



SKRIPSI – TK 141581

**EKSTRAKSI ZAT WARNA ALAMI DARI KAYU
SECANG (*Caesalpinia sappan Linn*) DENGAN
METODE *ULTRASOUND ASSISTED EXTRACTION*
UNTUK APLIKASI PRODUK PANGAN**

Oleh :

Dhiya Dini Azmi
NRP 2314 106 003

Eric Nurandriea F.R
NRP 2314 106 042

Dosen Pembimbing I :
Dr. Lailatul Qadaryah, S.T, M.T
NIP. 1976 09 18 2003 12 2002

Dosen Pembimbing II :
Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA
NIP. 1961 08 02 1986 01 1001

DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2017



SKRIPSI – TK 141581

**EKSTRAKSI ZAT WARNA ALAMI DARI KAYU
SECANG (*Caesalpinia sappan Linn*) DENGAN
METODE *ULTRASOUND ASSISTED EXTRACTION*
UNTUK APLIKASI PRODUK PANGAN**

Oleh :

Dhiya Dini Azmi
NRP 2314 106 003

Eric Nurandriea F.R.
NRP 2314 106 042

Dosen Pembimbing I :

Dr. Lailatul Qadaryah, S.T, M.T
NIP. 1976 09 18 2003 12 2002

Dosen Pembimbing II :

Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA
NIP. 1961 08 02 1986 01 1001

DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2017



FINAL PROJECT– TK141581

**NATURAL DYE EXTRACTION OF SAPPAN WOOD
(*Caesalpinia sappan Linn*) USING ULTRASOUND
ASSISTED EXTRACTION METHOD FOR
APPLICATION OF FOOD PRODUCTS**

Oleh :

Dhiya Dini Azmi
NRP 2314 106 003

Eric Nurandriea F.R.
NRP 2314 106 042

Dosen Pembimbing I :

Dr. Lailatul Qadariah, S.T, M.T
NIP. 1976 09 18 2003 12 2002

Dosen Pembimbing II :

Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA
NIP. 1961 08 02 1986 01 1001

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA 2017**

LEMBAR PENGESAHAN

“EKSTRAKSI ZAT WARNA ALAMI DARI KAYU SECANG (*Caesalpinia sappan* Linn) DENGAN METODE ULTRASOUND ASSISTED EXTRACTION UNTUK APLIKASI PRODUK PANGAN”

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen Teknik
Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

Dhiya Dini Azmi

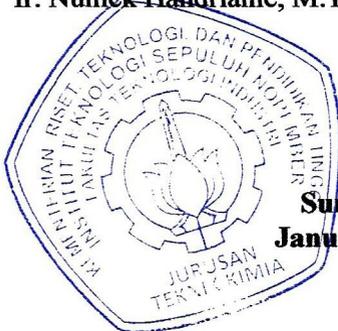
NRP. 2314 106 003

Eric Nurandriea F.R.

NRP. 2314 106 042

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Dr. Lailatul Qadaryah, S.T, M.T (Pembimbing I)
2. Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA (Pembimbing II)
3. Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA (Penguji I)
4. Ir. Ignantius Gunardi, M.T. (Penguji II)
5. Ir. Nuniek Handrianie, M.T. (Penguji III)



**Surabaya
Januari, 2017**

**EKSTRAKSI ZAT WARNA ALAMI DARI KAYU
SECANG (*Caesalpinia sappan* Linn) DENGAN
METODE *ULTRASOUND ASSISTED EXTRACTION*
UNTUK APLIKASI PRODUK PANGAN**

Nama/NRP : 1. Dhiya Dini Azmi 2314106003
2. Eric Nurandriea FR 2314106042
Jurusan : Teknik Kimia ITS
Dosen Pembimbing 1. Dr. Lailatul Qadariyah, S.T., M.T.
2. Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA

ABSTRAK

Di Indonesia, terdapat kecenderungan penyalahgunaan pemakaian zat pewarna untuk berbagai bahan pangan, misalnya zat warna untuk tekstil dan kulit dipakai untuk mewarnai bahan makanan. Hal ini sangat berbahaya bagi kesehatan karena adanya residu logam berat pada pewarna tersebut. Salah satu alternatif untuk mengatasi masalah tersebut adalah manfaat zat warna alami yang terkandung dalam kayu secang (*Caesalpinia Sappan Linn*). Kayu secang tidak hanya digunakan sebagai zat warna alami untuk waktu yang lama, tetapi juga pengobatan tradisional Cina untuk mengaktifkan sirkulasi darah dan menghilangkan stasis. Brazilin adalah sumber warna merah yang ada pada kayu secang.

Proses ekstraksi konvensional yang umum digunakan dari penelitian terdahulu untuk ekstraksi kayu secang adalah ekstraksi dengan menggunakan metode konvensional misalnya soxhletasi, refluks dan maserasi yang memerlukan waktu proses yang cukup lama dan pelarut dalam jumlah banyak. Oleh karena itu, perlu mempertimbangkan inovasi teknologi ekstraksi yang ramah lingkungan dengan penggunaan waktu dan pelarut yang minimum. Salah satu metode ekstraksi yang akan dikembangkan adalah dengan menggunakan *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE), sehingga dapat meningkatkan efisiensi dan efektifitas

ekstraksi pada bahan aktif khususnya ekstrak zat warna pada kayu secang.

Dalam penelitian akan mempelajari parameter-parameter yang mempengaruhi yield ekstrak zat warna dari kayu secang. Parameter yang mempengaruhi antara lain adalah rasio bahan terhadap pelarut, konsentrasi pelarut, temperatur ekstraksi, frekuensi gelombang ultrasonik dan waktu ekstraksi. Selanjutnya menghitung yield optimum dari ekstrak yang dihasilkan, analisa kualitatif kandungan pigmen dalam ekstrak dilakukan dengan uji fitokimia dan GC-MS.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan didapatkan kondisi operasi optimum untuk ekstraksi kayu secang dengan metode UAE adalah menggunakan pelarut etanol 60% pada suhu 60°C selama 20 menit dengan frekuensi 40 kHz. Nilai % recovery yang didapatkan pada kondisi operasi optimum adalah sebesar 80.3404%. Ekstrak kayu secang menghasilkan warna kuning hingga orange kemerahan pada pH asam (2-6), merah pada pH netral (7) dan bergeser kearah merah keunguan dengan semakin meningkatnya pH.

Kata Kunci: *pewarna alami, kayu secang, ultrasound-assisted extraction*

**NATURAL DYE EXTRACTION OF SAPPAN WOOD
(*Caesalpinia sappan* Linn) USING ULTRASOUND
ASSISTED EXTRACTION METHOD FOR
APPLICATION OF FOOD PRODUCTS**

Nama/NRP : 1. Dhiya Dini Azmi 2314106003
2. Eric Nurandriea FR 2314106042
Jurusan : Teknik Kimia ITS
Dosen Pembimbing 1. Dr. Lailatul Qadariyah, S.T., M.T.
2. Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA

ABSTRACT

In Indonesia, there is a tendency to misuse the dye for various foodstuffs, such as a dye for textiles and leather used for foodstuffs coloring. It is very dangerous for health because of their heavy metal residues in the dye. It is very dangerous for health because of their heavy metal residues in the dye.

*One of the alternatives to solve the problem is the benefits of natural pigments contained in sappan wood (*Caesalpinia Sappan* Linn). Sappan woods has not only been used as a natural dyestuff for a long time, but also a Traditional Chinese Medicine for activating blood circulation and removing stasis. Brazilin is the source of the red color that is in the sappan wood.*

Conventional extraction process commonly used from previous studies on the extraction of sappan wood is extracted using soxhletation, reflux and maceration that takes a fairly long process. Therefore, it is necessary to consider the technological innovation of environmentally friendly extraction with the use of the time and minimum solvent. One of extraction method that will be developed is to use Ultrasound Assisted Extraction (UAE), thus increasing the efficiency and effectiveness of the extraction of the active ingredients specifically extract the dye on the sappan wood.

In the research will study the parameters that affect the yield of extract dye from the sappan wood. The parameters that affect among others is the the ratio of the ingredients against solvent, the type of solvent, temperature of extraction, ultrasonic wave frequency and time extraction. Furthermore extracting produced will be analyzed yield optimum extracting, qualitative analysis of pigment content in extracting with fitokimia identification and GC-MS.

Based on research that has been done obtained optimum operating conditions for the extraction of the sappan woods by using the UAE is using ethanol 60% at 60°C for 20 minutes with a frequency of 40 kHz. Value %recovery obtained in optimum operating condition is equal to 80.3404%. Extracts sappan woods produces a yellow to reddish orange color at acid pH (2-6) red at neutral pH (7) and shifting toward purplish red with increasing pH.

Keywords: *natural dyes, sappan wood, ultrasound assisted extraction*

KATA PENGANTAR

Puji syukur kami kepada Allah SWT karena atas berkah, rahmat-Nya kami dapat menyelesaikan Laporan Penelitian yang berjudul, “*Ekstraksi Zat Warna Alami dari Kayu Secang (Caesalpinia sappan Linn) dengan Metode Ultrasound Assisted Extraction untuk Aplikasi Produk Pangan*”. Tugas ini merupakan salah satu prasyarat meraih gelar serjana di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya (FTI-ITS). Selama penyusunan Laporan Penelitian ini, kami banyak mendapat bimbingan, bantuan dan dorongan dari berbagai bayak pihak. Untuk itu kami ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Juwari, S.T, M.Eng, Ph.D, selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
2. Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA, selaku Kepala Laboratorium Teknologi Proses yang telah memberikan waktu, tenaga dan ilmu dalam penyelesaian proposal tesis ini.
3. Dr. Lailatul Qadariah, S.T.,M.T. dan Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA selaku Dosen Pembimbing saya atas bimbingan dan saran yang telah diberikan.
4. Bapak dan Ibu Dosen Pengajar serta serta seluruh karyawan jurusan Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.
5. Orang tua serta saudara-saudara kami atas doa, dukungan dan bimbingan, perhatian dan kasih sayang yang selalu tercurah selama ini.
6. Teman-teman di Laboratorium Teknologi Proses.

Kami menyadari bahwa penulisan laporan ini masih banyak kekurangan oleh karena itu kami sangat mengharapkan saran dan masukan yang konstruktif untuk kesempurnaan laporan ini.

