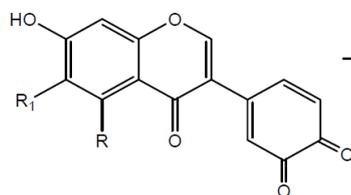
Keywords: Adenine, Tautomers, Semiempirical (AM1), Genistein

I. Pendahuluan

Flavonoid adalah suatu kelompok senyawa fenolik yang terbesar ditemukan di alam. Dua cincin C6 terikat pada rantai propan (C3) sehingga membentuk suatu susunan C6-C3-C6¹. Flavonoid mempunyai cincin yang memungkinkan terbentuknya metabolit diketon dan diolepoksida. Adanya senyawa metabolit aktif ini memungkinkan untuk berinteraksi dan berikatan dengan basa nitrogen DNA yang memiliki berbagai macam bentuk tautomer. Ikatan antara senyawa metabolit aktif dengan tautomer basa nitrogen dari DNA inilah yang menyebabkan karsinogen. Senyawa metabolit aktif dari flavonoid ini adalah isoflavon diol epoksida dan isoflavon diketon^{2,3}.



Gambar 1. Struktur senyawa isoflavon diol epoksida^{2,3}

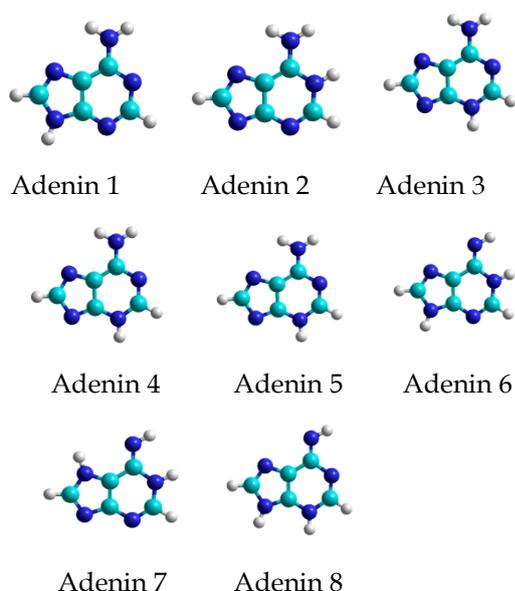


Gambar 2. Struktur senyawa isoflavon diketon^{2,3}

Karsinogen merupakan sifat yang menyebabkan kanker dengan menghasilkan perubahan (mutasi) dalam materi genetik, atau DNA.

Interaksi senyawa karsinogen ini dengan asam deoksiribonukleat (DNA) dalam sel-sel tubuh akan menyebabkan terganggunya proses-proses biologis. Proses ini merupakan proses karsinogenesis yaitu proses terjadinya kanker yang diawali dengan adanya kerusakan DNA atau mutasi pada gen-gen pengatur pertumbuhan. Mutasi tersebut umumnya disebabkan karena adanya paparan senyawa karsinogen⁴.

Pembentukan *adduct* yang bersifat karsinogen antara genistein dengan salah satu basa DNA yaitu adenin akan dipengaruhi oleh bentuk tautomer dan kestabilan tautomer. Adenin mempunyai 8 buah bentuk tautomer.



Gambar 3. Struktur tautomer adenin

Tautomer dari adenin ini akan berinteraksi atau berikatan dengan senyawa isoflavon diol epoksida dan isoflavon diketon yang akan membentuk kompleks isoflavon-adenin. Untuk dapat mengetahui bentuk struktur yang paling mungkin dalam menghasilkan *adduct* dari tautomer adenin di dalam tubuh perlu dikembangkan desain molekul baik dengan cara sintesis langsung maupun dicoba dengan pendekatan pemodelan menggunakan konsep-konsep kimia komputasi⁵.

Pada penelitian ini digunakan metode semiempiris AM1. Dengan metode ini dapat ditentukan nilai energi total, HOMO, LUMO, dan panjang ikatan atau disesuaikan dengan kebutuhan peneliti untuk nilai potensial kimia (μ), kekerasan kimia (η), nilai transfer elektron (ΔN)⁶ yang terjadi pada reaksi antara genistein dengan basa DNA (adenin) yang menghasilkan *adduct* diketon dan diol epoksida yang bersifat karsinogen didalam tubuh.

