

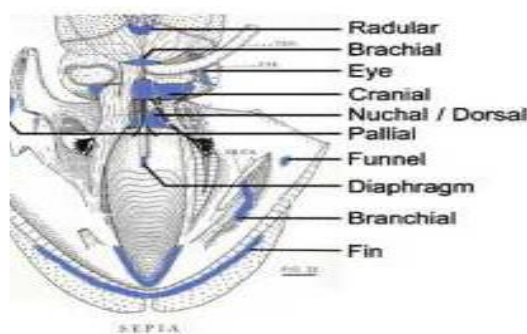
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sotong (*Sepia sp.*)

Sotong merupakan *moluska* yang termasuk kelas *cephalopoda* (kaki hewan terletak di kepala) yang terdiri dari cangkang internal yang terletak di dalam mantel, berwarna putih, berbentuk oval dan tebal, serta terbuat dari kapur. Tubuh relatif pendek menyerupai kantung. Mantelnya berwarna merah jambu kehitaman dan diselubungi selaput tipis dan pada kedua sisinya terdapat sirip lateral yang memanjang dari ujung dorsal sampai ventral (Ozyurt *et al.* 2006). *Cephalopoda* merupakan salah satu sumber daya hayati penting dalam sektor perikanan laut (Bihan *et al.* 2006). *Cephalopoda* adalah salah satu kelompok binatang lunak (filum *moluska*), meliputi cumi-cumi (*squid*), sotong (*cuttlefish*), gurita (*octopus*) dan kerabatnya. Sotong (*Sepia sp.*) merupakan salah satu jenis *cephalopoda* yang cukup dikenal dan digemari oleh masyarakat.

Terdapat kurang lebih 100 spesies sotong di dunia (Ozyurt *et al.* 2006). Sotong (*cuttlefish*) sering kali di salah artikan sebagai cumi-cumi (*loligo*). Sotong memiliki tubuh yang lebih pipih, sementara cumi-cumi lebih berbentuk silinder. Berikut disajikan gambar anatomi sotong pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Anatomi Sotong
Sumber: Cole dan Hall 2009

Sotong memiliki badan berbentuk bulat telur agak pendek dengan sirip daging melingkari seluruh badan dan bagian belakang tubuh bundar. Punggung sotong keras karena di dalam dagingnya terdapat kerangka dari kapur yang berbentuk lonjong dan berwarna putih. Sekitar mulut terdapat delapan tangan pendek dan dua tangan panjang (tentakel). Tangan yang pendek dilingkari dengan alat penghisap sepanjang tangan, sedangkan tangan yang panjang (tentakel) hanya terdapat pada ujungnya. Warna sotong bervariasi tetapi umumnya coklat atau kuning kecokelatan tergantung dari warna dasar perairan, pada bagian punggungnya terdapat garis bengkok-bengkok. Ukuran panjang sotong dapat mencapai 30-35 cm, tetapi biasanya 20-25 cm (KKP 2005). Sotong termasuk *cephalopoda* lainnya, pada dasarnya ialah hewan pelagis yang berenang dengan gaya dorong (*jet propulsion*). Tenaga dorong tersebut berasal dari air yang disebarkan dari rongga mantel yang keluar melalui sifon. Sotong dengan tubuhnya yang pendek dan agak pipih berenang lebih lambat dibandingkan dengan cumi-cumi yang tubuhnya lebih langsing. Dalam kondisi bahaya, sotong akan mengeluarkan cairan tinta berwarna coklat sampai hitam dengan kandungan pigmen melanin yang lebih tinggi. Tinta yang dikeluarkan akan menyebabkan air di sekitarnya akan menjadi gelap dan membingungkan predator sehingga sotong dapat kabur (Karleskinr *et al.* 2010). Sotong juga mempunyai kemampuan berubah warna seperti bunglon, sehingga tersamar dengan pola warna latar belakangnya seperti pasir atau batu, kebanyakan spesies berubah warna apabila ketakutan. Perubahan warna tersebut terjadi disebabkan karena pada bagian kulit terdapat pigmen yang disebut kromatofor (Boal *et al.* 2000).

Kebanyakan *cephalopoda* memiliki sistem peredaran darah tertutup, dimana darahnya mengandung *hemocyanin*. Aliran air dalam rongga mantel selain untuk tenaga gerak, juga menyediakan oksigen untuk pernapasan. Sotong umumnya *dioecious*, dimana *gonad* terletak diujung *posterior* dan selalu terjadi perkawinan (Suwignyo *et al.* 2002). Sotong merupakan hewan karnivora yang biasanya memangsa ikan-ikan kecil, udang dan kepiting. Sotong mempunyai penglihatan yang tajam untuk mencari mangsa dan menggunakan tangan atau tentakelnya untuk menangkap mangsa tersebut (Boal *et al.* 2000). Alat ekskresi pada *cephalopoda* adalah *nephridia*, yang terletak pada rongga. Pada beberapa pasang ganglia (Suwignyo *et al.* 2002). Sotong bernilai ekonomis tinggi dan banyak dikonsumsi oleh penduduk Asia, terutama Jepang, Korea, Filipina, Malaysia, Taiwan (Suwignyo *et al.* 2002), dan Thailand (Thanonkaew *et al.* 2006).

2.1.1 Taksonomi Sotong

Adapun taksonomi dari sotong adalah sebagai berikut (Jereb dan Roper 2005)

Kingdom	: <i>Animalia</i>
Phylum	: <i>Mollusca</i>
Class	: <i>Cephalopoda</i>
Ordo	: <i>Sepiida</i>
Family	: <i>Sepiidae</i>
Genus	: <i>Sepia</i>
Spesies	: <i>Sepia Sp.</i> (Jereb dan Roper, 2005:99)
Nama local	: Sotong

2.1.2 Komposisi Sotong

Salah satu sumber pangan hewani yang kaya kandungan nutrisi adalah makanan hasil laut. Makanan laut kaya protein, dengan komposisi asam amino yang seimbang serta kandungan PUFA (*Polyunsaturated Fatty Acid*) yang tinggi. Beberapa spesies makanan laut juga mengandung sebagian besar dari 90 jenis mineral alami (Laurenco *et al.* 2009). *Cephalopoda*, yakni cumi-cumi, sotong, dan gurita merupakan sumber daya sektor perikanan laut yang penting dan hanya memiliki sedikit bagian yang tidak bisa dimanfaatkan. *Cephalopoda* tidak hanya dikonsumsi dalam bentuk segar, tapi juga yang telah diolah, diantaranya dalam bentuk kering, beku, dan produk dingin (Thanonkaew *et al.* 2006). Sotong banyak dijual dalam keadaan segar (Suwignyo *et al.* 2002). *Cephalopoda* hanya mengandung sedikit lemak, namun merupakan sumber mineral yang bagus, diantaranya kalsium, potasium, seng, besi, fosfor, dan tembaga (Thanonkaew *et al.* 2006). *Cephalopoda* juga mengandung sodium dan kolesterol (Okuzumi dan Fujii, 2000). Berikut disajikan komposisi kimia dan kandungan mineral sotong pada Tabel 2.1 dan Tabel 2.2

Tabel 2.1 Komposisi Sotong

KOMPOSISI	KEPALA	BADAN
KADAR AIR	84,42 ± 0,13	82,78 ± 0,05
KADAR ABU	1,29 ± 0,02	1,20 ± 0,24
PROTEIN	11,90 ± 0,14	14,91 ± 0,61
LEMAK	0,52 ± 0,01	0,47 ± 0,01

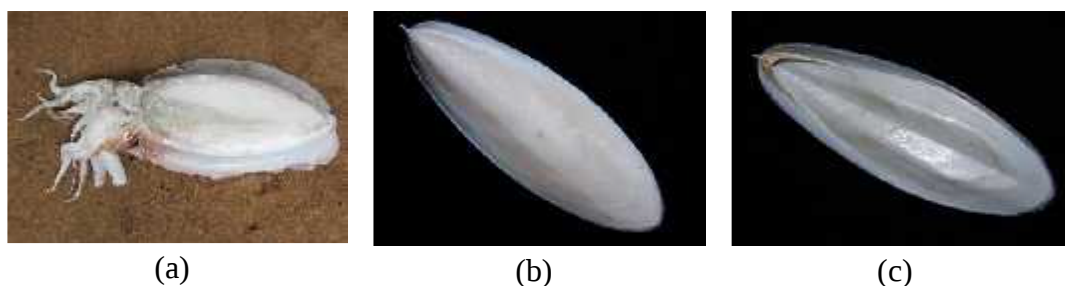
Sumber: Thanonkaew *et al.* 2006

Tabel 2.2 Komposisi Mineral Cumi-cumi, Sotong dan Gurita

Mineral	Cumi-cumi	Sotong	Gurita
Br (mg/kg)	13,3 ± 1,4	21,5 ± 2,9	34,0 ± 3,7
Ca (mg/kg)	136 ± 43	134 ± 26	213 ± 108
Cl (mg/kg)	267 ± 36	439 ± 75	629 ± 97
Cu (mg/kg)	1,5 ± 0,2	4,5 ± 2,5	3,8 ± 1,6
Fe (mg/kg)	1,7 ± 1,2	1,4 ± 0,7	4,2 ± 1,7
K (mg/kg)	261 ± 55	289 ± 99	223 ± 38
Mg (mg/kg)	435 ± 108	567 ± 99	938 ± 262
Mn (mg/kg)	0,16 ± 0,03	0,11 ± 0,04	0,31 ± 0,07
Na (mg/kg)	157 ± 33	266 ± 60	572 ± 143
Ni (mg/kg)	0,02 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,02 ± 0,01
P (mg/kg)	260 ± 20	249 ± 23	147 ± 39
Rb (mg/kg)	0,68 ± 0,12	0,77 ± 0,12	0,44 ± 0,16
S (mg/kg)	229 ± 24	338 ± 55	257 ± 54
Sc (mg/kg)	Tidak terdeteksi	Tidak terdeteksi	Tidak terdeteksi
Sr (mg/kg)	1,8 ± 0,2	2,3 ± 0,3	3,8 ± 0,5
Zn (mg/kg)	12,6 ± 1,3	17,7 ± 2,3	17,7 ± 2,2

2.1.3 Cangkang Sotong

Cangkang sotong biasa juga disebut dengan tulang sotong adalah kulit internal yang berkapur dari sebuah sotong. Sotong adalah *cephalopoda*, berkaitan dengan cumi-cumi dan gurita. Sotong memiliki delapan lengan dan dua tentakel. Sotong akan mengeluarkan cairan tinta hitam seperti ketika dalam bahaya. Sotong ditemukan di lautan di seluruh dunia. Gambar mengenai cangkang sotong disajikan pada gambar di bawah ini.