Surabaya, 29 Desember 2016
Penyusun

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL

LEMBAR PENGESAHAN

ABSTRAK	v
ABSTRACT	vii
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	2
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Manfaat Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Zat Warna	4
2.1.1 Zat Warna Makanan.....	5
2.2 Tumbuhan Secang.....	10
2.2.1 Klasifikasi Pohon Secang.....	10
2.2.2 Deskripsi Umum Secang.....	10
2.3 Pigmen pada Zat Warna Alami	13
2.3.1 Tanin	13
2.3.2 Flavonoid	14
2.3.3 Kuinon.....	16
2.4 Ekstraksi	16
2.5 Gelombang Ultrasonik.....	17

2.6	Sistem <i>Ultrasonic Bath</i>	19
BAB III METODOLOGI PENELITIAN		21
3.1	Rancangan Penelitian.....	21
3.2	Bahan dan Alat	21
3.2.1	Bahan	21
3.2.2	Alat.....	22
3.3	Kondisi Operasi dan Variabel Penelitian.....	23
3.3.1	Kondisi Operasi.....	23
3.3.2	Variabel Penelitian.....	23
3.4	Prosedur Penelitian	24
3.4.1	Prosedur Penelitian Metode <i>Ultrasound Assisted Extraction</i> (UEA)	24
3.4.2	Uji Aplikasi Zat Warna terhadap pH.....	24
3.5	Diagram Alir Prosedur Penelitian.....	25
3.6	Besaran yang Diukur dan Analisa Terhadap Ekstrak Zat Warna.....	26
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		27
4.1	Kondisi Operasi Ekstraksi Zat Warna Alami dari Kayu Secang Menggunakan Metode UAE	27
4.2	Pengaruh Variasi Konsentrasi Pelarut Etanol terhadap % Yield Ekstrak.....	30
4.3	Pengaruh Variasi Rasio Bahan Baku terhadap % Yield Ekstrak.....	33
4.4	Pengaruh Variasi Waktu Ekstraksi terhadap % Yield Ekstrak.....	34
4.5	Pengaruh Variasi Temperatur Ekstraksi terhadap % Yield Ekstrak.....	37
4.6	Pengaruh Variasi Frekuensi Gelombang Ultrasonik terhadap % Yield Ekstrak	38

4.7	Perolehan % <i>Recovery</i> pada Ekstraksi Metode UAE dengan Metode <i>Soxhletasi</i>	39
4.8	Uji Kualitatif Ekstrak Zat Warna dari Kayu Secang	40
4.9	Uji Ketahanan Zat Warna Terhadap pH.....	42
4.10	Uji Kualitatif Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS).....	44
	BAB V PENUTUP	47
5.1	Kesimpulan.....	47
5.2	Saran.....	48
	DAFTAR PUSTAKA	xvi
	APPENDIKS	

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Pohon Secang (a) dan Serutan Kayu Secang (b)....	10
Gambar 2.2	Struktur Senyawa Brazilin (a) dan Senyawa Brazilein (b)	12
Gambar 2.3	Struktur dan Kelas Tanin	14
Gambar 2.4	Klasifikasi dan Struktur Kimia Flavonoid	15
Gambar 2.5	Struktur Flavonoid	15
Gambar 2.6	Struktur Kimia Senyawa Benzokuinon (a), Naftakuinon (b) dan Antrakuinon (c).....	16
Gambar 3.1	Skema Rangkaian Alat untuk Metode <i>Ultrasound Assisted Extraction</i> (UEA).....	22
Gambar 3.2	Diagram Alir Prosedur Penelitian Metode <i>Ultrasound Assisted Extraction</i>	25
Gambar 4.1	(a) Larutan Hasil Ekstraksi Kayu Secang; (b) Ekstrak Serbuk Kayu Secang	28
Gambar 4.2	Grafik Akumulasi % Yield Hasil Ekstraksi Kayu Secang Berdasarkan Kondisi Operasi dengan Pelarut Aquadec (a), Etanol 60% (b) dan 96% (c)	30
Gambar 4.3	Pengaruh Konsentrasi Etanol Terhadap Hasil Ekstraksi Zat Warna Alami Menggunakan Metode UAE	31
Gambar 4.4	Pengaruh Rasio Bahan Baku Terhadap Hasil Ekstraksi Kayu Secang pada Frekuensi Gelombang Ultrasonik 40 kHz dengan Pelarut Etanol 60%	34
Gambar 4.5	Pengaruh Waktu Ekstraksi Terhadap Hasil Ekstraksi Zat Warna Alami pada Rasio 0.005 g/mL, Frekuensi Gelombang Ultrasonik 40 kHz.....	35
Gambar 4.6	Akumulasi % yield Hasil Ekstraksi Zat Warna Alami pada Rasio 0.005 g/mL, Frekuensi Gelombang Ultrasonik 40 kHz	36

Gambar 4.7 Pengaruh Temperatur Ekstraksi Terhadap Hasil Ekstraksi Zat Warna pada Rasio 0.005 g/mL, Frekuensi Gelombang Ultrasonik 40 kHz, Selama 20 Menit	37
Gambar 4.8 Uji Kualitatif Ekstrak Zat Warna Kayu Secang pada Analisa: (a) Kuinon, (b) Flavonoid dan (c) Tanin..	41
Gambar 4.9 Perubahan Warna Ekstrak Kayu Secang terhadap pH: (a) pH 4; (b) pH 5; (c) pH 6; (d) pH 7; (e) pH 9; (f) pH 10.....	43
Gambar 4.10 Struktur Kimia Komponen Teridentifikasi dalam Ekstrak Kayu Secang. (a) Phenol, 2-methoxy, (b) Phenol, 2,6-dimethoxy, (c) Phenol, 3-methoxy, (d) Hexadecanoic acid, methyl ester.....	44

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Gugus dan Struktur Kromofor	4
Tabel 2.2	Jenis Senyawa Pigmen Alami dan Sifatnya.....	6
Tabel 2.3	Beberapa Contoh Zat Warna Alam dari <i>Vegetable</i> <i>Origin</i>	7
Tabel 2.4	Jenis Zat Warna Sintetis yang Dilarang di Indonesia ..	8
Tabel 4.1	Perbandingan Hasil Ekstraksi Zat Warna dari Kayu Secang Menggunakan Pelarut Aquades dan Etanol 60 %.....	33
Tabel 4.2	Perbandingan Hasil Ekstraksi Zat Warna Alami dari Kayu Secang Variasi Frekuensi 20 kHz dan 40 kHz.	38
Tabel 4.3	Perubahan Warna yang Terjadi pada Ekstrak Kayu Secang terhadap pH.....	43
Tabel 4.4	Kandungan Senyawa Kimia pada Ekstrak Kayu Secang Berdasarkan Analisa GC-MS	45

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Zat warna alam (pigmen) adalah zat warna yang secara alami terdapat dalam tumbuhan maupun hewan. Zat warna alami dapat diklasifikasikan berdasarkan warna dasar yaitu warna hijau, kuning dan merah. Penggunaan zat warna alami untuk makanan dan minuman tidak membahayakan bagi kesehatan, akan tetapi di Indonesia terdapat kecenderungan penyalahgunaan pemakaian zat pewarna untuk berbagai bahan pangan, misalnya zat warna untuk tekstil dan kulit dipakai untuk mewarnai bahan makanan. Hal ini sangat berbahaya bagi kesehatan karena adanya residu logam berat pada pewarna tersebut (Winarno, 2002), bersifat toksik, karsinogenik dan tidak ramah lingkungan. Salah satu zat warna sintetik yang sangat berbahaya bagi kesehatan sehingga penggunaannya dilarang adalah zat warna rhodamin B.

Salah satu alternatif untuk mengatasi masalah tersebut adalah pemanfaatan zat warna alami yang terkandung dalam kayu secang (*Caesalpinia Sappan Linn*) yang ketersediaannya cukup melimpah di Indonesia. Kayu secang menghasilkan pigmen berwarna merah yang bernama brazilin. Kayu secang tidak hanya digunakan sebagai zat warna alami untuk waktu yang lama, tetapi juga pengobatan tradisional Cina untuk mengaktifkan sirkulasi darah dan menghilangkan stasis (Fu *et al*, 2008). Berdasarkan informasi yang diperoleh menunjukkan bahwa pengembangan zat warna alami memiliki potensi ekonomi yang besar.

Pengambilan zat warna brazilin pada kayu secang diperoleh melalui metode ekstraksi yang merupakan perpindahan massa zat warna dari padatan (kayu secang) ke fase cairan (pelarut). Metode ekstraksi ini biasa disebut ekstraksi padat-cair (*leaching*) (Mc Cabe, 1993).

Ekstraksi zat warna dari kayu secang dapat dilakukan dengan beberapa metode. Metode konvensional yang biasa dilakukan untuk ekstraksi antara lain metode maserasi

(Padmaningrum, 2012) dan soxhletasi (Mastuti, 2012). Metode konvensional ini memiliki kelemahan yaitu membutuhkan pelarut dalam jumlah besar, waktu ekstraksi lama, dan hasil ekstrak yang kurang optimal.

Selain metode konvensional saat ini dikembangkan metode ekstraksi dengan gelombang ultrasonik atau *Ultrasound Assisted Extraction (UAE)*. Metode UAE merupakan suatu metode alternatif yang dikembangkan untuk mengoptimalkan proses ekstraksi. Oleh karena itu, penelitian ekstraksi zat warna alami dari kayu secang menggunakan metode UAE memiliki potensi yang besar untuk dikembangkan.

Gelombang ultrasonik memiliki frekuensi diantara 18 kHz – 100 MHz. Gelombang ultrasonik mampu menimbulkan efek kavitasi yang dapat merusak dinding sel tanaman sehingga memudahkan senyawa kimia terekstrak ke dalam pelarut. Penelitian yang dilakukan oleh S. Rouhani (2009), ekstraksi *curcuminoid* menggunakan metode UAE memberikan hasil ekstraksi tiga kali lebih banyak daripada metode ekstraksi konvensional. Waktu ekstraksi menggunakan UAE lebih cepat daripada menggunakan waktu ekstraksi yang dibutuhkan pada metode konvensional. Penelitian lain yang menggunakan metode UAE dilakukan oleh Roldan Gutierrez (2008), menyatakan bahwa metode UAE mampu melakukan ekstraksi 18 kali lebih cepat dibandingkan dengan metode *steam distillation* dan 2,5 kali lebih cepat dibandingkan dengan metode *superheated water extraction (SWE)*. Hal ini menunjukkan bahwa ekstraksi menggunakan metode UAE dapat menghemat energi dan biaya.