II. Metodologi Penelitian

2.1 Molekul yang diamati, dan peralatan

Molekul yang diamati pada penelitian ini adalah 8 macam tautomer dari adenin dan senyawa dari genistein dan *adduct* antara adenin dengan genistein diol epoksida dan genistein diketon.

Dalam penelitian ini menggunakan peralatan komputer dengan prosesor intel® Core™ Intel Core i3-370M, memory 2GB HDD 320 GB. Adapun perangkat lunak (*software*) yang digunakan adalah sistem operasi Windows™2000, Hyperchem™ for Windows versi 8.

2.2 Prosedur penelitian

Dalam penelitian ini, untuk menggambarkan struktur setiap senyawa dibuat dengan menggunakan paket program Hyperchem for Windows versi 8. Proses selanjutnya yaitu melakukan optimasi geometri molekul berupa minimasi energi molekul untuk memperoleh konformasi struktur yang paling stabil. Perhitungan dalam penelitian dilakukan dengan metode semiempiris AM1 dengan RMS gradient 0.001 kkal/Å mol dan *maximum cycle* 500 atau sesuai dengan yang dibutuhkan. Metode optimasi dilakukan berdasarkan algoritma Polak-Ribiero. Keadaan struktur paling stabil ditandai dengan didapatkan energi total terendah. Untuk mendapatkan luaran data dilakukan perhitungan *single point* terhadap masing-masing molekul yang telah dioptimasi. Langkah kerja tersebut adalah untuk tautomer adenin, genistein, dan bentuk *adduct* antara adenin yang memiliki energi terendah dengan genistein.

Parameter yang ditentukan pada tautomer adenin adalah energi HOMO dan LUMO untuk genistein, energi hidrasi, dan panas pembentukan atau sesuai kebutuhan.

Tahap selanjutnya dari penelitian ini adalah berdasarkan energi HOMO dan LUMO yang didapatkan dari tautomer adenin dan genistein, ditentukan nilai potensial kimia (μ), kekerasan kimia (η), indeks elektrofilisitas (ω), dan transfer elektron (ΔN).

III. Hasil dan Pembahasan

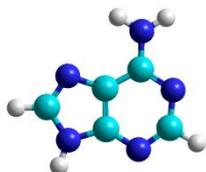
3.1 Analisis tautomer adenin

Tautomer adenin dioptimasi dengan menggunakan metode semiempiris AM1. Dari hasil optimasi didapatkan nilai energi total dari masing-masing tautomer adenin yang disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil optimasi tautomer adenine

Tautomer adenin	Energi total (kkal/mol)
Adenin 1	-40176,7088915
Adenin 2	-40157,0673556
Adenin 3	-40165,1298987
Adenin 4	-40169,0332064
Adenin 5	-40161,5513415
Adenin 6	-40160,7139831
Adenin 7	-40162,2057454
Adenin 8	-40154,1680705

Dari 8 tautomer adenin yang dioptimasi, yang memiliki energi total terendah adalah adenin 1 yaitu -40176,7088915 kkal/mol. Hal ini menunjukkan bahwa adenin 1 merupakan tautomer yang paling mudah terbentuk dibandingkan dengan tautomer lainnya.



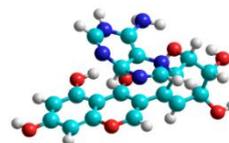
Gambar 4. Tautomer adenin 1 yang paling mudah terbentuk

3.2 Analisis interaksi tautomer adenin dengan genistein diol epoksida

Nilai energi total dari senyawa genistein diol epoksida dengan tautomer adenin terdapat pada Tabel 2. Dilihat dari tabel di atas, nilai energi total dari 8 tautomer adenin yang direaksikan dengan senyawa genistein diol epoksida, nilai paling kecil adalah senyawa genistein diol epoksida dengan adenin 2 yaitu -140599,6493465 kkal/mol. Dengan demikian interaksi adenin 2 dengan genistein diol epoksida merupakan interaksi yang paling stabil dibandingkan dengan tautomer lainnya.