Gambar 2.2 (a) Sotong secara keseluruhan (b) Cangkang sotong bagian depan
(c) Cangkang sotong bagian belakang

Sumber: Cole dan Hall 2009

Cangkang sotong adalah satu-satunya tulang pada cumi-cumi, dan dibuang ketika akan dibersihkan dalam persiapan untuk makan. Tulang-tulang ini dicuci dan biasa dikeringkan dengan sinar matahari untuk di ekspor. Cangkang sotong tidak hanya digunakan sebagai suplemen makanan untuk nutrisi burung. Namun beberapa dari potongan-potongan yang lebih besar digunakan untuk perhiasan, untuk *casting process* perhiasan emas dan perak dengan mengukir pola ke dalam cangkang sotong dan menuangkan dalam logam cair. Penggilingan cangkang sotong menjadi bubuk halus untuk digunakan sebagai senyawa *polishing abrasif* adalah penggunaan lain. Untuk kebutuhan burung, cangkang sotong bukan hanya untuk mengasah paruh. Cangkang sotong disediakan untuk burung sebagai sumber kalsium dan mineral lainnya yang diperlukan. Komponen utama dari cangkang sotong adalah kalsium karbonat (85 %). Ini juga merupakan komponen utama dalam kulit telur. Komponen utama berikutnya adalah bahan organik (8,9 %), mungkin materi terutama karbohidrat. Kandungan nitrogen dari 8,300 mg/kg menunjukkan bahwa sekitar 20 % dari bahan organik adalah protein. Bahan asam-larut 1,4 % adalah silikat (pasir). Tidak ditentukan logam berat beracun yang terdeteksi. Berikut disajikan komponen pada cangkang sotong pada cangkang sotong pada Tabel 3.

Tabel 2.3 Komponen pada Cangkang Sotong

Komponen	Kadar
Asam tak larut	14 %
Kadar air	2,3 %
Kadar kandungan organik	8,9 %
Kalsium (kalsium karbonat)	85 %
Potasium	63 mg/kg
Total Kjeldahl Nitrogen	8,300 mg/kg
Total posfat	20 mg/kg

Sumber: A. J. Tony Hendry

2.2 Sediaan Gel

Gel didefinisikan sebagai suatu system setengah padat yang terdiri dari suatu dispersi yang tersusun baik dari partikel anorganik yang kecil atau molekul organik yang besar dan saling diresapi cairan (Ansel. 1989: 390) Idealnya pemilihan bahan pembentuk gel (*gelling agent*) pada sediaan farmasi dan kosmetik harus inert, aman dan tidak bereaksi dengan komponen lain. Penambahan *gelling agent* dalam gel perlu dipertimbangkan yaitu tahan selama penyimpanan dan tekanan tube selama pemakaian. Beberapa gel terutama polisakarida alami peka pada derajat microbial. Penambahan bahan pengawet perlu untuk mencegah kontaminasi dan hilangnya karakter gel dalam kaitannya dengan mikrobial. Pada sediaan farmasi salah satunya adalah gel, kestabilan suatu zat merupakan faktor yang harus diperhatikan, mengingat sediaan ini biasanya di produksi dalam jumlah besar dan memerlukan waktu yang lama dalam penggunaannya. Dengan melakukan uji stabilitas fisik dapat diketahui pengaruh lingkungan terhadap parameter-parameter stabilitas fisik sediaan seperti pengamatan organoleptis, viskositas, daya sebar, homogenitas, pH, dan sineresis.

Pengamatan organoleptis pada semua sediaan gel dengan semua perbandingan konsentrasi yang ada menunjukkan pengamatan sebelum dan sesudah penyimpanan tidak memiliki perubahan yang berarti. Yaitu dengan warna hijau tua dan bau khas ekstrak serta penampakan yang jernih pada formula I, II, III, dan IV, ini menunjukkan bahwa pengamatan dalam parameter sediaan ini dikatakan stabil baik sebelum maupun setelah penyimpanan, atau komponen dalam sediaan selama penyimpanan tidak mengalami reaksi antara bahan yang satu dengan yang lain, sehingga tidak terjadi tanda-tanda reaksi dari perubahan warna, kenampakan dan

bau. Sinaresis tidak terjadi pada semua formula sediaan gel sehingga bias dikatakan sediaan tampak stabil. Sinaresis adalah pelepasan cairan dari struktur gel, hal ini dapat terjadi karena konsentrasi gelling agent yang digunakan tidak mampu mempertahankan cairan didalam struktur gelnya. Terjadi sinaresis adalah salah satu tanda tidak stabilnya sediaan farmasi secara fisika.

Pengamatan homogenitas sediaan pada semua konsentrasi memberikan hasil yang baik yaitu tampak homogen dan stabil dari semua sediaan gel yang diuji, keadaan ini menunjukkan semua sediaan dianggap stabil dalam parameter homogenitas baik sebelum maupun setelah penyimpanan. Dalam prinsipnya bahan pembawa dalam sediaan farmasi disyaratkan untuk tidak mempengaruhi efek bahan aktif, tetapi tidak bisa dipungkiri bahwa pembawa dapat memberi pengaruh pada difusi bahan aktif dari pembawa menuju sisi aksi, serta stabilitas bahan yang tinggi dalam pembawa, yang secara terpisah atau bersamaan dapat menyebabkan sediaan lambat atau tidak memberikan efek.

2.2.1 Basis Gel

Berdasarkan komposisinya, basis gel dapat dibedakan menjadi basis gel hidrofobik dan basis gel hidrofilik.

a. Basis gel hidrofobik

Basis gel hidrofobik terdiri dari partikel-partikel anorganik. Apabila ditambahkan ke dalam fase pendispersi, bilamana tebal, hanya sedikit sekali interaksi antar kedua fase. Berbeda dengan bahan hidrofilik, bahan hidrofobik tidak secara spontan menyebar, tetapi harus dirangsang dengan prosedur yang khusus (Ansel, 1989: 392-393).

b. Basis gel hidrofilik

Basis gel hidrofilik umumnya adalah moleku-molekul organik yang besar dan dapat dilarutkan atau disatukan dengan molekul dari fase pendispersi. Istilah hidrofilik berarti suka pada pelarut. Pada umumnya karena daya tarik menarik pada pelarut dari bahan-bahan hidrofilik kebalikan dari tidak adanya daya tarik menarik dari bahan hidrofobik, sistem koloid hidrofilik biasanya lebih mudah untuk dibuat dan memiliki stabilitas yang lebih besar (Ansel, 1989: 392)

2.2.2 Uraian Bahan Gel

Formulasi sediaan gel farmasetika melibatkan beberapa bahan untuk mendukung pembuatannya. Komposisi yang utama adalah bahan yang digunakan untuk membentuk basis gel, baik dari partikel anorganik atau organik. Berikut uraian bahan yang digunakan pada sediaan gel pada umumnya:

1. CMC (*sodium carboxymethyl cellulose*)

Carboxymethyl cellulose sodium atau biasa disingkat CMC –Na memiliki karakteristik serbuk berbentuk granul, tidak berbau, tidak berasa, dan bersifat higroskopis setelah pengeringan. CMC-Na tidak dapat larut dalam eter, aseton, toluene dan etanol (95%). Mudah didispersikan dalam air dengan berbagai suhu, sehingga larutan koloid yang jernih dapat terbentuk. Pemanfaatan CMC-Na dalam farmasi digunakan sebagai zat penstabil, pengikat tablet, disintegran tablet dan kapsul, agen suspense, dan agen penambah viskositas (Rusanti Putri Anggraini, 2020).

Keuntungan penggunaan CMC-Na sebagai basis gel diantaranya adalah memberikan viskositas stabil pada sediaan. Namun penggunaan CMC-Na sebagai basis gel dapat membentuk larutan koloida dalam air yang dapat membuat gel menjadi tidak jernih karena menghasilkan dispersi koloid dalam air yang ditandai

munculnya bintik-bintik dalam gel, dan memiliki diameter penyebaran yang lebih kecil dibandingkan dengan basis gel yang lain (Dalimarta, 2008).