1.2 Rumusan Masalah

Salah satu alternatif untuk meminimalkan penggunaan zat warna sintetis untuk bahan makanan adalah dengan mengeksplorasi berbagai potensi sumber daya alam yang menghasilkan zat warna alami. Zat warna alami dapat diperoleh melalui ekstraksi bahan alam misalnya tumbuhan. Ekstraksi zat warna alami dapat diekstraksi dari tumbuhan, hewan dan mineral.

Tumbuhan yang dapat digunakan sebagai sumber zat warna alami salah satunya yaitu tumbuhan secang khususnya dari bagian batang/kayu.

Pada penelitian ini zat warna alami kayu secang dapat diperoleh dengan cara ekstraksi menggunakan UAE. Metode UAE merupakan metode ekstraksi alternatif yang diprediksi dapat memberikan peningkatan hasil ekstraksi zat warna. Optimasi metode UAE untuk ekstraksi zat warna alami kayu secang dilakukan dengan cara melakukan penelitian terhadap variabel rasio bahan baku terhadap pelarut, konsentrasi pelarut, waktu ekstraksi, temperatur ekstraksi dan frekuensi gelombang ultrasonik.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mempelajari dan menentukan kondisi operasi yang optimal (konsentrasi pelarut, rasio bahan baku terhadap pelarut, waktu ekstraksi, temperatur ekstraksi dan frekuensi gelombang ultrasonik) dengan metode *Ultrasound Assisted Extraction*.
2. Mengetahui persen (%) recovery ekstrak zat warna yang dihasilkan dengan metode *Ultrasound Assisted Extraction*.
3. Mengetahui ketahanan ekstrak zat warna kayu secang yang dihasilkan terhadap pH.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat, antara lain:

1. Memberikan informasi mengenai proses ekstraksi zat warna alami dari kayu secang dengan metode *Ultrasound Assisted Extraction*.
2. Hasil penelitian dapat dijadikan referensi untuk pengembangan industri ekstraksi zat warna pangan di Indonesia.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Zat Warna

Molekul zat warna merupakan gabungan dari zat organik tidak jenuh dengan kromofor sebagai pembawa warna dan auksokrom sebagai pengikat warna dengan serat. Gugus kromofor merupakan suatu bagian dari molekul yang dapat menyerap panjang gelombang tertentu dari cahaya tampak dan merefleksikan warna tertentu. Umumnya gugus kromofor mengandung atom nitrogen, oksigen, atau sulfur. Ketiga atom tersebut dapat membentuk *single bond* atau *double bond*. Beberapa nama gugus kromofor dan struktur kimia yang berperan dalam penyerapan cahaya dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Gugus dan Struktur Kromofor

Group	Struktur
Karbonil	$>C=O$
Azo	$-N=N-$
Nitroso	$-N=O$
Nitro	$-NO_2$
<i>Thio</i> -karbonil	$-C=S$
<i>Azomethine</i>	$-N=C<$

Sumber : Taqim, 2010

Gugus auksokrom merupakan suatu gugus fungsional bersifat jenuh yang jika terikat pada suatu gugus kromofor maka akan menyebabkan timbulnya pergeseran puncak serapan gugus kromofor tersebut ke panjang gelombang yang lebih besar dan juga mempertinggi intensitasnya. Gugus auksokrom yang tidak terikat dengan kromofor tidak dapat memberikan warna. Gugus auksokrom terdiri dari dua golongan (Taqim, 2010 , yaitu :

- Golongan ion positif (kation) : $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$
- Golongan ion negative (anion) : $-OH$, $-COOH$, $-SO_2OH$

2.1.1 Zat Warna Makanan

Warna merupakan salah satu sifat penting makanan yang dapat menambah selera makan. Beberapa alasan penambahan zat warna dalam makanan adalah sebagai berikut :

1. Mengurangi atau mencegah hilangnya warna makanan yang disebabkan oleh adanya paparan sinar matahari, suhu yang ekstrim, kelembaban, dan kondisi penyimpanan.
2. Memperbaiki perubahan warna bahan makanan yang terjadi secara alami.
3. Memperkuat warna yang secara alami sudah ada.
4. Memperkuat identitas makanan dengan warna.
5. Melindungi flavor dan vitamin yang dapat dipengaruhi oleh sinar matahari selama penyimpanan.
6. Memberikan penampilan makanan sesuai keinginan konsumen.

Warna dapat digunakan sebagai indikator kesegaran atau kematangan, selain itu warna dapat memberikan petunjuk mengenai perubahan kimia dalam makanan seperti pencoklatan dan pengkaramelan. Warna makanan disebabkan oleh pigmen alam atau pewarna yang ditambahkan. Pigmen alam adalah golongan senyawa yang berasal dari hewan atau tumbuhan. Pigmen alam mencakup pigmen yang sudah terdapat dalam makanan dan pigmen yang terbentuk pada pemanasan, penyimpanan, atau pengolahan. Menurut Winarno (2002) masing – masing pigmen warna mempunyai kestabilan yang berbeda terhadap kondisi pengolahan seperti terlihat pada Tabel 2.2.

Umumnya zat warna alam terbentuk dari kombinasi tiga unsur, yaitu karbon, hidrogen dan oksigen, tetapi ada beberapa zat warna yang mengandung unsur lain seperti nitrogen pada indigotin dan magnesium pada klorofil. Jaringan tumbuhan seperti bunga, batang, kulit, kayu, biji, buah, akar dan kayu mempunyai warna – warna karakteristik yang disebut pigmen dalam botani (Zerrudo, 1999).

Tabel 2.2 Jenis Senyawa Pigmen Alami dan Sifatnya

Jenis Pigmen	Jumlah Senyawa	Warna	Sumber	Pelarut	Kestabilan
Antosianin	120	Jingga, merah, biru	Tanaman	Air	Peka pada perubahan pH dan panas
Flavonoid	600	Tak berwarna, kuning	Umumnya tanaman	Air	Tahan panas
Leukoantosianin	20	Tak berwarna	Tanaman	Air	Tahan panas
Tanin	20	Tak berwarna, kuning	Tanaman	Air	Tahan panas
Betalain	70	Kuning, merah	Tanaman	Air	Peka terhadap panas
Kuinon	200	Kuning sampai hitam	Tanaman, bakteri	Air	Tahan panas
Xanton	30	Kuning	Tanaman	Air	Tahan panas
Katotenoid	300	Tak berwarna, kuning, merah	Tanaman	Lemak	Tahan panas
Klorofil	25	Hijau, coklat	Tanaman	Lemak, air	Peka terhadap panas
Pigmen heme	6	Merah, coklat	Hewan	Air	Peka terhadap panas

Sumber :Clydesdale & Francis, 1979

Zat warna alami dapat diklasifikasikan menjadi tiga tipe berdasarkan berdasarkan *original source* atau sumber bahan baku,

yaitu *vegetable origin*, *mineral origin*, dan *animal origin*. *Vegetable origin* merupakan sumber bahan baku zat warna yang berasal dari akar, daun, kulit kayu, atau bagian lain dari tumbuhan seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Beberapa Contoh Zat Warna Alam dari *Vegetable Origin*

No.	Bagian tumbuhan	Sumber zat warna
1	Akar	Beetroot, kunyit (<i>Curcuma longa</i>), Madder (<i>Rubia tinctoria</i>)
2	Kulit kayu / kayu	Secang (<i>Caesalinea sappam</i>), Nangka (<i>Artocarpus heterophylla</i>), Cendana (<i>Santalum album</i>)
3	Daun	Teh (<i>Camellia sinensis</i>), Eukaliptus (<i>Eucalyptus sp</i>), Tarum (<i>Indigofera tinctoria</i>)
4	Bunga	Dahlia (<i>Dahlia pinnata</i>), Marigold (<i>Tagetes sp</i>)
5	Buah / biji	Delima (<i>Punica granatum</i>)

Sumber : Kumbasar, 2011

Mineral origin merupakan bahan baku zat warna yang berasal dari senyawa-senyawa anorganik di alam. *Animal origin* bersumber dari serangga yang memiliki zat warna contohnya cochineal dan kermes (Kumbasar, 2011).

Peraturan mengenai zat warna dalam makanan ditetapkan oleh masing – masing negara, dengan tujuan antara lain untuk menjaga kesehatan dan keselamatan rakyat dari hal – hal yang dapat timbul karena pemakaian zat warna tertentu yang dapat membahayakan kesehatan. Suatu zat pewarna sintetik harus melalui berbagai prosedur pengujian sebelum digunakan untuk zat pewarna makanan yang dikenal dengan proses sertifikasi. Zat pewarna yang diizinkan penggunaannya dikenal sebagai *permitted color* atau *certified color* (Winarno, 2002). Zat warna

sintetis yang dilarang di Indonesia diatur dalam peraturan Menkes RI No. 239/Menkes/Per/VI/1985 yang dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Proses pembuatan zat pewarna sintetis biasanya melalui perlakuan pemberian asam sulfat atau asam nitrat yang sering kali terkontaminasi oleh arsen atau logam berat lain yang bersifat racun. Pada pembuatan zat pewarna organik sebelum mencapai produk akhir, harus melalui suatu senyawa antara yang kadang-kadang berbahaya dan sering kali tertinggal dalam hasil akhir, atau terbentuk senyawa-senyawa baru yang berbahaya. Untuk zat pewarna yang dianggap aman, ditetapkan bahwa kandungan arsen tidak boleh lebih dari 0,00014 persen dan timbal tidak boleh lebih dari 0,001 persen, sedangkan logam berat lainnya tidak boleh ada. Kelarutan pewarna sintetis ada dua macam yaitu dyes dan lakes.

- **Dyes** adalah zat warna yang larut air dan diperjual belikan dalam bentuk granula, cairan, campuran warna dan pasta. Digunakan untuk mewarnai minuman berkarbonat, minuman ringan, roti, kue-kue produk susu, pembungkus sosis, dan lain-lain.
- **Lakes** adalah pigmen yang dibuat melalui pengendapan dari penyerapan dye pada bahan dasar, biasa digunakan pada pelapisan tablet, campuran adonan kue, cake dan donat.