Tabel 2. Energi total interaksi tautomer adenin dengan genistein diol epoksida

Molekul	Energi total (kkal/mol)
Adduct genistein diol epoksida-adenin 1	-139940,9354439
Adduct genistein diol epoksida -adenin 2	-140599,6493465
Adduct genistein diol epoksida -adenin 3	-139955,7625749
Adduct genistein diol epoksida -adenin 4	-139939,9125153
Adduct genistein diol epoksida -adenin 5	-139937,5265196
Adduct genistein diol epoksida -adenin 6	-139955,6707083
Adduct genistein diol epoksida -adenin 7	-139939,9125180
Adduct genistein diol epoksida -adenin 8	-139940,9354443



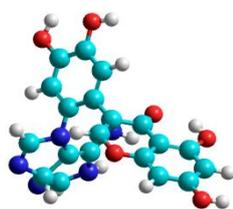
Gambar 5. Adduct genistein diol epoksida-adenin 2

3.3 Analisis interaksi tautomer adenin dengan genistein diketon

Nilai energi total yang paling kecil dari 8 tautomer adenin yang direaksikan dengan senyawa genistein diketon adalah senyawa adduct genistein diketon-adenin 2 yaitu -131924,6040599 kkal/mol. Nilai energi total paling rendah ini menunjukkan bahwa adduct genistein -adenin 2 merupakan adduct yang paling stabil dan yang paling mudah terbentuk dibandingkan dengan interaksi tautomer adenin dengan senyawa genistein diketon lainnya. Nilai energi total dari senyawa genistein diketon dengan tautomer adenin terdapat pada Tabel 3.

Tabel 3. Energi total interaksi tautomer adenin dengan genistein diketon

Molekul	Energi total (kkal/mol)
Adduct genistein diketon -adenin 1	-131284,0336101
Adduct genistein diketon -adenin 2	-131924,6040599
Adduct genistein diketon -adenin 3	-131282,1662095
Adduct genistein diketon -adenin 4	-131286,5473455
Adduct genistein diketon -adenin 5	-131286,5943977
Adduct genistein diketon -adenin 6	-131280,5119407
Adduct genistein diketon -adenin 7	-131286,5473708
Adduct genistein diketon -adenin 8	-131286,0497015



Gambar 6. Struktur *adduct* genistein diketon - adenin 2

3.4 Analisis transfer elektron

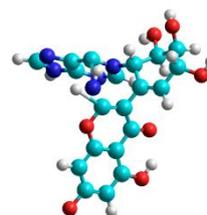
Nilai transfer elektron (ΔN) diperoleh dari perhitungan potensial kimia (μ) dan kekerasan kimia (η). Nilai transfer elektron (ΔN) menunjukkan kemungkinan *adduct* yang mudah terbentuk antara tautomer adenin dengan senyawa genistein diol epoksida dan senyawa genistein diketon. Semakin besar nilai transfer elektron (ΔN) semakin mudah terbentuknya *adduct*. Nilai positif pada transfer elektron (ΔN) menunjukkan bahwa tautomer adenin bertindak sebagai pendonor elektron dan genistein diol epoksida dan genistein diketon bertindak sebagai akseptor elektron atau penerima elektron, sebaliknya jika nilai transfer elektron (ΔN) negatif maka tautomer adenin bertindak sebagai akseptor elektron dan genistein diol epoksida dan genistein diketon bertindak sebagai pendonor elektron.

Nilai transfer elektron (ΔN) antara tautomer adenin dengan senyawa genistein diol epoksida disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Nilai ΔN dari senyawa genistein diol epoksida, genistein diketon dengan 8 tautomer adenin.

Nama Senyawa	Genistein diol epoksida	Genistein diketon
Adenin 1	0,02128	0,0088799
Adenin 2	- 0,001871	- 0,009865
Adenin 3	0,05136	0,01772
Adenin 4	0,01524	0,011104
Adenin 5	- 0,009334	0,01875
Adenin 6	0,04856	0,02487
Adenin 7	0,03814	0,034801
Adenin 8	0,04346	0,038997

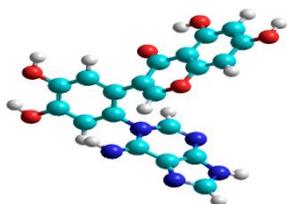
Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa nilai transfer elektron (ΔN) banyak bernilai positif kecuali pada adenin 2 dan adenin 5 yang bernilai negatif yang menunjukkan tautomer adenin 1, adenin 3, adenin 4, adenin 6, adenin 7 dan adenin 8 bertindak sebagai pendonor elektron dan senyawa genistein diol epoksida bertindak sebagai aseptor elektron. Jumlah transfer elektron yang paling banyak antara tautomer adenin dengan senyawa genistein diol epoksida adalah dengan ad