2. Nipagin

Nipagin atau metil paraben banyak digunakan sebagai pengawet antimikroba. Konsentrasi metil paraben yang digunakan untuk sediaan topikal, yaitu 0,02 % - 0,3 %. Zat ini dapat digunakan sendiri atau dikombinasikan dengan zat antimikroba lainnya. Efektivitas metil paraben sebagai anti mikroba berada pada rentang pH 4 – 8 dan lebih aktif melawan ragi atau jamur dibandingkan bakteri. Aktivitas antimikroba metil paraben dapat ditingkatkan dengan menggunakan kombinasi paraben seperti metil-, etil-, propil-, dan butil paraben. Efikasinya sebagai pengawet juga dapat meningkat dengan ditambahkan propilen glikol (2 - 5%) (Munika, 2018).

3. Propilenglikol

Propilen glikol atau 1,2-dihidroksipropana; 2-hidroksi propanol; metil etilen glikol; metil glikol; propan-1,2-diol; propilenglikolum merupakan cairan bening, tidak berwarna, kental, praktis tidak berbau, manis, dan memiliki rasa yang sedikit tajam menyerupai gliserin. Propilen glikol larut dalam aseton, kloroform, etanol (95%), gliserin, dan air; larut pada 1 dalam 6 bagian eter, tidak larut dengan minyak mineral ringan atau fixed oil, tetapi larut dalam beberapa minyak esensial (Munika, 2018).

4. Gliserin

Gliserin termasuk kedalam humektan yang pada konsentrasi 5%, sering ditambahkan ke sediaan dermatologis untuk mengurangi penguapan air selama

penyimpanan dan penggunaan. Namun, konsentrasi tinggi juga dapat menghapus kelembaban dari kulit, menyebabkan kekeringan.

Fungsi lain dari humektan antara lain pengawet antimikroba, cosolvent, emolien, plasticizer, pelarut, dan agen tonisitas. Aplikasi di bidang formulasi dan teknologi farmasi, gliserin digunakan dalam berbagai formulasi farmasi termasuk sediaan mulut, mata, topikal, dan persiapan parenteral. Gliserin memiliki ciri-ciri tidak berwarna, tidak berbau, kental, higroskopis, dan memiliki rasa manis, kira-kira 0,6 kali semanis sukrosa. Dalam formulasi sediaan topikal dan kosmetik, gliserin digunakan terutama untuk pelembab. Gliserin digunakan sebagai pelarut dalam krim dan emulsi. Gliserin yang juga digunakan dalam gel berair dan juga sebagai aditif. Dalam formulasi parenteral, gliserin digunakan terutama sebagai pelarut obat yang bersifat polar (Aulton dan Taylor, 2013).

2.2.3 Tipe sediaan gel

a. *Hydrogel*

System hydrogel adalah gel hidrofilik yang mengandung 85-95% air atau campuran alkohol-air serta bahan pembentuk gel (*gelling agent*). Bahan pembentuk hydrogel yang umumnya merupakan senyawa polimer seperti asam poliakrilat (carbopol), natrium karboksimetil selulosa (Na-CMC) non ionik ester selulosa. Sistem harus menggunakan pengawet. Jika dalam formula sediaan hydrogel menggunakan bahan pengental yang tidak sesuai, maka setelah terjadinya penguapan pelarut, sisa polimer akan terasa lengket dan sobek pada kulit. Oleh karena itu harus berhati-hati dalam memilih dan menilai kebutuhan bahan tambahan yang disarankan.

b. *Lipogel*

Lipogel atau *oleogel* dihasilkan melalui penambahan bahan pengental yang sesuai dan larut dalam minyak atau cairan lemak. Silika koloidal dapat digunakan untuk membentuk tipe *lipogel* istimewa dengan basis silikon.

2.3 Antioksidan

Antioksidan adalah suatu senyawa kimia yang dalam kadar tertentu mampu menghambat atau memperlambat kerusakan lemak dan minyak akibat proses oksidasi. Ada dua macam antioksidan, yaitu antioksidan internal dan eksternal. Antioksidan internal yaitu antioksidan yang diproduksi oleh tubuh sendiri, disebut sebagai antioksidan primer. Secara alami tubuh mampu menghasilkan antioksidan sendiri, tetapi kemampuan ini pun ada batasnya. Sejalan bertambahnya usia, kemampuan tubuh untuk memproduksi antioksidan alami pun akan semakin berkurang. Hal inilah yang menyebabkan stres oksidatif, yaitu keadaan dimana jumlah radikal bebas melebihi kapasitas kemampuan netralisasi antioksidan (Winarti, 2010).

2.3.1 Antioksidan primer

Antioksidan primer ini bekerja untuk mencegah pembentukan senyawa radikal bebas baru. Ia mengubah radikal bebas yang ada menjadi molekul yang berkurang dampak negatifnya, sebelum radikal bebas ini sempat bereaksi. Contoh antioksidan ini adalah enzim SOD (Super Okside Dismutase) yang berfungsi sebagai pelindung hancurnya sel-sel dalam tubuh serta mencegah proses peradangan karena radikal bebas. Enzim SOD sebenarnya sudah ada dalam tubuh kita, namun bekerjanya membutuhkan bantuan zat-zat gizi mineral seperti mangan, seng dan tembaga. Selenium (Se) juga berperan sebagai antioksidan. Jadi, jika ingin menghambat gejala

dan penyakit degeneratif, mineral-mineral tersebut hendaknya tersedia cukup dalam makanan yang dikonsumsi setiap hari (Winarti, 2010).

2.3.2 Antioksidan sekunder

Antioksidan eksternal tidak dihasilkan oleh tubuh tetapi berasal dari makanan seperti vitamin A, beta karoten, vitamin C, vitamin E, selenium, flavonoid, dan lain-lain. Antioksidan ini berfungsi menangkap senyawa serta mencegah terjadinya reaksi berantai (Winarti, 2010).

2.3.3 Antioksidan tersier

Antioksidan jenis ini memperbaiki kerusakan sel-sel dan jaringan yang disebabkan radikal bebas. Contoh enzim yang memperbaiki DNA pada inti sel adalah metionin sulfoksidan reduktase. Adanya enzim-enzim DNA ini berguna untuk mencegah penyakit kanker. Hasil berbagai penelitian telah mendukung teori bahwa mengonsumsi antioksidan yang memadai dapat mengurangi terjadinya berbagai penyakit seperti kanker, kardiovaskular, katarak serta penyakit degeneratif lain (Winarti, 2010).

2.4 Radikal Bebas

Radikal bebas adalah atom atau senyawa yang kehilangan pasangan elektronnya. Elektron yang tidak berpasangan menyebabkan radikal bebas tidak stabil dan sangat reaktif, selalu berusaha mencari pasangan baru, sehingga mudah bereaksi dengan zat lain (protein, lemak, maupun DNA) dalam tubuh. Apabila radikal bebas dalam tubuh jumlahnya berlebih dapat bereaksi dengan protein dan lemak menimbulkan banyak masalah, sehingga dapat merusak struktur fungsi membran sel yaitu lapisan yang melindungi membran sel. Banyak faktor yang menyebabkan timbulnya radikal bebas dalam tubuh antara lain radiasi baik sinar matahari (UV) atau

sinar X, polusi lingkungan, asap rokok maupun asap mobil, bahan kimia dalam makanan (pengawet, pewarna sintetik, residu pestisida dan bahan tambahan makanan lainnya), bahan kimia termasuk obat-obatan (Winarti, 2010).

2.5 Metode DPPH

Salah satu uji yang dapat dilakukan untuk menentukan potensi antioksidan suatu senyawa adalah dengan menguji kemampuannya dalam meredam senyawa radikal DPPH (*1,1-diphenyl-2-picrylhydrazil*). DPPH merupakan radikal bebas yang stabil pada suhu kamar dan sering digunakan untuk menilai aktivitas antioksidan beberapa senyawa atau ekstrak bahan alam.

DPPH menerima elektron atau radikal hidrogen akan membentuk molekul diamagnetik yang stabil. Interaksi antioksidan dengan DPPH baik secara transfer elektron atau radikal hidrogen pada DPPH, akan menetralkan radikal bebas dari DPPH dan membentuk reduksi DPPH. Warna larutan berubah dari ungu tua menjadi kuning terang dan absorbansi pada panjang gelombang 516 nm akan hilang jika semua elektron pada radikal bebas DPPH menjadi berpasangan. Perubahan ini dapat diukur sesuai dengan jumlah elektron atau atom hidrogen yang ditangkap oleh molekul DPPH akibat adanya zat reduktor. Suatu zat mempunyai sifat antioksidan bila nilai IC_{50} kurang dari 200 ppm. Bila nilai IC_{50} yang diperoleh berkisar antara 200-1000 ppm, maka zat tersebut kurang aktif namun masih berpotensi sebagai zat antioksidan.

Metode sederhana yang telah dikembangkan untuk menentukan kapasitas antioksidan dari makanan memanfaatkan *1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl*. DPPH memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang 516 nm dan memiliki warna ungu. Prinsip metode pemerangkapan radikal bebas DPPH, yaitu elektron

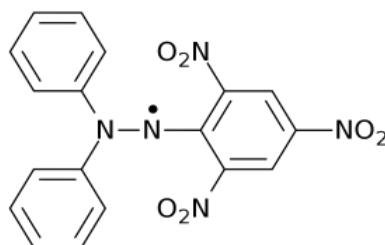
ganjil pada molekul DPPH memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang 516 nm. Interaksi antioksidan dengan DPPH akan menetralkan karakter radikal bebas dari DPPH. Warna ungu larutan DPPH akan berubah menjadi kuning lemah apabila elektron ganjil tersebut berpasangan dengan atom hidrogen yang dari senyawa antioksidan.