Tabel 2.4 Jenis Zat Warna Sintetis yang Dilarang di Indonesia

No	Zat warna	Nomor indeks warna
1	Citrus Red No. 2	12156
2	Ponceau 3R (Red G)	16155
3	Ponceau SX (Food Red No. 1)	14700
4	Rhodamine B (Food Red No.5)	45170
5	Guinea Green B (Acid Green No.3)	42085
6	Magenta (Basic Violet No.14)	42510

7	Chrysoidine (Basic Orange No.2)	11270
8	Butter yellow (solvent yellow 104)	11020
9	Sudan I (Food Yellow No.2)	12055
10	Metanil Yellow (Ext. D&C Yellow No.2)	13065
11	Auramine (Basic Yellow No.2)	41000
12	Oil Orange SS (solvent orange No.7)	12100
13	Oil orange XO (Solvent orange No.5)	12170
14	Oil yellow AB (solvent yellow No.5)	11380
15	Oil yellow OB (solvent yellow No.6)	11390
16	Alkanet	75520
17	Black 7984 (food black no. 2)	27755
18	Burn umber (CI basic Orange no.7)	77491
19	Crysoine S (CI food yellow B)	14270
20	Chocolate brown FB (Food brown no. 2)	-
21	Fast red E (CI food red no. 4)	16045
22	Fast yellow AB (CI food yellow no. 2)	13015
23	Idanthrene blue RS (Food blue no.4)	69800
24	Orange G (food orange no. 4)	16230
25	Orange GGN (food orange no. 2)	15980
26	Orange RN (food orange no. 1)	15970
27	Orchil dan orcein	-
28	Ponceau 6R (food red no. 8)	16290
29	Scarlet GN (food re no. 2)	14815
30	Violet 6B	42640

Sumber : Departemen Kesehatan, 1985

2.2 Tumbuhan Secang



Gambar 2.1 Pohon Secang (a) dan Serutan Kayu Secang (b)

2.2.1 Klasifikasi Pohon Secang

- Divisi : Spermatophyta
- Sub Divisi : Angiospermae
- Kelas : Dicotyledonae
- Bangsa : Resales
- Suku : Caesalpinaceae
- Marga : Caesalpinia
- Jenis : *Caesalpinia sappan L.*

2.2.2 Deskripsi Umum Secang

a. Morfologi

Secang (*Caesalpinia sappan L.*) adalah tumbuhan yang sejak lama tumbuh liar dan biasanya digunakan masyarakat untuk tanaman pagar pembatas dan merupakan perdu yang umumnya tumbuh di tempat terbuka sampai ketinggian 1000 m di atas permukaan laut seperti di daerah pegunungan yang berbatu tetapi tidak terlalu dingin. Tingginya 5 – 10 m. Batangnya berkayu, bulat dan berwarna hijau kecokelatan. Pada batang dan percabangannya terdapat duri-duri tempel yang bentuknya bengkok dan letaknya tersebar.

Daun secang merupakan daun majemuk menyirip ganda, jumlah anak daunnya 10 - 20 pasang yang letaknya berhadapan. Anak daun tidak bertangkai berbentuk lonjong, pangkal romping, ujung bulat, tepi daun rata dan hampir sejajar. Bunga secang adalah bunga majemuk berbentuk malai, mahkota bunga berbentuk tabung berwarna kuning. Akar secang adalah akar tunggang berwarna coklat kotor. Panenan kayu dapat dilakukan mulai umur 1-2 tahun.

b. Manfaat

Manfaat kayu secang yaitu pewarna pada bahan anyaman, kue, minuman atau sebagai tinta dikarenakan kayu secang jika direbus akan memberikan warna merah gading muda. Selain manfaat tersebut, kayu secang bermanfaat juga untuk obat berbagai macam penyakit seperti memperlancar peredaran darah, obat diare, obat TBC, antiseptik, antiinflamasi dan penawar racun (Zerrudo, 1999).

c. Brazilin

Warna merah yang terdapat pada kayu secang berasal dari senyawa brazilin. Brazilin ($C_{16}H_{14}O_5$) merupakan senyawa antioksidan yang mempunyai katekol dalam struktur kimianya, brazilin memiliki efek sebagai anti radikal kimia. Brazilin diketahui memiliki banyak kegunaan, diantaranya antiproliferasi, agregasi, antiplatelet, antioksidan, anti diabetes, memperlancar sirkulasi darah, antiinflamasi, brazilin diketahui memiliki aktivitas anti kanker.

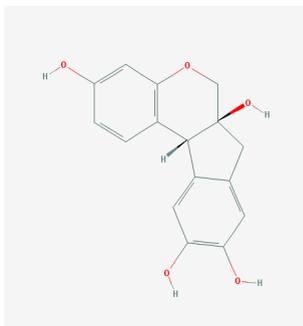
Brazilin adalah sumber warna merah yang ada pada kayu secang. Asam tidak berpengaruh terhadap larutan brazilin, tetapi alkali dapat membuatnya bertambah merah. Eter dan alkohol menimbulkan warna kuning pucat terhadap larutan brazilin. Brazilin akan cepat membentuk warna merah jika terkena sinar matahari. Terjadinya warna merah disebabkan oleh terbentuknya brazilein. Brazilin jika teroksidasi akan menghasilkan senyawa brazilein yang berwarna merah kecokelatan dan dapat larut dalam air. Brazilin termasuk senyawa

flavonoid yang secara struktur termasuk kelompok isoflavonoid (Robinson, 1995).

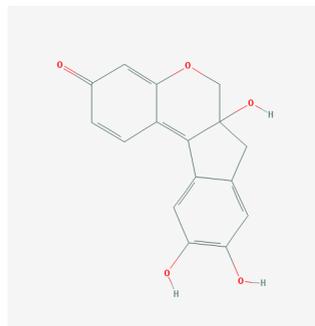
Pigmen brazilein seperti halnya brazilin, memiliki warna berbeda-beda tergantung tingkat keasaman lingkungannya. warna merah tajam dan cerah didapat pada kondisi pH netral (pH 6-7). Warna ini akan bergeser ke arah merah keunguan dengan semakin meningkatnya pH. Sebaliknya, pada pH rendah (pH 2-5) brazilein memiliki warna kuning.

1. Sifat fisik brazilin :

- Bentuk kristal berwarna kuning sulfur.
- Dalam larutan asam brazilin akan tampak kuning, namun dalam persiapan basa akan muncul warna merah.
- Berat molekul : 286,3 gram/mol.
- Brazilin dalam kayu secang mempunyai aktifitas sebagai antibakteri dan bakteriostatik (Sundari dkk, 1998)
- Brazilin memberikan serapan spektrofotometer UV pada panjang gelombang 254 dan 280 nm (Kim et al, 1997 dalam Adawiyah, 2012).
- Brazilin memberikan serapan spektrofotometer visible pada panjang gelombang 541 nm (Wetwitayaklung, 2005).



a



b

Gambar 2.2 Struktur Senyawa Brazilin (a) dan Senyawa Brazilein (b)

2. Sifat kimia Brazilin :

- Mempunyai senyawa antioksidan yang mempunyai gugus katekol dalam sutruktur kimianya.
- Dapat teroksidasi menjadi senyawa brazilein.

2.3 Pigmen pada Zat Warna Alami

Jenis pigmen yang terdapat dalam tumbuhan antara lain tanin, flavonoid, kuinon, klorofil, dan lain-lain. Jenis pigmen yang banyak terdapat dalam kayu/batang tumbuhan diperkirakan adalah tanin, flavonoid dan kuinon.

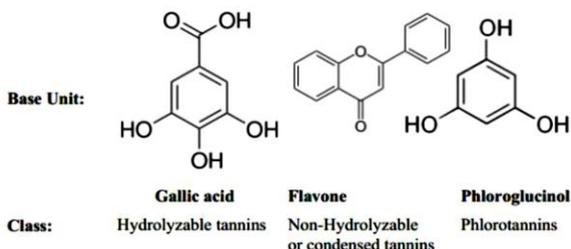
2.3.1 Tanin

Tanin memiliki berat molekul yang tinggi dan memiliki gugus hidroksil sehingga mampu membentuk kompleks dengan protein. Tanin merupakan senyawa metabolit sekunder yang bersifat astrigen dengan rasa sepat yang khas. Secara umum tanin dibedakan atas tanin yang dapat dihidrolisis (*hydrolyzable tannin*) dan tanin terkondensasi (*condensed tannin*) (Hagerman, 2002).

Tanin hidrolisis adalah tanin pada pemanasan dengan asam klorida (HCl) atau asam sulfat (H₂SO₄) menghasilkan asam galat atau asam elagat. Tanin terkondensasi adalah tanin pada pemanasan dengan HCl menghasilkan phlobaphenes seperti phloroglucinol (Browning, 1996). Berdasarkan warna yang dihasilkan, tanin dapat diklasifikasikan menjadi tiga tipe, yaitu *clear tannin*, *yellow tannin* dan *red – brown tannin* (Bechtold, 2009).

Tanin sebagai zat warna dapat memberikan warna coklat. Tanin merupakan senyawa polar sehingga dapat larut pula pada pelarut polar seperti alkohol, air, dan aseton. Tanin tidak dapat larut pada kloroform, petroleum eter, dan benzene. Uji kualitatif tanin dapat dilakukan dengan cara mereaksikan sampel dengan *ferric chloride* (FeCl₃) 5%. Kandungan tanin teridentifikasi dengan perubahan warna sampel menjadi biru gelap atau hijau kehitaman. Pada tanaman, tanin banyak

terkandung pada bagian kayu, kulit kayu, biji, daun, bunga, dan akar (Bechtold, 2009).