Gambar 7. Struktur *adduct* genistein diol epoksida-adenin 3

Pada Tabel 4 terlihat juga bahwa nilai transfer elektron (ΔN) antara tautomer adenin dengan senyawa genistein diketon hampir bernilai positif semua kecuali adenin 2 yang bernilai

negatif yang menandakan bahwa tautomer adenin 1 hingga adenin 8 kecuali adenin 2 bertindak sebagai pendonor elektron dan senyawa genistein diketon bertindak sebagai aseptor elektron. Jumlah transfer elektron yang paling banyak antara tautomer adenin dengan senyawa genistein diketon adalah dengan adenin 8



Gambar 8. Struktur *adduct* genistein diketon-adenin 8

IV. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa dari 8 tautomer adenin, tautomer yang paling mudah terbentuk adalah adenin 1 dengan nilai energi total -40176,70880915 kkal/mol. Untuk interaksi yang paling mungkin terbentuk antara senyawa genistein diol epoksida dengan adenin adalah dengan adenin 2 dengan nilai energi totalnya yang paling rendah yaitu -140599,6493465 kkal/mol dan membentuk *adduct*. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa interaksi adenin 2 dengan genistein diketon juga mudah terbentuk yang ditandai dengan nilai energi totalnya yang paling rendah yaitu -131924,6040599 kkal/mol.

V. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada seluruh pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan penelitian ini.

Referensi

1. Hassan, A. H.; Janez, M., **2012**, Chemical Reaction of Soybean Flavonoids with DNA: A Computational Study Using the Implicit Solvent Model, *International Journal of Molecular Sciences*, Penang Malaysia, 1269-1283
2. Harvey, R.G., Nicholas, E.G., **1988**, Intercalation and Binding of Carcinogenic Hydrocarbon Metabolites to Nucleic Acids, *American Chemistry Society*, New York, Hal 66-73
3. Abdallah, H.H., **2012**, Janez, M.; Matej, R.; Vannajan, S.L.; Habibah, A.W.: Chemical Reaction of Soybean Flavonoids with DNA: A Computational Study Using the Implicit Solvent Model, *International Journal of Molecular Sciences*, Penang Malaysia, Hal 1269-1283
4. Christina, A., **2010**, Uji Mutagenik β -Karoten Alga Merah *Rhodomenia Pseudopalmeta* terhadap Mencit Jantan Galur Balb/C yang Diinduksi 7,12-Dimetilbenzen (A)Antrasen (DMBA), Universitas Diponegoro, Semarang
5. Castillo, R., Andr s, J., **2011**, A DFT Study of the Reactivity Indexes of Ionic $[4+2^+]$ Diels-Alder Cycloaddition to Nitrilium and Immonium Ions, Universitas Jaume, Spayol
6. Pabmanahabhan, J., Pathasarathi, R., Subramanian, V., Chattaraj., **2006**, P. K.: Group Philicity and Electrophilicity as Possible Descriptions for Modelling Ecotoxicity Applied to Cholophenols, *Chemical Research Toxicology*, 19:356-364

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KARBON AKTIF DARI LIMBAH CANGKANG KELAPA SAWIT DENGAN AKTIVATOR KOH

Olly Norita Tetra, Hermansyah Aziz, Yola Azli Perdana*

Laboratorium Kimia Fisika, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

*E-mail: perdanayolaazli@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstrak: Sintesis dan karakterisasi karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit telah dipelajari. Karbon dari cangkang kelapa sawit disintesis dengan karbonisasi pada suhu 300°C dan 400°C selama 4 jam. Untuk meningkatkan performancenya dilakukan aktivasi secara kimia dengan perendaman menggunakan KOH 10 M (1:4) selama 4 jam. Hasil karakterisasi XRD menyatakan karbon cangkang kelapa sawit adalah amorf berada pada 2θ yaitu berkisar 25° dan 47°. Berdasarkan hasil EDX didapatkan persentase karbon aktif ukuran 45 μm dari cangkang kelapa sawit adalah 72,12 %. Karbon aktif yang diaktivasi memiliki luas permukaan spesifik hampir 15 kali lebih besar yaitu 27,253 m^2/g dibandingkan dengan karbon tanpa diaktivasi yaitu 1,829 m^2/g .