Parameter yang dipakai untuk menunjukkan aktivitas antioksidan adalah harga konsentrasi efisien atau *Efficient Concentration* (EC_{50}) atau *Inhibitory Concentration* (IC_{50}) yaitu konsentrasi suatu zat antioksidan yang dapat menyebabkan 50% DPPH kehilangan karakter radikal atau konsentrasi suatu zat antioksidan yang memberikan persen peredaman sebesar 50%(Yuliana, 2020).

Nama Kimia : 1,1-Diphenyl-2-Picryl Hidrazyl

Rumus Kimia : $C_{18}H_{12}N_5O_6$

Rumus Struktur :



Gambar 2.3 Rumus Struktur 1,1-Diphenyl-2-Picryl Hidrazyl
(Prakash, 2001).

Berat Molekul : 349,3

Titik Lebur : 127-129°C dan biasa dilaporkan 132-133°C

Pemerian : Besar, membentuk prisma berwarna ungu gelap ketika benzen ditambah petrolatum eter.

Kegunaan : Sebagai reagen analisis untuk mereduksi suatu substansi

2.6 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer terdiri dari spektrometer dan fotometer. Spektrometer ialah alat yang menghasilkan sinar dari spektrum dan panjang gelombang tertentu, sedangkan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diserap. Spektrofotometer adalah alat yang digunakan untuk mengukur energi secara relative jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi panjang gelombang (Muchlisyam dan Pardede, 2017).

Spektrofotometri ultraviolet dan spektrofotometri sinar tampak adalah satu alat metoda analisis yang paling sering digunakan dalam industri farmasi, terutama berkaitan dengan pengukuran pada daerah spektrum antara lain ultraviolet, sinar tampak dan inframerah. Metode ini dilakukan pengukuran penyerapan pada radiasi monokromatik dengan larutan komponen obat, sinar ultraviolet berada pada panjang gelombang 200-400 nm, sedangkan sinar tampak berada pada panjang gelombang 400-800 nm (Muchlisyam dan Pardede, 2017).

Berdasarkan Triyati (1985) susunan peralatan Spektrofotometer UV-Vis meliputi bagian-bagian sebagai berikut:

a. Sumber radiasi/cahaya

Sumber cahaya dipergunakan untuk pengukuran absorpsi. Sumber cahaya ini harus memancarkan sinar dengan kekuatan yang cukup untuk penentuan dan pengukuran, juga harus memancarkan cahaya berkesinambungan yang berarti harus mengandung semua panjang gelombang dari daerah yang dipakai. Kekuatan sinar radiasi harus konstan selama waktu yang diperlukan. Sumber Cahaya Tampak yang paling umum dipakai adalah lampu Wolfram. Sedangkan sumber radiasi Ultra-violet biasa dipergunakan lampu Hidrogen atau Deuterium yang

terdiri dari tabung kaca dengan jendela dari kwartz yang mengandung Hidrogen dengan tekanan tinggi. Oleh karena kaca menyerap radiasi Ultra-violet, maka sistim optik Spektrofotometer Ultra-Violet dan sel harus dibuat dari bahan kwartz.

b. Monokromator

Monokromator dipergunakan untuk memisahkan radiasi ke dalam komponen-komponen panjang gelombang dan dapat memisahkan bagian spektrum yang diinginkan dari lainnya.

c. Sel absorpsi

Sel absorpsi dipakai dari bahan silika, kuvet dan plastik banyak dipakai untuk daerah Sinar Tampak. Kualitas data absorbans sangat tergantung pada cara pemakaian dan pemeliharaan sel. Sidik jari, lemak atau pengendapan zat pengotor pada dinding sel akan mengurangi transmisi. Jadi sel-sel itu harus bersih sekali sebelum dipakai.

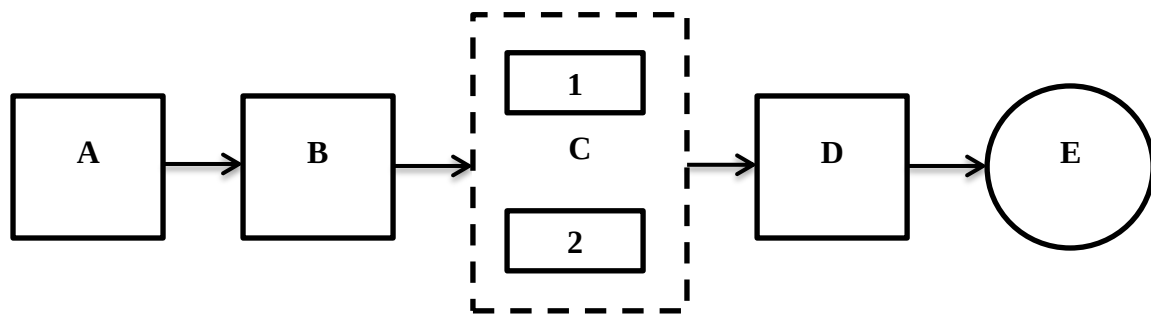
d. Detektor

Detektor dipergunakan untuk menghasilkan signal elektrik. Dimana signal elektrik ini sebanding dengan cahaya yang diserap. Signal elektrik ini kemudian dialirkan ke alat pengukur.

e. Rekorder/Pencatat

Rekorder dipergunakan untuk mencatat data hasil pengukuran dari detektor yang dinyatakan dengan angka.

Susunan alat Spektrofotometer UV-Vis dapat dilihat pada diperlihatkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Bagan Susunan Alat Spektrofotometer UV-Vis

Keterangan :

- A : Sumber cahaya
- B : Monokromator
- C : Sel absorpsi (tempat larutan)
- C1 : Sampel
- C2 : Pelarut
- D : Detektor
- E : Rekorder/pencatat

Seperti terlihat pada bagan susunan alat Spektrofotometer UV-Vis, suatu sumber cahaya (A) dipancarkan melalui monokromator (B). Monokromator menguraikan sinar yang masuk dari sumber cahaya tersebut menjadi pita-pita panjang gelombang yang diinginkan untuk pengukuran suatu zat tertentu yang menunjukkan bahwa setiap gugus kromofor mempunyai panjang gelombang maksimum yang berbeda. Dari monokromator cahaya diteruskan dan diserap oleh suatu larutan yang akan diperiksa di dalam kuvet (C). Kemudian jumlah cahaya yang diserap oleh larutan akan menghasilkan signal elektrik pada detektor (D), dimana signal elektrik ini sebanding dengan cahaya yang diserap oleh larutan tersebut. Besarnya signal elektrik yang dialirkan ke rekorder/pencatat (E) dapat dilihat sebagai angka.

Metode Spektrofotometri UV-Vis berdasarkan pada hukum Lambert-Beer yang dinyatakan dengan rumus sebagai berikut.

$$A = a \cdot b \cdot c \quad \text{atau} \quad A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Keterangan:

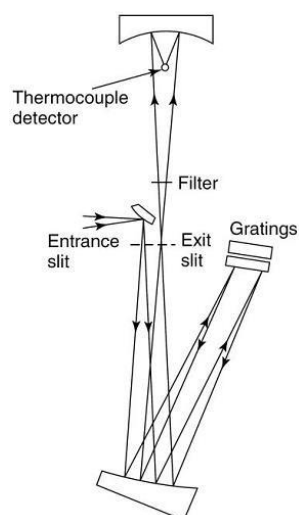
- A : Absorbansi
- b : Tebal larutan (tebal kuvet diperhitungkan juga umumnya 1 cm)
- c : Konsentrasi larutan yang diukur
- a : Absorptivitas (jika konsentrasi larutan diukur dalam ppm)
- ε : Absorptivitas molar (jika konsentrasi larutan diukur dalam molar)

Kelebihan Spektrofotometer UV-Vis dalam analisis kuantitatif adalah dapat mengetahui ada atau tidak adanya gugus fungsional tertentu dalam senyawa organik dan dapat menentukan jumlah kecil senyawa berkadar rendah yang dapat mengabsorpsi media non absorben. Sedangkan kekurangan Spektrofotometer UV-Vis dalam analisis kualitatif adalah kurang teliti, hal tersebut disebabkan karena pita-pita absorpsi yang diperoleh melebar dengan demikian kurang khusus atau terbatas pemakaiannya (Triyati, 1985).

2.7 Spektrofotometri Infra merah

2.7.1 Instrumentasi Spektrofotometer Infra merah

Susunan komponen-konponen instrumentasi spektrofotometer IR hampir sama dengan spektrofotometer UV/Vis, perbedaannya adalah sampel berhadapan langsung dengan sumber radiasi. Komponen spektrofotometer inframerah terdiri atas lima bagian pokok yaitu: (1) sumber radiasi, (2) wadah sampel, (3) monokhromator, (4) detektor dan (5) rekorder. Terdapat dua macam spektrofotometer infra merah yaitu berkas tunggal (*single-beam*) dan berkas ganda (*double-beam*). Pada Gambar 14 terlihat diagram dari spektrofotometer infra merah berkas ganda(*double-beam*).