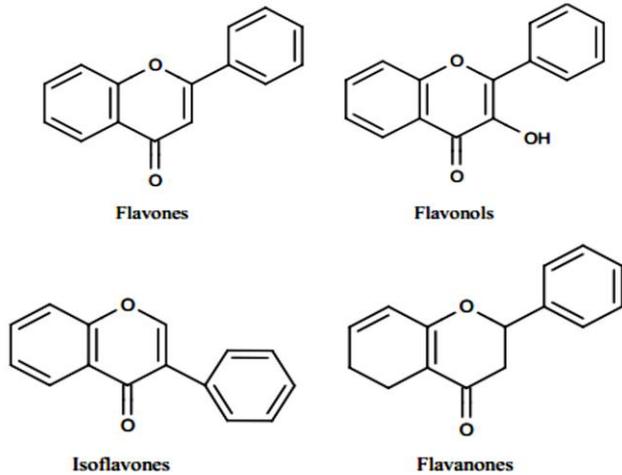


Gambar 2.3 Struktur dan Kelas Tanin

2.3.2 Flavonoid

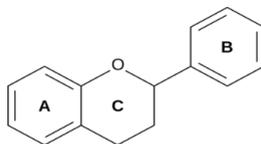
Flavonoid merupakan senyawa polifenol yang memiliki 15 atom karbon dengan struktur terdiri atas dua cincin aromatik yang dihubungkan oleh 3 atom karbon atau dapat dinyatakan dengan penulisan C6 – C3 – C6. Flavonoid terdapat pada semua tumbuhan hijau sehingga banyak ditemukan pada ekstrak tanaman. Flavonoid merupakan pigmen yang banyak ditemukan pada tumbuhan dan larut dalam pelarut polar seperti air, etanol, metanol, etilasetat, atau campuran dari pelarut tersebut. Antosianin merupakan jenis senyawa flavonoid yang paling banyak ditemukan di alam. Antosianin dapat memberikan warna dengan *range* dari oranye – merah hingga ungu. Munculnya warna tersebut dipengaruhi oleh pH. Antosianin memberikan warna merah pada pH asam dan memberikan warna biru atau ungu pada pH basa (Bechtold, 2009).

Kelas-kelas yang berlainan dalam golongan flavonoid dibedakan berdasarkan cincin heterosiklik-oksigen tambahan dan gugus hidroksil yang tersebar menurut pola yang berlainan. Klasifikasi golongan flavonoid dapat dilihat pada Gambar 2.4 (Robinson, 1995).



Gambar 2.4 Klasifikasi dan Struktur Kimia Flavonoid

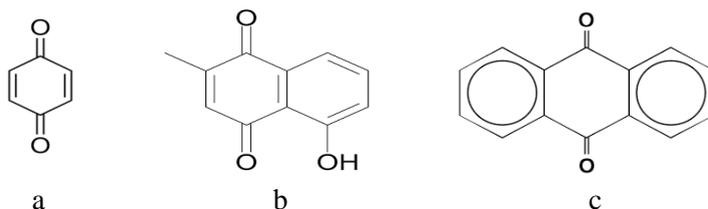
Uji kualitatif flavonoid dapat dilakukan dengan mereaksikan sample zat warna dengan padatan logam magnesium dan asam klorida. Hasil uji kualitatif akan menunjukkan perubahan warna merah pada sampel zat warna. Flavonoid dapat memberikan pita serapan saat diuji menggunakan spektrofotometer UV-Visible. Pita serapan utama flavonoid diberikan oleh keberadaan cincin – A pada panjang gelombang 250 – 285 nm dan cincin – B pada panjang gelombang 320 – 385 nm. Letak cincin – A dan cincin – B pada struktur senyawa dapat dilihat pada Gambar 2.5 (Bechtold, 2009).



Gambar 2.5 Struktur Flavonoid

2.3.3 Kuinon

Kuinon merupakan senyawa kimia yang dapat menjadi zat warna alami. Kuinon diklasifikasikan menjadi tiga tipe berdasarkan struktur kimianya. Tipe pertama yaitu benzokuinon yang terkandung pada bunga, jamur atau *lichens*. Tipe kedua yaitu naftakuinon dengan senyawa utama yaitu *lawson* (2-hydroxy-1,4-naphthoquinone) dan *juglon* (5-hydroxy-1,4-naphthoquinone). Tipe ketiga yaitu antrakuinon merupakan senyawa kuinon yang paling banyak ditemukan di alam. Antrakuinon merupakan senyawa polifenol atau turunan alkoksinya dan mengandung substituent pada posisi β . Antrakuinon merupakan senyawa zat warna yang dapat memberikan warna merah. Senyawa antrakuinon yang paling stabil di alam yaitu *alizarin* atau 1,2-dihydroxy anthraquinone. Uji kualitatif kuinon dilakukan dengan mereaksikan sampel zat warna dengan suatu senyawa basa misalnya NaOH 1% dan etanol. Struktur senyawa dari benzokuinon, naftakuinon dan antrakuinon dapat dilihat pada Gambar 2.6 (Bechtold, 2009).



Gambar 2.6 Struktur Kimia Senyawa Benzokuinon (a), Naftakuinon (b) dan Antrakuinon (c)

2.4 Ekstraksi

Ekstraksi merupakan metode untuk mendapatkan senyawa kimia dari bahan-bahan alam. Metode ini adalah proses pemisahan bahan padat maupun cair dengan bantuan pelarut tertentu. Pelarut yang digunakan harus dapat mengekstrak senyawa kimia tertentu tanpa melarutkan substansi lain. Ekstraksi

padat-cair menggunakan pelarut banyak digunakan dalam bidang kimia, bioteknologi, dan industri farmasi. Melalui metode ekstraksi padat-cair, komposisi yang bermanfaat dari suatu bahan alam dapat diproduksi. Proses ekstraksi didasarkan pada perpindahan massa zat padat ke dalam pelarut. Proses perpindahan massa ini terjadi pada lapisan antar muka kemudian berlanjut hingga berdifusi masuk ke dalam pelarut.

Ekstraksi padat-cair dibedakan menjadi dua metode berdasarkan proses ekstraksinya, yaitu ekstraksi berkesinambungan (*continuous extraction*) dan ekstraksi bertahap (*bath extraction*). Ekstraksi berkesinambungan dilakukan dengan menggunakan pelarut yang sama secara terus-menerus selama proses ekstraksi. Ekstraksi bertahap dilakukan dengan menggantu pelarut setiap tahapan reaksi.

Berdasarkan jenis prosesnya, metode ekstraksi digolongkan menjadi ekstraksi dingin dan ekstraksi panas. Pada ekstraksi dingin tidak diperlukan sumber pemanas sedangkan pada ekstraksi pans dilakukan pemanasan terhadap pelarut yang digunakan. Aplikasi ekstraksi dingin yaitu pada ekstraksi maserasi dan perkolasi, sedangkan aplikasi ekstraksi panas yaitu pada metode refluks, *soxhlet*, dan destilasi.

2.5 Gelombang Ultrasonik

Gelombang ultrasonik merupakan gelombang yang memiliki kisaran frekuensi antara 18 kHz hingga 100 MHz. Berdasarkan kisaran frekuensi yang lebar, maka gelombang ultrasonik dapat dikelompokkan menjadi 2 tipe sesuai dengan kegunaannya (Mason, 2004), yaitu :

1. Power Ultrasound

Gelombang ultrasonik dengan frekuensi 20 kHz hingga 100 kHz yang dapat digunakan untuk *clearing plastic welding sonochemistry*.

2. *Diagnostic ultrasound*

Gelombang ultrasonik dengan frekuensi 1 MHz hingga 100 MHz yang dapat digunakan dalam bidang kesehatan (*medical diagnosis*) atau analisis kimia.

Perbedaan frekuensi pada tipe gelombang ultrasonik menunjukkan besarnya transmisi energi pada suatu medium yang dapat menimbulkan fenomena kavitasi. Gelombang ultrasonik merupakan sumber potensial untuk meningkatkan reaksi kimia. Beberapa proses kimia ataupun proses industri bergantung pada gelombang ultrasonik antara lain proses *cleaning*, emulsifikasi, ekstraksi, peningkatka reaksi kimia, kristalisasi, oksidasi, dan lain-lain (Mason, 2004).

Pada proses ekstraksi, gelombang ultrasonik dapat memicu timbulnya kavitasi pelarut. Fenomena kavitasi (*cavitation*) merupakan proses terbentuknya gelembung-gelembung mikro dalam suatu cairan (pelarut). Fenomena kavitasi terjadi karena adanya tekanan gelombang yang berasal dari gelombang ultrasonik merambat melalui suatu medium dan menyebabkan molekul-molekul berosilasi. Munculnya fenomena kavitasi dapat disebabkan oleh dua hal, yaitu tegangan (*tension*) dan *local energy deposition* (Mason, 2004).

Terdapat dua jenis kavitasi yang terbentuk saat gelombang ultrasonik melewati medium, yaitu kavitasi stabil dan kavitasi sementara (*Transient cavitation*). Kavitasi stabil terbentuk akibat osilasi yang terjadi pada medium dengan ukuran gelembung yang besar, sedangkan kavitasi sementara terjadi diantara kavitasi stabil. Kavitasi sementara membentuk gelembung dengan ukuran kecil. Kavitasi stabil memiliki kontribusi besar selama proses *sonochemical*. Pembentukan kavitasi pada proses *sonochemical* dipengaruhi oleh tiga parameter, yaitu parameter *acoustic*, pelarut, dan eksternal (Mason, 2004).

Fenomena kavitasi sulit terjadi pada pelarut yang memiliki viskositas tinggi karena tekanan negatif pada area *rarefaction* tidak mampu mengatasi gaya kohesif pelarut. Pelarut

dengan tegangan permukaan yang rendah dapat menurunkan nilai ambang kavitasi. Pelarut yang memiliki tekanan uap rendah akan sulit menginduksi kavitasi (Mason, 2004).

Pada media heterogen terdapat dua tipe pemecahan gelembung kavitasi. Tipe pertama adalah pemecahan gelembung kavitasi pada permukaan padatan karena adanya cacat permukaan, gas atau *impurities* yang terperangkap. Tipe kedua adalah pemecahan gelembung kavitasi terjadi di area dekat permukaan sehingga mengakibatkan munculnya *microsteaming* pelarut. Pada mekanisme ekstraksi, kavitasi yang dihasilkan oleh gelombang ultrasonik dapat memecah dinding sel tanaman. Pecahnya dinding sel menyebabkan permeabilitas jaringan tanaman meningkat sehingga pelarut akan lebih mudah meresap dan mengekstrak senyawa.

Terdapat beberapa jenis konfigurasi reaktor gelombang ultrasonik, antara lain : sistem tanduk getar, bath, rambatan frekuensi ganda, rambatan frekuensi triple, sistem bath dengan getaran longitudinal, homogenizer tekanan tinggi, homogenizer kecepatan tinggi dan *plat orifice* (Gogate *et al.*, 2006).

2.6 Sistem Ultrasonic Bath

Sistem *ultrasonic bath* memiliki beberapa desain tipe bath yang digunakan, yaitu:

1. Tank yang memiliki *transducer* dibagian bawah atau biasanya dikenal dengan *ultrasonic cleaning bath*. *Transducer* tidak langsung bersentuhan dengan cairan di dalam bath.
2. Tank yang memiliki elemen *transducer* langsung bersentuhan dengan cairan di dalam bath. desain ini disebut *ultrasonic bath reactor*.
3. Tank yang memiliki elemen *transducer* tertutup dan dirancang untuk tercelup ke dalam cairan di dalam bath.
4. *Cup-horn device* yang merupakan pelengkap dalam sistem probe.