Kata kunci: aktivasi, aktivator KOH, karbon, karbon aktif, karbonisasi, limbah cangkang kelapa sawit

I. Pendahuluan

Karbon aktif dari cangkang kelapa sawit karena bahan yang lebih mudah didapat dan juga upaya pengelolaan terhadap limbah cangkang kelapa sawit yang saat ini pemanfaatannya belum optimal. Cangkang sawit merupakan bagian yang paling keras pada komponen yang terdapat pada kelapa sawit. Semakin banyak kandungan selulosa, hemiselulosa dan lignin maka akan semakin baik karbon aktif yang dihasilkan [1].

Secara umum, terdapat dua metode dalam menyiapkan karbon aktif yakni aktivasi kimia dan aktivasi fisika. Aktivasi kimia dilakukan dengan merendam bahan baku dalam larutan kimia tertentu seperti ZnCl_2 , H_3PO_4 . Aktivasi fisika dilakukan melalui 2 (dua) langkah yaitu proses karbonasi bahan baku dan aktivasi karbon dengan pemanasan sampai temperatur tinggi.

Oleh karena itu dalam penelitian ini dilakukan sintesis dan karakterisasi karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit dengan aktivator KOH. Karakterisasi yang dilakukan yaitu XRD (*X-Ray Diffraction*), SEM-EDX (*Scanning Elektron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray*), FTIR (*Fourier*

Transform infrared Spektroskopi), dan SAA (*Surface Area Analyzer*).

II. Metodologi Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu limbah cangkang kelapa sawit, KOH, HCl, aluminium foil, dan akuades.

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu *hot plate* (IKA' C-MAG HS 4), *oven*, *furnace*, neraca analitis (Mettler PM4000), ayakan, pH meter, lumpang, alu, dan peralatan gelas laboratorium lainnya, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX), dan *Surface Area Analyzer* (SAA).

2.2 Prosedur Percobaan

2.2.1 Karbonisasi Karbon Cangkang Kelapa Sawit

Cangkang kelapa sawit dimasukkan ke dalam krus porselen lalu di *furnance* pada suhu 300°C dan 400°C selama ± 4 jam. Karbon yang dihasilkan didinginkan, dihaluskan, dan diayak dengan menggunakan ayakan berukuran 45 μm dan 63 μm .

2.2.2 Aktivasi Karbon Cangkang Kelapa Sawit

Karbon diaktivasi dengan menambahkan KOH 10 M dengan perbandingan massa karbon dan KOH 1:4. Karbon direndam dengan KOH, diaduk hingga KOH merata, dan didiamkan selama ± 4 jam. Kemudian karbon di *furnance* pada suhu 300°C dan 400°C selama 4 jam. Selanjutnya dilakukan pencucian dengan menambahkan HCl 0,1 M sampai pH 7, dan dilanjutkan pencucian dengan akuades. Kemudian karbon dipanaskan dengan *oven* pada suhu $\pm 105^\circ$ C.

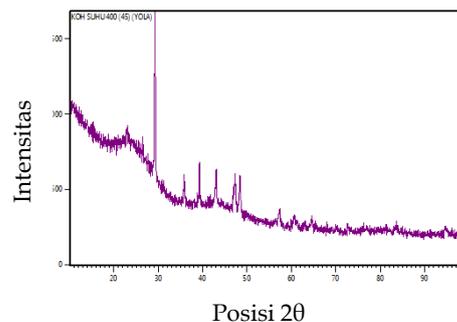
2.2.3 Karakterisasi Karbon Cangkang Kelapa Sawit

Karbon aktif limbah cangkang kelapa sawit dikarakterisasi dengan XRD untuk menentukan struktur dari karbon, karakterisasi SEM untuk mengetahui morfologi dan homogenitasnya, komposisi material yang terdapat pada karbon dikarakterisasi dengan EDX, karakterisasi FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung di dalam karbon cangkang kelapa sawit, dan Analisis BET dilakukan dengan menggunakan karakterisasi SAA untuk mengetahui luas permukaan spesifik dari karbon cangkang kelapa sawit.