Gambar 2.4 Diagram Spektrofotometer Inframerah Berkas Ganda

Radiasi infra merah dihasilkan dari pemanasan suatu sumber radiasi dengan listrik sampai pijar (mencapai suhu antara 1500 - 2000 K), pada umumnya adalah berupa zat padat inert yaitu berupa Nernst Glower, Globar dan Kawat Nikrom. Akibat pemanasan ini akan dihasilkan sinar kontinyu yang menyerupai sinar yang dipancarkan oleh benda hitam (*black body*).

Nernst Glower merupakan campuran oksida dari zirkon (Zr) dan yitrium (Y) yaitu ZrO_2 dan Y_2O_3 , atau campuran oksida thorium (Th) dan serium (Ce). Nernst Glower ini berupa silinder dengan diameter 1 sampai 2 mm dan panjang 20 mm. Pada ujung silinder dilapisi platina untuk melewati arus listrik. Nernst Glower mempunyai radiasi maksimum pada panjang gelombang 1,4 μm atau bilangan gelombang 7100 cm^{-1} . Globar merupakan sebatang silikon karbida (SiC) biasanya dengan diameter 5 mm dan panjang 50 mm. Radiasi maksimum Globar terjadi pada panjang gelombang 1,8-2,0 μm atau bilangan gelombang 7100 cm^{-1} . Kawat Nikrom merupakan campuran nikel (Ni) dan Krom (Cr). Kawat ini berbentuk spiral dan mempunyai intensitas radiasi lebih rendah dari Nernst Glower dan Globar tetapi umur pakainya lebih panjang.

Spektrofotometer IR dapat digunakan untuk memeriksa sampel/cuplikan yang berupa cairan, padatan maupun gas. Wadah sampel atau sel tergantung dari jenis sampel. Untuk sampel berbentuk gas digunakan sel gas dengan lebar sel atau panjang berkas radiasi 40 mm. Hal ini dimungkinkan untuk menaikkan sensitivitas karena adanya cermin yang dapat memantulkan berkas radiasi berulang kali melalui sampel.

Wadah sampel berbentuk cairan umumnya mempunyai panjang berkas radiasi kurang dari 1 mm biasanya dibuat lapisan tipis (film) di antara dua keping senyawa yang transparan terhadap radiasi infra merah. Sampel cairan yang tidak mengandung air dapat disiapkan dalam sel yang terbuat dari natrium klorida (NaCl), kalsium fluorida (CaF_2), dan kalsium iodida (CaI). Dapat pula dibuat larutan (pelarut bukan air) yang kemudian dimasukkan ke dalam sel larutan. Sampel cairan yang mengandung air hendaklah ditempatkan dalam tablet sel AgCl, dimana sel ini harus dijaga dari radiasi matahari.

Wadah sampel untuk padatan mempunyai panjang berkas radiasi kurang dari 1 mm (seperti wadah sampel untuk cairan). Sampel berbentuk padatan ini dapat dibuat pelet, pasta, atau lapis tipis. Pelet KBr dibuat dengan menggerus sampel dan Kristal KBr (0.1- 2.0 %) berdasar berat kemudian ditekan (± 8 ton) sampai diperoleh pelet atau tablet tipis. Pasta (mull) dibuat dengan mencampur sampel dengan setetes bahan pasta sampai merata kemudian dilapiskan diantara dua keping NaCl yang transparan terhadap radiasi infra merah. Bahan pasta yang biasa digunakan adalah parafin cair. Lapis tipis sampel dibuat dengan meneteskan larutan sampel dalam pelarut yang mudah menguap pada permukaan kepingan NaCl dan dibiarkan sampai menguap. Wadah sampel untuk larutan disebut sel

larutan. Sampel dilarutkan ke dalam pelarut organik dengan konsentrasi 1-5%. Pelarut organik yang biasa dipakai adalah karbon tetraklorida (CCl_4), karbon disulfida (CS_2), dan kloroform (CHCl_3).

Pada pemilihan panjang gelombang infra merah dapat digunakan filter, prisma atau grating. Seperti terlihat pada Gambar 15 berkas radiasi terbagi dua, sebagian melewati sampel dan sebagian melewati blanko (*reference*). Setelah dua berkas tersebut bergabung kembali kemudian dilewatkan ke dalam monokromator. Untuk tujuan analisis kuantitatif biasa digunakan filter sebagai contoh filter dengan panjang gelombang $9,0\ \mu\text{m}$ untuk penentuan asetaldehida, filter dengan panjang gelombang $13,4\ \mu\text{m}$ untuk o-diklorobenzena, dan filter dengan panjang gelombang $4,5\ \mu\text{m}$ untuk dinitrogen oksida. Ada juga filter yang mempunyai kisaran $2,5$ sampai $4,5\ \mu\text{m}$, $4,5$ sampai $8\ \mu\text{m}$, dan 8 sampai $14,5\ \mu\text{m}$.

Prisma yang terbuat dari kuarsa digunakan untuk daerah infra merah dekat ($0,8$ sampai $3\ \mu\text{m}$). Prisma yang paling umum digunakan adalah terbuat dari Kristal natrium klorida (NaCl) dengan daerah frekuensi 2000 sampai $670\ \text{cm}^{-1}$ (5 sampai $15\ \mu\text{m}$). Contoh prisma lainnya adalah kristal kalium bromida (KBr) dan cesium bromida CsBr yang sesuai untuk daerah spektrum infra merah jauh 15 sampai $40\ \text{m}$. Kristal lithium fluorida (LiF) juga bisa digunakan untuk daerah spektrum infra merah dekat 1 sampai $5\ \mu\text{m}$ (10000 sampai $2000\ \text{cm}^{-1}$). Keburukan dari prisma yang terbuat dari kristal di atas (kecuali kuarsa) adalah mudah tergores dan mudah larut dalam air. Umumnya grating memberikan hasil yang lebih baik daripada prisma. Biasanya grating dibuat dari gelas atau plastik yang dilapisi dengan aluminium.

Setelah radiasi infra merah melewati monokhromator kemudian berkas radiasi ini dipantulkan oleh cermin-cermin dan akhirnya ditangkap oleh detektor. Detektor pada spektrofotometer infra merah merupakan alat yang bisa mengukur atau mendeteksi energi radiasi akibat pengaruh panas. Berbeda dengan detektor lainnya (*phototube*) pengukuran radiasi infra merah lebih sulit karena intensitas radiasi rendah dan energi foton infra merah juga rendah. Akibatnya signal dari detektor infra merah kecil sehingga dalam pengukurannya harus diperbesar.

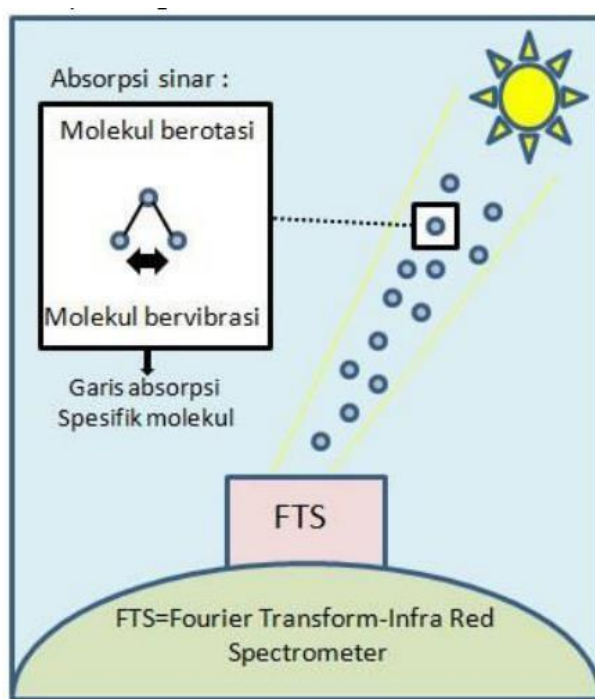
Terdapat dua macam detektor yaitu *thermocouple* dan *bolometer*. Detektor yang paling banyak digunakan dalam spektrofotometer infra merah adalah *thermocouple*. *Thermocouple* merupakan alat yang mempunyai impedans rendah dan sering kali dihubungkan dengan preamplifier dengan impedans tinggi. Detektor *thermocouple* terdiri dua kawat halus terbuat dari logam seperti platina (Pt) dan perak (Ag) atau antimoni (Sb) dan bismuth (Bi). Energi radiasi inframerah akan menyebabkan terjadinya pemanasan pada salah satu kawat dan panasnya ini sebanding dengan perbedaan gaya gerak listrik (emf) yang dihasilkan dari kedua kawat.

Bolometer merupakan semacam termometer resistans terbuat dari kawat platina atau nikel. Dalam hal ini akibat pemanasan akan terjadi perubahan tahanan pada bolometer sehingga signal menjadi tidak seimbang. Signal yang tidak seimbang ini kemudian diperkuat sehingga dapat dicatat atau direkam. Saat ini bolometer jarang digunakan dalam spektrofotometer infra merah.