Berdasarkan frekuensi yang digunakan, sistem *ultrasonic bath* diklasifikasikan menjadi dua tipe. Tipe pertama adalah

ultrasonic bath-low frequency. *Ultrasonic bath-low frequency* umumnya memiliki range frekuensi sebesar 20-100 kHz, tipe ini adalah tipe sederhana yang dapat diaplikasikan di laboratorium. Desain alat yang digunakan untuk tipe ini adalah *ultrasonic cleaning bath* (Mason, 2004).

Tipe kedua yaitu *ultrasonic bath-high frequency* dengan range frekuensi 100 kHz – 1 MHz. *Ultrasonic bath-high frequency* biasa diaplikasikan untuk suatu proses *sonochemistry* yang kompleks dan umumnya alat ultrasonik yang digunakan tidak mudah ditemukan di pasaran. Reaktor yang digunakan untuk melakukan *ultrasonic bath-high frequency* memerlukan desain khusus dan harganya relatif lebih mahal.

Keuntungan menggunakan sistem *ultrasonic bath*, yaitu :

1. *Ultrasonic bath-low frequency* merupakan metode yang dapat diaplikasikan untuk skala laboratorium.
2. Pada sistem *ultrasonic bath*, *acoustic field* akan terdistribusi secara merata pada cairan dalam bath.
3. Tidak memerlukan modifikasi alat, cukup menggunakan peralatan gelas laboratorium.
4. *Ultrasonic cleaning bath* harganya murah.

Ultrasonic cleaning bath yang kita ketahui selama ini banyak digunakan di bidang medis. Akan tetapi sekarang ini ultrasonik jenis *cleaning bath* dikembangkan penggunaannya yaitu, untuk proses kimia seperti ekstraksi, polimerisasi, sintesis dan kristalisasi. Menurut Wardiyati (2004), kelebihan pemakaian ultrasonik jenis *cleaning bath* adalah sebagai berikut:

- Mudah didapat secara umum atau luas
- Tidak mahal
- Daerah akustik terdistribusi secara merata
- Dapat menggunakan gelas reaksi biasa
- Bath dapat digunakan sebagai tempat reaksi

BAB III

METODELOGI PENELITIAN

3.1 Rancangan Penelitian

Bahan penelitian yang akan digunakan pada penelitian ini yaitu kayu secang (*Caesalpinia Sappan Linn*). Metode yang digunakan yaitu *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE). Dalam metode ini labu ekstraktor diletakkan di dalam *ultrasonic cleaning bath* yang berisi air. Gelombang ultrasonik digunakan sebagai sumber radiasi ultrasonik yang dapat memberikan efek kavitasi dan efek termal dalam proses ekstraksi. Hasil ekstraksi menggunakan metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE) akan memberikan hasil berupa ekstrak zat warna yang tertampung di dalam labu ekstraktor. Pemisahan filtrat dan residu dilakukan menggunakan penyaring vakum. Kemudian ekstrak dipanaskan perlahan sehingga diperoleh komponen zat warna. Selanjutnya ekstrak akan diuji kualitatif dengan uji fitokimia dan uji GC-MS.

3.2 Bahan dan Alat

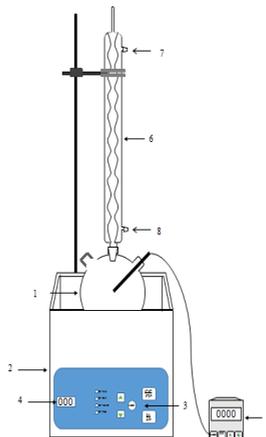
3.2.1 Bahan

- Kayu secang (*Caesalpinia Sappan Linn*), diperoleh dari Gunung Kidul, Yogyakarta dalam bentuk serbuk.
- Aquades, digunakan untuk pelarut pada metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE). Air untuk proses pendinginan pada kondesor digunakan air PDAM.
- Etanol, digunakan sebagai pelarut dan untuk analisa kualitatif kandungan kuinon dari hasil ekstrak zat warna kayu secang.
- NaCl, digunakan untuk analisa kualitatif kandungan tanin dari hasil ekstrak zat warna kayu secang.
- FeCl₃, digunakan untuk analisa kualitatif kandungan tanin dari hasil ekstrak zat warna kayu secang.

- Isoamil alkohol, digunakan untuk analisa kualitatif kandungan flavonoid dari hasil ekstrak zat warna kayu secang.
- HCl, digunakan untuk analisa kualitatif kandungan flavonoid dari hasil ekstrak zat warna kayu secang.
- Logam magnesium, digunakan untuk analisa kualitatif kandungan flavonoid dari hasil ekstrak zat warna kayu secang.
- NaOH, digunakan untuk analisa kualitatif kandungan kuinon dari hasil ekstrak zat warna kayu secang.

3.2.2 Alat

Rangkaian alat untuk metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE) tersusun atas *ultrasonic cleaning bath* dan perangkat refluks. Perangkat tersusun atas labu ekstraktor leher tiga dan kondensor. Pada metode ini digunakan alat kontrol dan indikator temperatur untuk mengontrol dan mengetahui temperatur dalam ekstraktor. Rangkaian alat sesuai Gambar 3.1 berikut



Gambar 3.1 Skema Rangkaian Alat untuk Metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UEA)

Keterangan Gambar :

- | | |
|-------------------------------------|--------------------------|
| 1 = Labu leher tiga | 5 = indikator temperatur |
| 2 = <i>Ultrasonic cleaning bath</i> | 6 = kondensor |
| 3 = Tombol mode | 7 = Air keluar |
| 4 = Digital display | 8 = Air masuk |

Ultrasonic cleaning bath yang digunakan untuk penelitian ini adalah KRISBOW model KW1801033 memiliki spesifikasi sebagai berikut :

- Tegangan 240 V/ 50 Hz
- Daya 100 W
- Frekuensi low (20 kHz) dan high (40 kHz)
- Kapasitas tank 2,8 L
- Dimensi tank : Panjang = 23,5 cm, Lebar = 13,5 cm, dan Tinggi = 10 cm
- Dimensi *outer* : Panjang = 26,5 cm, Lebar = 16,5 cm, dan Tinggi = 24 cm

3.3 Kondisi Operasi dan Variabel Penelitian

3.3.1 Kondisi Operasi

- Tekanan atmosferik.
- Volume pelarut 200 mL.

3.3.2 Variabel Penelitian

- Frekuensi *Ultrasonic cleaning bath* : 20 kHz dan 40 kHz.
- Rasio bahan baku : 0.0025 g/mL, 0.0050 g/mL, 0.0100 g/mL, 0.0150 g/mL dan 0.0200 g/mL.
- Konsentrasi pelarut : Aquades dan etanol 20%, 40%, 60%, 80% dan 96%.
- Waktu ekstraksi : 10, 20, 30, 40 dan 50 menit.

- Temperatur reaksi : 40°C, 50°C dan 60°C.

3.4 Prosedur Penelitian

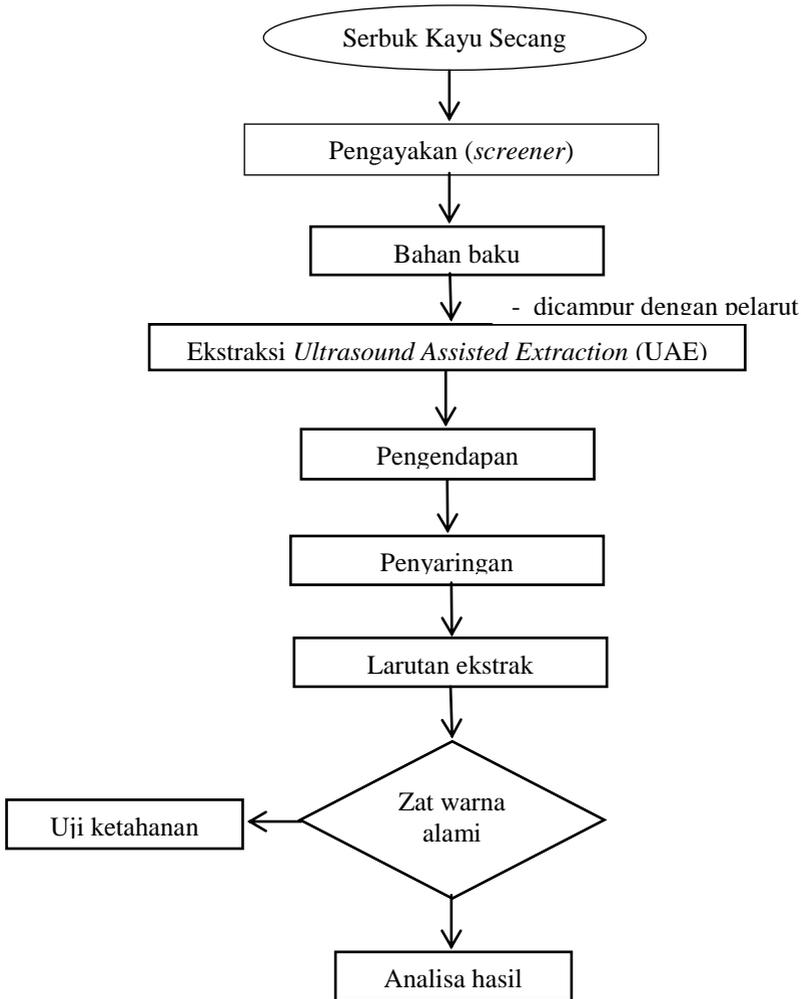
3.4.1 Prosedur Penelitian Metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UEA)

- Serbuk kayu secang diayak menggunakan ayakan dengan ukuran 35 mesh.
- Bahan baku kayu secang ditimbang sesuai rasio bahan baku terhadap pelarut yang telah ditentukan.
- Alat dirangkai seperti pada Gambar 3.1.
- Pelarut sebanyak 200 mL dimasukkan ke dalam labu ekstraktor leher tiga.
- *Ultrasonic cleaning bath* dinyalakan pada frekuensi yang ditentukan hingga mencapai temperatur yang ditentukan.
- Air pendingin dialirkan untuk kondensor.
- Kayu secang yang telah ditimbang dimasukkan ke dalam labu ekstraktor leher dua.
- Ekstraksi dilakukan selama waktu yang ditentukan.
- Proses ekstraksi dihentikan.
- Hasil ekstraksi disaring dengan menggunakan penyaringan vakum.
- Ekstrak dipanaskan secara perlahan pada suhu 70°C-80°C sampai kering.
- Padatan hasil ekstrak ditimbang.