III. Hasil dan Pembahasan

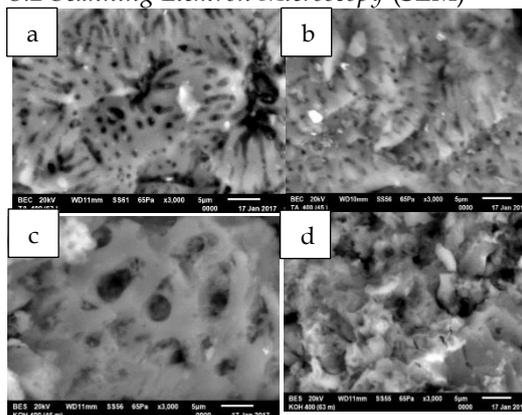
3.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Hasil pola difraksi sinar-x memperlihatkan struktur karbon aktif dari cangkang kelapa sawit adalah amorf, karena struktur kristal biasanya memiliki banyak puncak yang periodik dan puncak-puncak energi yang tajam dan sempit sedangkan pada Gambar 1 tidak menunjukkan ciri-ciri tersebut [2]. Aziz, Hermansyah *et al* (2016) melaporkan pola yang sama untuk karbon cangkang kelapa sawit yaitu puncak difraksi terletak pada 2θ yang berkisar pada 25° dan 47° [3]. Berdasarkan hasil ini maka karbon aktif dari cangkang kelapa sawit dapat digunakan sebagai bahan elektroda pada superkapasitor.



Gambar 1. Pola difraksi karbon aktif cangkang kelapa sawit dengan suhu pembakaran 400°C.

3.2 Scanning Elektron Microscopy (SEM)



Gambar 2. Hasil Karakterisasi SEM dengan perbesaran 3000 kali pada karbon cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400°C (a) ukuran 45 μm tidak diaktivasi;(b) ukuran 63 μm tidak diaktivasi;(c) ukuran 45 μm diaktivasi;(d) ukuran 63 μm tidak diaktivasi.

Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa morfologi permukaan karbon cangkang kelapa sawit setelah diaktivasi dengan KOH menunjukkan peningkatan luas permukaan karena partikel karbon terpecah menjadi bagian yang lebih kecil [3]. Karbon cangkang kelapa sawit dengan suhu pembakaran 400°C yang diaktivasi KOH menyebabkan ukuran volume pori menjadi lebih besar dan distribusi ukuran pori lebih merata pada karbon aktivasi dibandingkan dengan karbon yang belum diaktivasi, volume pori terlihat lebih besar pada karbon aktif ukuran 45 μm dibandingkan dengan karbon aktif ukuran 63 μm .

3.3 Energy Dispersive X-Ray (EDX)

Pada Tabel 1 menunjukkan bahwa karbon dari cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400°C mengandung unsur karbon, oksigen, silika, kalsium, dan kalium. Komposisi paling banyak yang terkandung dalam karbon dari cangkang kelapa sawit adalah unsur karbon. Hal ini juga terlihat pada pola difraksi yang menunjukkan bahwa puncak dari karbon seperti yang terlihat pada Gambar 1. Unsur kalsium dan silika kemungkinan berasal dari mineral lain yang terkandung dalam karbon cangkang kelapa sawit karena bahan dasar karbon berasal dari bahan alam [4]. Sedangkan unsur oksigen berasal dari bahan baku yang tertinggal karena proses karbonisasi yang tidak sempurna. Komposisi unsur kalsium dan silika sangat kecil dan untuk unsur kalium berasal dari aktivator KOH yang masih tersisa dikarbon aktif. Pada Tabel 1 dengan suhu pembakaran 400°C yang diaktivasi dengan KOH dengan ukuran 45 µm terlihat bahwa komposisi dari unsur oksigen, kalsium dan silika yang paling kecil namun unsur karbon yang paling banyak terdapat pada karbon ukuran 63 µm. Hal ini dikarenakan pengaruh aktivasi dapat mengurangi persentase kadar oksigen pada sampel karena adanya zat yang menguap dan semakin banyaknya karbon yang terikat [43].