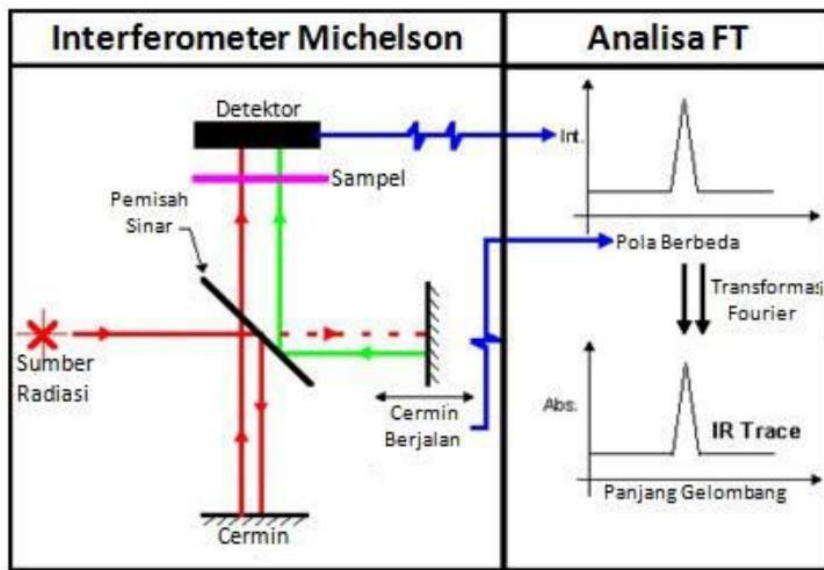
Salah satu hasil kemajuan instrumentasi IR adalah pemrosesan data seperti Fourier Transform Infra Red (FTIR). Teknik ini memberikan informasi dalam hal kimia, seperti struktur dan konformasional pada polimer dan campuran, perubahan

induksi tekanan dan reaksi kimia. Dengan dikembangkannya teknik baru ini, maka metoda spektroskopi inframerah bangkit kembali aplikasinya makin luas, apalagi digabung dengan alat lain seperti GC sehinggamenjadi GC-FTIR.

Analisis FTIR mirip seperti jika kita mengukur intensitas cahaya matahari atau bulan sebagai fungsi bilangan gelombang. Bilangan gelombang merupakan kebalikan dari panjang gelombang atau warna. Molekul- molekul menyerap cahaya matahari. Perbedaan antara spektrum cahaya matahari yang terlihat dari bumi dengan spektrum sebelum mengenai atmosfer bumi akan menunjukkan kelimpahan gas tertentu dalam atmosfer.



Gambar 2.5 Diagram Spektrofotometer Inframerah Berkas Ganda



Gambar 2.6 Diagram Spektrofotometer Inframerah Berkas Ganda

Dibandingkan sistem dispersi pada spektrofotometer IR biasa yang menggunakan grating atau prisma, maka FTIR yang menggunakan “Michelson Interferometer” mengukur lebih cepat dan lebih sensitif. Cermin Gerak digerakkan pada kecepatan tetap oleh motor yang diatur oleh komputer. Kecepatan gerak cermin dimonitor oleh sistem laser He-Ne (pada 632,8 nm). Komputer akan merubah signal dari interferometer (interferogram) ke dalam spektrum sinar tunggal melalui transformasi Fourier.

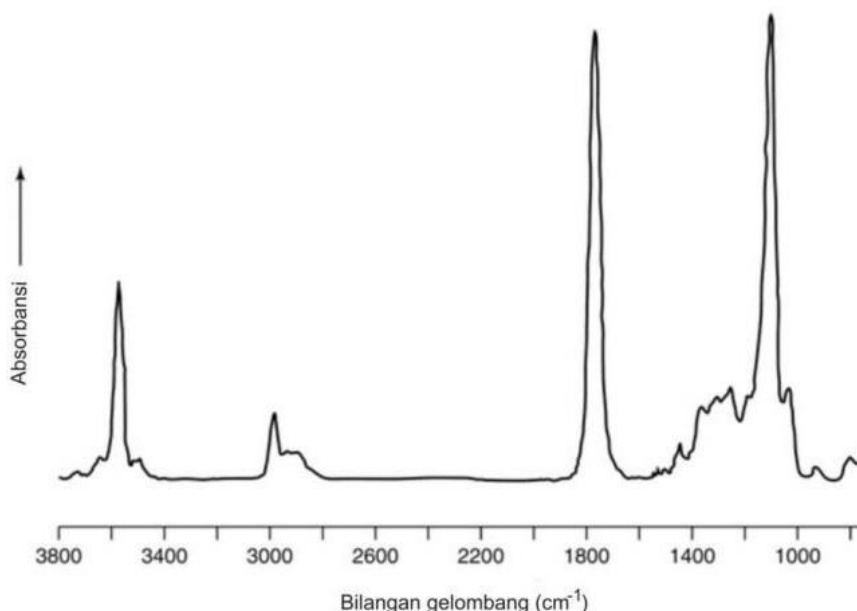
Kelebihan FTIR dibandingkan teknik dispersi adalah kemampuan untuk menghasilkan spektra dengan ratio antara signal (S) dengan nois (N) atau S/N yang lebih tinggi dalam waktu yang relatif lebih singkat. Interferometer juga 1000 kali lebih sensitif daripada sistem dispersi lainnya, karena tidak perlu ada celah (*slit*) dan semua panjang gelombang radiasi IR dari sumber dideteksi serentak.

Berikut adalah keuntungan interferometer dibandingkan grating atau alat pendispersi lainnya. Pertama, keuntungan multipleks atau keuntungan Fellget. Semua frekuensi spektra diukur serentak oleh detector, sehingga FTIR dapat

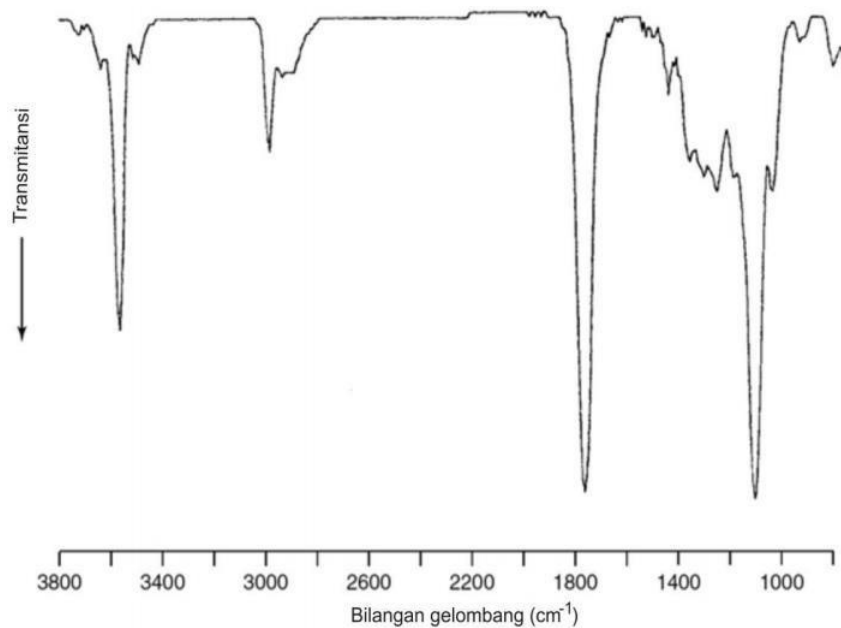
mengukur Inframerah jauh lebih cepat daripada IR konvensional. Kedua, "throughput" atau keuntungan Jacquinot. Berkas radiasi dari sumber tidak dibatasi sempitnya celah, sehingga kepekaan FTIR jauh di atas IR dispersi. Ketiga, ketelitian panjang gelombang atau keuntungan Connes, pada interferometer resolusi tinggi, kecepatan (akurasi) panjang gelombang lebih tinggi.

2.7.2 Interpretasi Spektrum

Signal yang dihasilkan dari detektor kemudian direkam sebagai spektrum infra merah yang berbentuk puncak-puncak absorpsi. Spektrum infra merah ini menunjukkan hubungan antara absorpsi dan frekuensi atau bilangan gelombang atau panjang gelombang. Sebagai absis adalah frekuensi (Hertz, detik⁻¹) atau panjang gelombang (μm) atau bilangan gelombang (cm^{-1}) dan sebagai ordinat adalah transmitans (%) atau absorbans. Contoh spektrum absorpsi infra merah dapat dilihat pada gambar 17 dan 18.



Gambar 2.7 Spektrum Absorbans Inframerah Asam Laktat



Gambar 2.8 Spektrum Transmittansi Inframerah Asam Laktat

Pada Gambar 2.7 dan 2.8 memperlihatkan contoh spektrum infra merah dari asam laktat. Spektrum infra merah merupakan spektrum yang menunjukkan banyak puncak absorpsi pada frekuensi yang karakteristik. Spektroskopi infra merah disebut juga spektroskopi vibrasi. Untuk setiap ikatan kimia yang berbeda seperti C-C, C=C, C=O, C=O, O=H dan sebagainya mempunyai frekuensi vibrasi yang berbeda sehingga kemungkinan dua senyawa berbeda yang mempunyai spektrum absorpsi yang sama adalah kecil sekali.

Untuk mengidentifikasi senyawa yang belum diketahui perlu dibandingkan dengan spektrum standar yang dibuat pada kondisi sama. Daerah absorpsi pada kisaran frekuensi 1500 sampai 700 cm^{-1} atau panjang gelombang 6,7-14 μm disebut daerah sidik jari (jati diri). Senyawaan yang mempunyai spektrum infra merah sama adalah identik.