3.4.2 Uji Aplikasi Zat Warna terhadap pH

- Ditimbang 0,1 gram ekstrak kayu secang
- Dilarutkan dengan aquades 10 mL.
- Ditambahkan H₂SO₄ atau NaOH hingga pH 4, 5, 6, 7, 9 dan 10.
- Kemudian diamati perubahan warna yang terjadi

3.5 Diagram Alir Prosedur Penelitian



Gambar 3.2 Diagram Alir Prosedur Penelitian Metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE)

3.6 Besaran yang Diukur dan Analisa Terhadap Ekstrak Zat Warna

Besaran dan analisa yang akan dilakukan terhadap ekstrak zat warna yang diperoleh meliputi :

- Perhitungan % yield

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{berat ekstrak (g)}}{\text{berat sampel (g)}} \times 100\%$$

- Perhitungan % recovery

$$\% \text{Recovery} = \frac{\text{berat ekstrak kayu secang (g)}}{\text{berat soxhletasi kayu secang (g)}} \times 100\%$$

- Kandungan yield hasil ekstraksi zat warna alami kayu secang (*Caesalpinia sappan Linn*) dianalisa menggunakan GC-MS.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Kondisi Operasi Ekstraksi Zat Warna Alami dari Kayu Secang Menggunakan Metode UAE

FDA (Badan Pengawas Makanan dan Obat di Amerika Serikat) membedakan bahan pewarna kedalam 2 golongan :

1. Golongan bahan pewarna yang memerlukan sertifikasi.
 - a. Pewarna sintetik
 - b. Bahan pewarna yang tidak bersertifikat dapat diartikan belum mengajukan sertifikasi, pengajuan sertifikasinya belum disetujui atau permohonan sertifikasinya ditolak oleh FDA.
2. Golongan bahan pewarna yang dikecualikan dari sertifikasi (tidak memerlukan sertifikasi/bebas dari sertifikasi).

Bahan pewarna yang masuk golongan ini sebagian besar diperoleh dari tanaman, hewan atau sumber-sumber mineral. Tidak diwajibkan sertifikasi, namun tetap harus mematuhi persyaratan –persyaratan yang berlaku.

Dalam hal ini, ekstrak zat warna kayu secang merupakan pewarna yang termasuk pada golongan kedua karena merupakan bahan pewarna yang diperoleh dari tanaman. Berdasarkan BPOM Nomor 12 tahun 2014 tentang persyaratan mutu obat tradisional salah satu syarat mutunya adalah cemaran logam berat ($Pb \leq 10$ mg/kg; $Cd \leq 0.3$ mg/kg; $As \leq 5$ mg/kg dan $Hg 0.5$ mg/kg). Hasil analisa ekstrak kayu secang dengan menggunakan XRF (*X-Ray Fluorescence*) menunjukkan bahwa pada hasil ekstrak kayu secang tidak mengandung cemaran logam Pb, Cd, As dan Hg sehingga berdasarkan syarat mutu cemaran logam berat ekstrak kayu secang dapat digunakan.

Pada penelitian ini digunakan gelombang ultrasonik untuk mengekstrak senyawa zat warna alami dari kayu secang. Gelombang ultrasonik terbentuk dari pembangkitan ultrason secara lokal dari kavitasi mikro pada sekeliling bahan yang akan

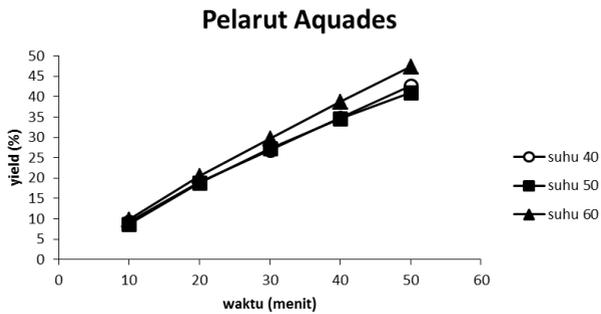
diekstraksi sehingga akan terjadi pemanasan pada bahan tersebut dan melepaskan senyawa ekstrak. Terdapat efek ganda yang dihasilkan yaitu pengacauan dinding sel sehingga membebaskan kandungan senyawa yang ada didalamnya dan pemanasan lokal pada cairan dan meningkatkan difusi ekstrak. Energi kinetik dilewatkan ke seluruh bagian cairan diikuti dengan munculnya gelembung kavitasi pada dinding atau permukaan sehingga meningkatkan transfer massa antara permukaan padat-cair. Efek mekanik yang ditimbulkan adalah meningkatkan penetrasi dari cairan menuju dinding membrane sel, mendukung pelepasan komponen sel dan menunjukkan transfer massa (keil, 2007).



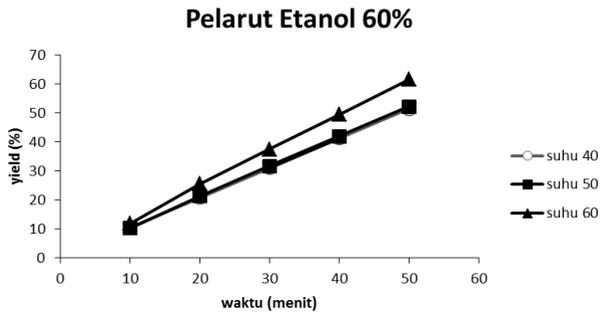
Gambar 4.1 (a) Larutan Hasil Ekstraksi Kayu Secang; (b) Ekstrak Serbuk Kayu Secang

Pemilihan pelarut merupakan salah satu faktor yang penting dalam proses ekstraksi menggunakan metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE). Aquades digunakan sebagai pelarut dalam proses ekstraksi zat warna alami dari kayu secang karena merupakan pelarut yang bersifat polar. Aquades mampu mengekstrak senyawa yang memiliki kepolaran rendah hingga tinggi. Pada penelitian ini juga dilakukan ekstraksi zat warna menggunakan pelarut etanol. Untuk mendapatkan hasil ekstraksi optimum, dilakukan variasi terhadap konsentrasi pelarut etanol. Bahan baku kayu secang yang digunakan pada penelitian ini berupa serbuk yang diayak menggunakan ayakan ukuran 35 mesh. Luas permukaan bahan akan memberikan pengaruh terhadap laju

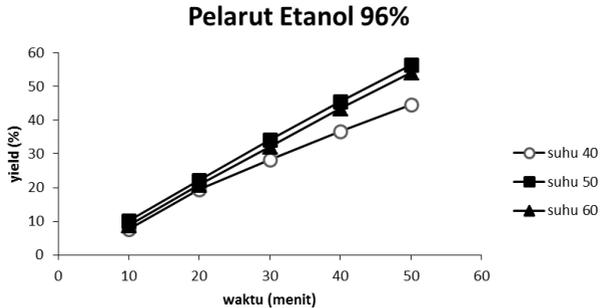
ekstraksi. Ukuran bahan yang kecil akan memberikan luas permukaan yang besar sehingga meningkatkan proses ekstraksi zat warna ke dalam pelarut. Hasil ekstraksi dipekatkan dengan cara dipanaskan perlahan pada temperatur 70-80°C untuk menghindari degradasi senyawaan zat warna. Hasil ekstraksi kayu secang yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 4.1.



(a)



(b)



(c)

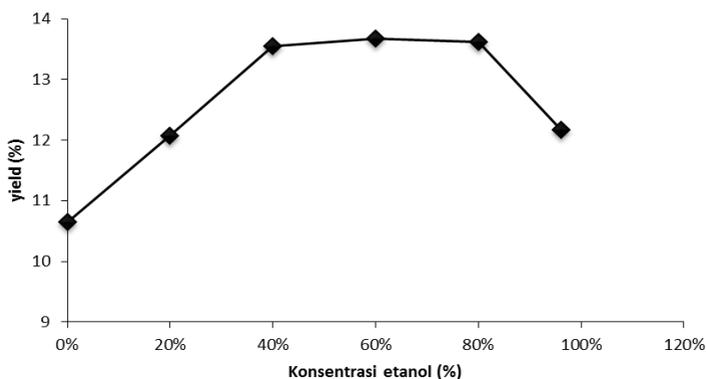
Gambar 4.2 Grafik Akumulasi % Yield Hasil Ekstraksi Kayu Secang Berdasarkan Kondisi Operasi dengan Pelarut Aquades (a), Etanol 60% (b) dan 96% (c)

Pada Gambar 4.2, berdasarkan ekstraksi kayu secang yang telah dilakukan pada rasio bahan 0.005 g/mL, frekuensi 40 kHz dengan menggunakan pelarut aquades, etanol 60% dan etanol 96%. Pada pelarut aquades dan etanol 60% nilai akumulasi terbanyak didapat pada suhu 60°C, yaitu masing-masing sebesar 44.4477% dan 61.5068%. Sedangkan pada pelarut etanol 96% nilai akumulasi terbanyak didapat pada suhu 50°C, yaitu sebesar 56.3134%. Nilai %yield terbesar yang didapatkan untuk pelarut aquades, etanol 60% dan etanol 96% terjadi pada suhu 60°C selama 20 menit dengan nilai masing-masing sebesar 10.6483%, 13.6763% dan 12.1620%.

4.2 Pengaruh Variasi Konsentrasi Pelarut Etanol terhadap %Yield Ekstrak

Pada penelitian ini dilakukan ekstraksi zat warna alami dari bahan baku kayu secang menggunakan metode *Ultrasound*

Assisted Extraction (UAE). Proses ekstraksi zat warna alami dilakukan dengan pemaparan gelombang ultrasonik yang berasal dari *ultrasonic cleaning bath* dengan frekuensi sebesar 40 kHz. Rasio yang digunakan pada penelitian ini yaitu 0.005 g/mL. Waktu ekstraksi zat warna alami dari kayu secang yaitu 20 menit. Temperatur ekstraksi zat warna alami dari kayu secang 60 °C. Pelarut yang digunakan dalam proses ekstraksi yaitu etanol dengan variasi konsentrasi 0% (aquades), 20%, 40%, 60%, 80% dan 96%. Berdasarkan Gambar 4.3 dapat diketahui bahwa ekstraksi zat warna dari kayu secang menghasilkan %yield yang relatif konstan pada konsentrasi etanol 40%, 60% dan 60%. Hasil %yield tertinggi dicapai pada pelarut etanol 60%.