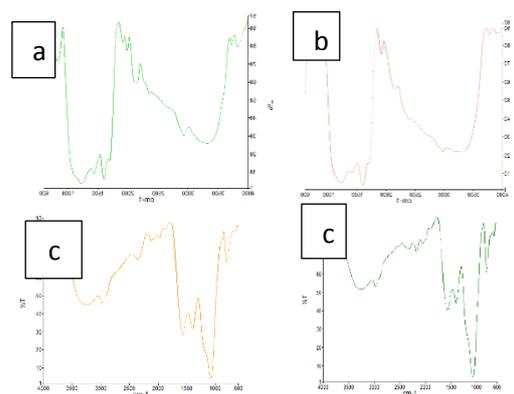
Pengaruh aktivasi terhadap karbon cangkang kelapa sawit memberikan persen berat dari karbon meningkat baik untuk ukuran partikel 45 µm ataupun 63 µm. Setelah proses aktivasi, karbon ukuran 45 µm dan 63 µm memberikan persentase berat karbon yang tidak jauh berbeda, tetapi apabila mempelajari luas permukaan dari data BET (Tabel 2) yang diberikan ternyata luas permukaan dari karbon ukuran 45 µm memberikan nilai yang jauh lebih besar dari 63 µm. Oleh karena itu, karbon aktif cangkang kelapa sawit ukuran partikel 45 µm dipilih untuk digunakan sebagai bahan elektroda superkapasitor pada penelitian ini.

Tabel 1. Komposisi unsur karbon dari cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400°C dengan menggunakan EDX.

Unsur	Berat (%)			
	Tanpa aktivasi		Aktivasi	
	45 µm	63 µm	45 µm	63 µm
C	59,38	44,63	72,12	75,36
O	30,94	38,98	20,39	23,20
Si	6,02	9,29	0,26	0,83
Ca	3,14	4,19	0,24	0,61
K K	-	-	0,51	2,90
K	-	-	6,99	1,8

3.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Gambar 3 pada semua spektrum 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.



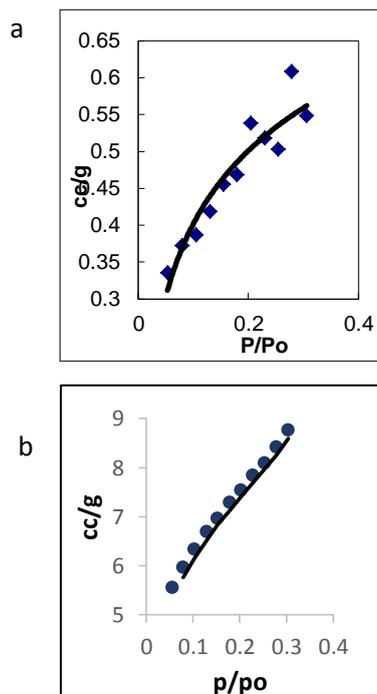
Gambar 3. Spektrum FTIR dari karbon cangkang kelapa sawit dengan suhu pembakaran 400°C (a) ukuran 45 µm tanpa diaktivasi; (b) ukuran 63 µm tanpa diaktivasi; (c) ukuran 45 µm diaktivasi KOH; dan (d) ukuran 63 µm diaktivasi KOH.

Spektrum tersebut menunjukkan bahwa masih ada senyawa lain yang terkandung

dalam karbon cangkang kelapa sawit karena karbon berasal dari bahan alam [3,4]. Pada spektrum FTIR yang diaktivasi, pengaruh aktivasi dengan KOH mengaktifkan gugus-gugus fungsi dari karbon cangkang kelapa sawit. Ini dapat dilihat dari munculnya puncak-puncak baru dan tajam setelah diaktivasi (Gambar 3 (c) dan (d)), adanya gugus-gugus fungsi yang baru akan meningkatkan kapasitansi pada superkapasitor. Perbedaan ukuran partikel tidak mempengaruhi senyawa yang terkandung dalam cangkang kelapa sawit. Setelah diaktivasi ada beberapa gugus yang hilang dan gugus baru yang muncul saat karbon telah diaktivasi.