2.7.3 Aplikasi Spektroskopi Infra merah

1. Kegunaan Spektrofotometer IR

Spektroskopi inframerah merupakan salah satu teknik analisis yang sangat penting untuk para ilmuwan saat ini. Salah satu keuntungan terbesar dari spektrofotometer IR adalah bahwa hampir semua jenis sampel dan wujud zat dapat dipelajari. Sampel cairan, larutan, pasta, bubuk, lapisan tipis, serat, gas dan padatan dapat dianalisis dengan pemilihan teknik sampling yang tepat. Sebagai konsekuensi dari perkembangan instrumentasi, berbagai teknik baru telah dikembangkan dalam rangka meningkatkan sensitivitas analisis.

Metode spektrometri IR banyak digunakan pada laboratorium analisis industri dan laboratorium riset karena dapat memberikan informasi yang berguna untuk analisis kualitatif dan kuantitatif, serta berguna untuk penentuan rumus struktur suatu senyawa.

a. Interpretasi spektra IR

Salah satu aplikasi yang paling umum dari spektroskopi inframerah adalah untuk identifikasi struktur molekul organik. Spektra yang akan diinterpretasikan harus memenuhi persyaratan berikut:

- 1) Resapan satu sama lainnya harus terpisah dan mempunyai intensitas yang memadai
- 2) Spektra harus berasal dari zat murni
- 3) Spektrofotometer harus dikalibrasi

Untuk kalibrasi instrumen spektrofotometer IR dapat dilakukan dengan spektrum polistiren yang menunjukkan puncak-puncak yang tajam pada berbagai frekuensi. Intensitas pita serapan biasanya

pada pita-pita IR digolongkan dalam intensitas yang kuat, sedang, lemah dan berubah-ubah

- 4) Teknik preparasi sampel harus sesuai,
- 5) Letak pita serapan, bentuk, dan tingkat intensitas sering membantu karena spesifik untuk gugus tertentu.

b. Analisis kualitatif

Untuk keperluan analisis kualitatif difokuskan pada identifikasi gugus fungsi. Spektrum inframerah senyawa organik (dan juga senyawa-senyawa anorganik) merupakan sifat fisik yang khas bagi senyawa-senyawa tersebut. Kecuali senyawa-senyawa isomer optik, tidak ada dua senyawa yang mempunyai spektra serapan inframerah yang identik. Hal ini merupakan alasan mengapa spektrum IR dapat digunakan untuk penentuan struktur.

c. Analisis kuantitatif

Walaupun dapat digunakan untuk keperluan analisis kuantitatif, tetapi penggunaannya sangat jarang dilakukan. Hal ini disebabkan spektrum inframerah yang dihasilkan untuk satu sampel sangat rumit, mengandung banyak sekali puncak-puncak serapan.

2. Beberapa aplikasi metode spektroskopi inframerah pada karakterisasi material.

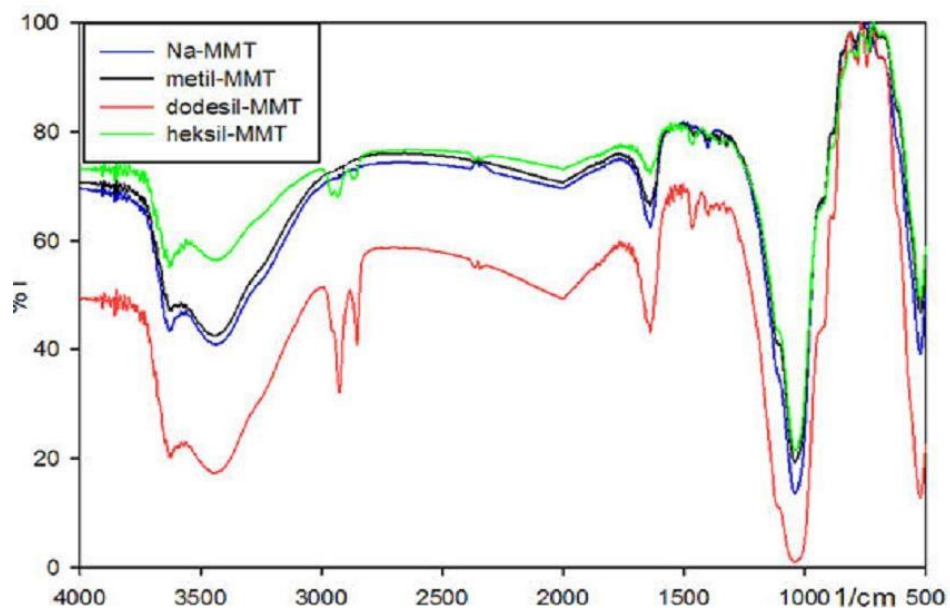
Berikut adalah beberapa aplikasi metode spektroskopi inframerah pada karakterisasi material.

a. Analisa Material Alami Bentonit dan Modifikasinya

Metode spektroskopi FTIR dapat digunakan untuk analisis bentonit dan keberhasilan modifikasinya, seperti menggunakan garam benzotriazolium

(Nurfatun, 2010). Gambar 14 memperlihatkan ketidakberhasilan modifikasi menggunakan garam iodida 1,3-dimetil benzotriazolium dan keberhasilan modifikasi menggunakan 1,3-heksilmetil benzotriazolium dan 1,3-dodesilmetil benzotriazolium.

Pembandingan spektrum Na-MMT dan Metil-MMT menunjukkan adanya pita-pita serapan yang sama antara lain pita pada bilangan gelombang $424,3\text{ cm}^{-1}$, $466,7\text{ cm}^{-1}$, $520,7\text{ cm}^{-1}$, $883,3\text{ cm}^{-1}$ dan pada bilangan gelombang $1639,4\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan pita serapan yang khas dari vibrasi molekul dalam struktur natrium bentonit.



Gambar 2.9 Perbandingan Spektra FTIR dari Natrium Bentonit dengan Hasil Modifikasinya

Pada bilangan gelombang $779,2\text{ cm}^{-1}$ dan $734,8\text{ cm}^{-1}$ terlihat pita serapan baru yang menunjukkan adanya gugus CH_2 dan juga pita serapan baru pada bilangan gelombang 1460 cm^{-1} yang menunjukkan adanya bending C-H dari CH_3 - atau CH_2 - yang diperkirakan berasal dari rantai alkil pada garam 1,3-heksilmetil benzotriazolium. Selain itu pada spektra Heksil- MMT

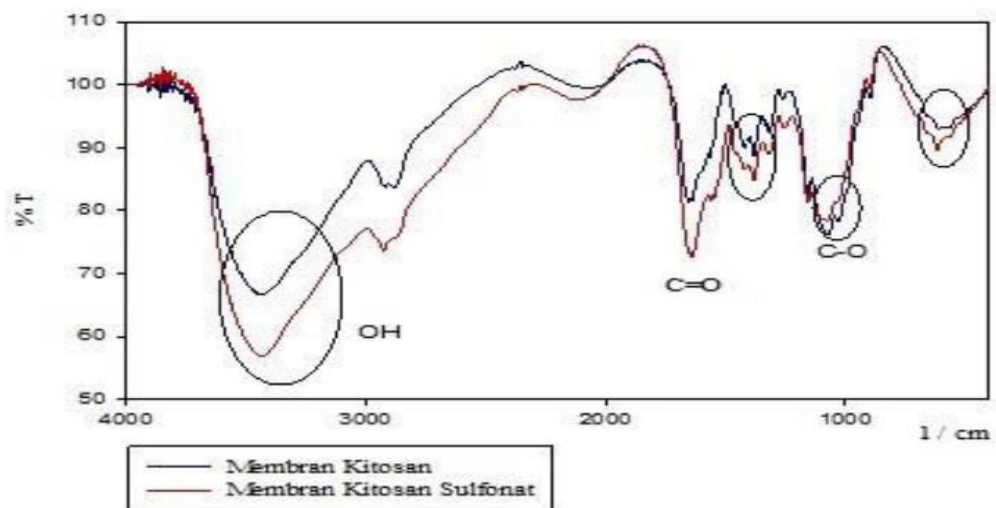
muncul pita serapan pada bilangan gelombang 2850-2950 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-H alkil, sehingga dari analisis spektra FTIR Heksil-MMT yang dibandingkan dengan natrium bentonit dapat dikatakan telah terbentuk bentonit terinterkalasi garam benzotriazolium.

Pada spektrum Dodesil-MMT terlihat pita serapan pada bilangan gelombang 744,5 cm^{-1} dan 779,2 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus CH_2 yang kemungkinan berasal dari substituen dodesil. Pita serapan baru juga terlihat pada bilangan gelombang 1323,1 cm^{-1} , 1353,9 cm^{-1} dan 1398,3 cm^{-1} yang menandakan adanya gugus C-H dari cincin aromatik. Pada bilangan gelombang 1467,7 merupakan pita serapan untuk vibrasi tekuk CH_2 yang kemungkinan berasal dari substituen dodesil. Selain itu pita serapan yang tajam juga terlihat pada bilangan gelombang 2925,8 cm^{-1} dan 2854,5 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus C-H.

Dari hasil analisis ini dapat dikatakan bahwa garam Ddm-Bzt dapat terinterkalasi ke dalam struktur antar lapis bentonit.

b. Analisa Polimer pada Proses Sulfonasi Kitosan

Metode FTIR juga dapat digunakan untuk menunjukkan keberhasilan proses sulfonasi pada membrane kitosan (Sumirat, T., 2010) dan. Penambahan gugus sulfonat pada membran kitosan akan mengubah pola spektrum inframerah dan akan memunculkan puncak-puncak serapan pada bilangan gelombang yang mengidentifikasikan gugus sulfat dalam kitosan. Hasil karakterisasi FTIR kitosan dan Kitosan sulfonat dapat dilihat pada Gambar 2.10.



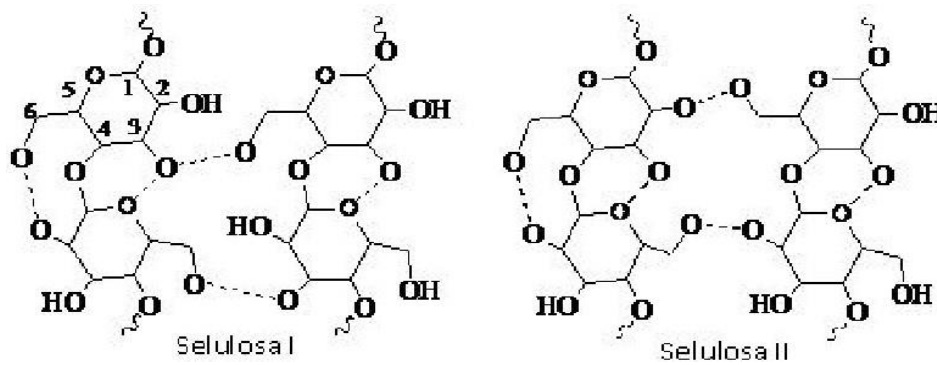
Gambar 2.10 Perbandingan Spektra FTIR Kitosan dan Kitosan Sulfonat

Gambar 2.10 memperlihatkan bahwa spektrum IR kitosan dan kitosan sulfonat memiliki spektrum yang hampir sama, yaitu memiliki spektrum khas pada hidroksi (OH), amina (NH), karbonil (C=O), dan spektrum khas C-O. Namun terdapat perbedaan pada titik-titik tertentu seperti pada rentang $3419\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ terjadi pelebaran pada rentang serapan OH yang menunjukkan terjadinya ikatan sulfonat pada atom O kitosan dari ikatan OH menjadi O-sulfonat pada bilangan gelombang $1380,9\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ulur asimetris ikatan S=O dan $1037,6\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ikatan C-O-S. Kedua puncak khas tersebut menyatakan bahwa kitosan telah tersulfonasi. Perbedaan lainnya yaitu munculnya *peak* tajam pada bilangan gelombang $617,2\text{ cm}^{-1}$ serta terlihat perbedaan intensitas serapan secara kualitatif antara kitosan dan kitosan sulfonat menunjukkan seberapa besar tingkat sulfonasi kitosan yaitu jumlah vibrasi ikatan S=O dan C-O-S.

c. Analisis Struktur Selulosa

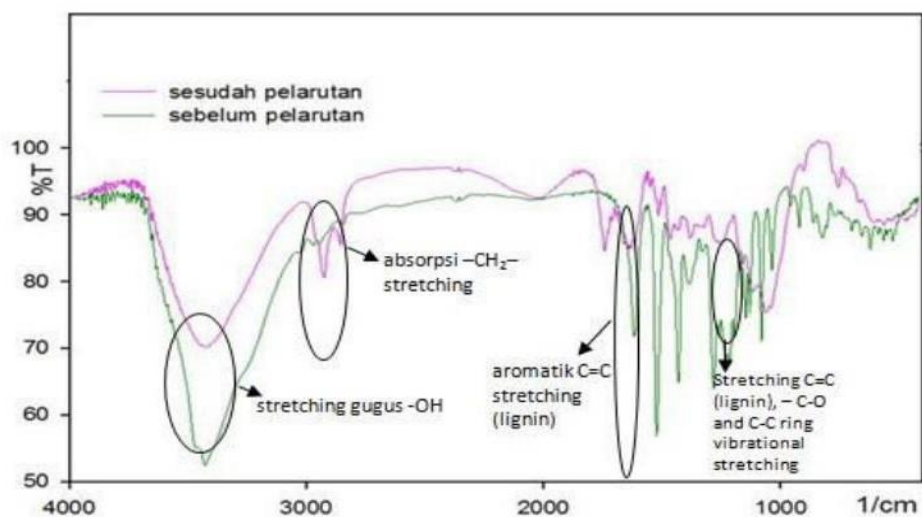
Struktur selulosa dapat dibedakan berdasarkan pola ikatan hidrogennya, seperti ditunjukkan pada Gambar 21. Perubahan struktur selulosa dapat

diakibatkan oleh proses pelarutan dan rekonstitusi selulosa, seperti yang terjadi pada proses pelarutan selulosa dari tandang kosong kelapa sawit menggunakan garam organik 1,3-oktilmetil-1,2,3- benzotriazolium asetat (Puspitasari, 2010).



Gambar 2.11 Pola Ikatan Hidrogen Selulosa I dan Selulosa II Perbandingan spektra FTIR

Perbandingan spektra FTIR sebelum dan setelah pelarutan tandan kosong kelapa sawit (TKKS) ditunjukkan pada Gambar 2.12



Gambar 2.12 Perbandingan spektra FTIR tandan kosong kelapa sawit sebelum dan setelah pelarutan menggunakan garam organik 1,3-oktilmetil-1,2,3-benzotriazolium asetat

Pada kedua spektra tersebut terdapat beberapa persamaan puncak serapan yaitu puncak- puncak serapan yang muncul pada bilangan gelombang sekitar

898 cm^{-1} , 1051 cm^{-1} , 1161 cm^{-1} , 1247 cm^{-1} , 1429 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , dan 3400 cm^{-1} .

Pada spektra FTIR TKKS awal, terdapat puncak lancip pada bilangan gelombang 3411 cm^{-1} yang menunjukkan adanya –OH bebas. Gugus hidroksil ini merupakan penyusun struktur lignoselulosa. Sinyal dengan intensitas yang rendah pada bilangan gelombang sekitar 1637 cm^{-1} dan 1735 cm^{-1} menunjukkan sinyal asam karboksilat yang paling mungkin timbul dari hemiselulosa. Pada daerah dengan bilangan gelombang 1051,1 cm^{-1} terdapat puncak tajam. Puncak ini khas untuk selulosa. Puncak yang tidak terlalu jelas di dekat bilangan gelombang 1100 cm^{-1} menunjukkan stretching antisimetrik dari gugus C-O-C yang ada pada selulosa dan hemiselulosa. Pada bilangan gelombang sekitar 1377,1 cm^{-1} terdapat puncak dengan intensitas rendah yang merupakan wagging –CH₂ di dalam selulosa.

Pada spektra FTIR TKKS setelah pelarutan terdapat perubahan seperti penurunan intensitas stretching –OH pada bilangan gelombang sekitar 3400 cm^{-1} , penurunan intensitas stretching C=C aromatik pada bilangan gelombang sekitar 1510 cm^{-1} , penurunan intensitas vibrasi C-O aromatik pada bilangan gelombang 1051 cm^{-1} . Puncak-puncak tersebut khas untuk struktur lignin. Selain itu, pada TKKS awal yang mengandung banyak ikatan hidrogen intermolekular selulosa, gugus CH₂ teridentifikasi dalam satu puncak serapan pada bilangan gelombang 2925 cm^{-1} . Pada proses pelarutan, ikatan hidrogen selulosa diputuskan sehingga gugus CH₂ akan teridentifikasi dalam bentuk getaran ulur CH asimetris dan getaran ulur CH simetris dalam dua puncak yang berbeda (Peters, 2004). Penurunan intensitas ini disebabkan

karena lignin larut di dalam cairan ionik sehingga intensitas puncak-puncak dari struktur lignin menjadi berkurang.

Jika dilihat dari jenis ikatan hidrogen intermolekulernya, selulosa memiliki dua jenis struktur. Jenis struktur selulosa dapat ditentukan melalui pengamatan menggunakan FTIR. Spektra FTIR selulosa I menunjukkan dua puncak pada bilangan gelombang sekitar 1455 dan 1476 cm^{-1} yang merupakan serapan ikatan CH_2 -deformasi, sedangkan selulosa II menunjukkan satu puncak serapan ikatan CH_2 -deformasi yaitu pada bilangan gelombang 1461 cm^{-1} dan satu puncak serapan untuk ikatan CH_2 -torsi pada bilangan gelombang 1262 cm^{-1} (Peters, 2004).

Spektra FTIR yang dihasilkan untuk selulosa TKKS awal yang digunakan dalam penelitian ini menunjukkan dua puncak serapan di sekitar 1400 cm^{-1} yaitu pada bilangan gelombang 1429,2 cm^{-1} dan 1460 cm^{-1} yang merupakan puncak serapan CH_2 -deformasi. Dari data-data tersebut dapat disimpulkan bahwa selulosa yang terdapat dalam TKKS awal termasuk ke dalam jenis selulosa I. Sedangkan pada TKKS setelah pelarutan teridentifikasi adanya puncak serapan selulosa pada bilangan gelombang 1460,0 cm^{-1} yang merupakan puncak serapan CH_2 -deformasi dan satu puncak lainnya pada bilangan gelombang 1272 cm^{-1} yang diperkirakan merupakan serapan untuk ikatan CH_2 -torsi. Dari data-data tersebut dapat disimpulkan bahwa selulosa yang ada pada TKKS setelah pelarutan termasuk ke dalam jenis selulosa II dan terjadi penurunan intensitas lignin.