3.5 Isoterm BET

Isoterm adsorpsi menggunakan nitrogen pada 77 K untuk sampel cangkang kelapa sawit dipelajari dalam penelitian ini, yang ditunjukkan pada Gambar 4. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui luas permukaan dari karbon cangkang kelapa sawit. Berdasarkan Gambar 4 (a) terlihat dari siklus adsorpsi menghasilkan data tekanan relatif sebagai fungsi jumlah nitrogen yang dimasukkan dan diserap sampel. Pada Gambar 4 (a) terlihat volume gas yang di adsorpsi akan terukur sebanding dengan tekanan gas yang berfungsi sebagai adsorbat. Selanjutnya dari besaran volume gas dikonversi menjadi besaran luas dan dikonversi oleh alat SAA (*Surface Area Analyzer*). Berdasarkan hasil kurva BET ditunjukkan bahwa isotherm jenis tipe II, dibuktikan dari ketajaman dan kemiringan kurva mulai terjadi pada nilai p/p° besar dari 0,1. Hal ini berarti bahwa proses adsorpsi terjadi sangat cepat setelah nilai tersebut, yang menunjukkan bahwa ukuran pori karbon terdiri dari mikropori dan mesopori [45]. Perbandingan luas permukaan yang semakin besar akibat pengaruh dari aktivasi KOH dapat dilihat pada Tabel 2.



Gambar 4. Spektrum BET dari karbon cangkang kelapa sawit dengan suhu pembakaran 400°C (a) ukuran 45 μm tanpa diaktivasi; (b) ukuran 45 μm diaktivasi KOH.

Aktivasi dengan menggunakan KOH pada berbagai material karbon dipelajari untuk meningkatkan luas permukaan dan memperbaiki *performance* elektrokimianya [5]. Pada Tabel 2 terlihat bahwa pengaruh aktivasi dapat meningkatkan luas permukaan hampir 15 kali lebih besar dibandingkan tanpa yang diaktivasi. Ini dikarenakan karbon yang telah diaktivasi mengalami pengembangan pori sehingga memiliki luas permukaan yang lebih besar [3]. Penelitian yang sama juga dilaporkan oleh Chao P *et al* (2013) yang menggunakan KOH sebagai aktivator pada karbon dari limbah daun teh dimana adanya aktivator KOH akan memperkecil diameter pori dan memperluas volume pori serta luas permukaan. Berdasarkan hasil ini maka karbon aktif dari cangkang kelapa sawit dengan ukuran partikel 45 μm yang diaktivasi KOH ini dapat digunakan sebagai bahan elektroda pada superkapasitor.

Tabel 2. Luas permukaan spesifik karbon cangkang kelapa sawit pada suhu pembakaran 400°C

Jenis ukuran partikel pada suhu pembakaran 400°C	Luas permukaan spesifik (m ² /g)
45 µm tanpa diaktivasi	1,829
45 µm diaktivasi KOH	27,253
63 µm diaktivasi KOH	15,677

IV. Kesimpulan

Karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit memiliki *performance* yang baik, ini dibuktikan dari hasil karakterisasi XRD yang menyatakan karbon cangkang kelapa sawit adalah amorf berada pada 2θ yaitu berkisar 25° dan 47° yang menunjukkan bahwa karbon aktif dari limbah cangkang kelapa sawit adalah grafit. Berdasarkan hasil EDX didapatkan persentase karbon aktif ukuran 45 µm dari cangkang kelapa sawit adalah 72,12%. Peningkatan *performance* dilakukan dengan pengaktifan terhadap karbon menggunakan aktivator KOH. Karbon aktif yang diaktivasi memiliki luas permukaan spesifik hampir 15 kali lebih besar yaitu 27,253 m²/g dibandingkan dengan karbon tanpa diaktivasi yaitu 1,829 m²/g.

Referensi

1. H. Gualous, H. Louahlia-Gualous, R. Gallay, A. Miraoui, Supercapacitor thermal modeling and characterization in transient state for industrial applications, *IEEE Trans.* 2009, 45(3):1035-1044.
2. Guo, Yanping, David A. Rockstraw. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2007,12-19.
3. Sun, Fei, Jihui Gao, Xin Liu, Xinxin Pi, Yuqi Yang, Shaohua Wu. Porous carbon with a large surface area and an ultrahigh carbon purity via templating carbonization coupling with KOH activation as excellent supercapacitor electrode materials. *Journal of Applied Surface Science* 2016: 857-863.
4. Anas M, Jahiding M, Ratna, dkk. Analisis Ultimate dan sifat struktur arang dari kulit biji mete: Pengaruh temperature aktivasi. *Jurnal Pendidikan Fisika FKIP.* Universitas Haluoleo. 2014.
5. 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.
6. Aziz, H. Tetra, O.N. Alif, A. Syukri. Ramadhan, W: Electrical Properties Of Supercapacitor Electrode-Based On Activated Carbon From Waste Palm Kernel Shells. *Der pharma chemica.* 2016, 8 (15) : 227-232