Gambar 4.3 Pengaruh Konsentrasi Etanol Terhadap Hasil Ekstraksi Zat Warna Alami Menggunakan Metode UAE

Pelarut pada proses UAE juga bertindak sebagai medium rambatan gelombang ultrasonik. Gelombang ultrasonik akan menginduksi terjadinya fenomena kavitasi yang berperan dalam proses ekstraksi zat warna. Viskositas pelarut dapat mempengaruhi pembentukan kavitasi. Viskositas suatu pelarut berbanding lurus terhadap peningkatan konsentrasi. Viskositas

atau kekentalan yang besar akan menghambat pembentukan kavitasi sehingga hasil ekstraksi menurun (Mason, 2004). Oleh karena itu, terjadi penurunan %yield ekstrak dari konsentrasi etanol 80% hingga 96%.

Peningkatan hasil ekstraksi pada pelarut etanol 20% hingga 80% terjadi karena adanya kandungan air pada pelarut sehingga meningkatkan *swelling* material kayu secang. Adanya *swelling* material dapat meningkatkan area kontak antara matriks tanaman dengan pelarut sehingga dapat meningkatkan hasil ekstraksi (Huang, 2009).

Perubahan polaritas pelarut mempengaruhi hasil ekstraksi zat warna dari kayu secang. Pelarut aquades (etanol 0%) memiliki kepolaran yang besar dengan indeks kepolaran 9.0 sedangkan etanol 20% memiliki indeks kepolaran 8.2. Penurunan polaritas dapat mempengaruhi kemampuan pelarut untuk mengekstrak zat warna. Sesuai prinsip *like dissolved like*, senyawa zat warna alami lebih mudah terekstraksi apabila memiliki kecocokan terhadap pelarut yang digunakan pada proses ekstraksi (Tang, 2005).

Pada penggunaan etanol 60% diketahui memiliki indeks kepolaran antara 7.1 – 6.2, meskipun nilai kepolaran lebih rendah daripada aquades tetapi hasil ekstraksi zat warna alami yang diperoleh lebih besar daripada hasil ekstraksi menggunakan pelarut aquades. Hal ini menunjukkan bahwa ekstrak zat warna alami dari kayu secang mengandung senyawa yang bersifat *lipophilic*. Senyawa *lipophilic* sukar larut dalam pelarut polar dan akan mudah larut dengan pelarut yang memiliki tingkat kepolaran sama atau mendekati tingkat kepolaran senyawa tersebut (Rouhani, 2009).

Tabel 4.1 menunjukkan perbandingan hasil ekstraksi zat warna dari kayu secang menggunakan pelarut aquades dan pelarut etanol 60%. Terjadi peningkatan % yield zat warna kayu secang sebesar 28.4365%. Penggunaan pelarut etanol 60% memberikan % recovery untuk ekstrak kayu secang sebesar 80.3404%.

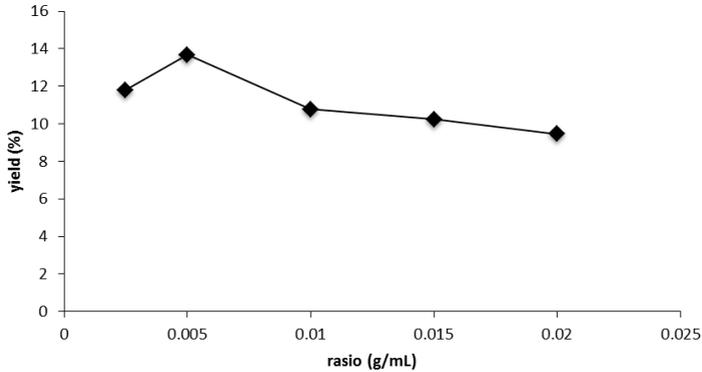
Tabel 4.1 Perbandingan Hasil Ekstraksi Zat Warna dari Kayu Secang Menggunakan Pelarut Aquades dan Etanol 60 %

Bahan baku	%Yield		%peningkatan
	Aquades	Etanol 60%	
Kayu Secang	10.6483	13.6763	28.4365%

4.3 Pengaruh Variasi Rasio Bahan Baku terhadap %Yield Ekstrak

Pada penelitian ini dilakukan ekstraksi zat warna alami dari bahan baku kayu secang menggunakan metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE). Proses ekstraksi zat warna alami dilakukan dengan pemaparan gelombang ultrasonik yang berasal dari *ultrasonic cleaning bath*. Ekstraksi zat warna alami dilakukan pada frekuensi gelombang ultrasonik sebesar 40 KHz. Rasio yang digunakan pada penelitian ini yaitu 0.0025 g/mL, 0.0050 g/mL, 0.0100 g/mL, 0.0150 g/mL dan 0.0200 g/mL. Ekstraksi zat warna alami dari kayu secang menggunakan pelarut etanol 60% pada temperatur 60°C dengan waktu ekstraksi selama 20 menit.

Berdasarkan hasil penelitian yang tersaji dalam Gambar 4.4 diketahui bahwa rasio optimum untuk ekstraksi zat warna alami dari kayu secang yaitu 0.0050 g/mL. Terjadi peningkatan hasil ekstraksi dari rasio 0.0025 g/mL hingga 0.0050 g/mL kemudian terjadi penurunan hasil ekstraksi seiring peningkatan rasio bahan baku. Peningkatan hasil ekstraksi terjadi karena peningkatan jumlah bahan baku dalam pelarut. Penurunan hasil ekstraksi pada rasio 0.0100 g/mL dan 0.0150 g/mL terjadi karena adanya peningkatan jumlah serbuk kayu secang sedangkan volume pelarut tetap, sehingga kemampuan etanol untuk melarutkan senyawa zat warna dari kayu secang menurun.



Gambar 4.4 Pengaruh Rasio Bahan Baku Terhadap Hasil Ekstraksi Kayu Secang pada Frekuensi Gelombang Ultrasonik 40 kHz dengan Pelarut Etanol 60%

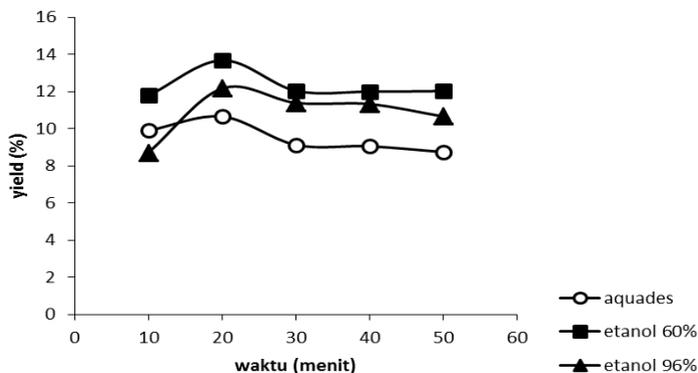
Peningkatan rasio bahan baku terhadap pelarut menyebabkan viskositas pelarut meningkat sehingga menghalangi pembentukan kavitasi. Efek kavitasi merupakan bagian terpenting pada metode *Ultrasound Assisted Extraction* karena dapat merusak dinding sel tanaman sehingga meningkatkan kemampuan penetrasi pelarut ke dalam material tanaman untuk mengekstrak zat warna. Viskositas pelarut yang semakin besar akan meningkatkan gaya kohesif pelarut sehingga tekanan negatif pada daerah rarefraction mengalami penurunan mengakibatkan kavitasi sulit terbentuk (Maran, 2015).

4.4 Pengaruh Variasi Waktu Ekstraksi terhadap %Yield Ekstrak

Pada penelitian ini dilakukan ekstraksi zat warna alami dari bahan baku kayu secang menggunakan metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE). Proses ekstraksi zat warna alami dilakukan dengan pemaparan gelombang ultrasonik yang berasal dari *ultrasonic cleaning bath*. Ekstraksi zat warna alami menggunakan pelarut aquades, etanol 60% dan etanol 96%.

Frekuensi gelombang ultrasonik yang digunakan sebesar 40 KHz. Rasio yang digunakan pada penelitian ini yaitu 0.005 g/mL. Ekstraksi zat warna alami dari kayu secang dengan menggunakan pelarut aquades, etanol 60% dan etanol 96% dilakukan pada temperatur 60°C. Waktu ekstraksi dilakukan selama 10, 20, 30, 40, dan 50 menit.

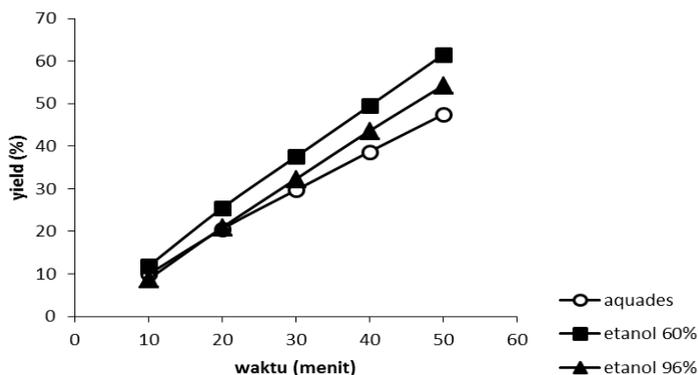
Berdasarkan Gambar 4.5 terjadi peningkatan hasil ekstraksi hingga mencapai kondisi optimum. Pada ekstraksi zat warna dari kayu secang, hasil ekstraksi optimum dicapai pada waktu ekstraksi 20 menit. Peningkatan hasil ekstraksi disebabkan karena pada durasi awal pemaparan gelombang ultrasonik akan meningkatkan *swelling* dan hidrasi material padatan kayu secang akibat adanya efek kavitasi. Efek kavitasi menginduksi terbentuknya mikrojet pada permukaan material yang dapat merusak material dan menyebabkan pelarut mudah berdifusi ke dalam matriks material kayu. Pada kondisi tersebut kemampuan pelarut untuk mengekstrak zat warna semakin meningkat sehingga % yield ekstrak zat warna semakin besar (Maran, 2015).



Gambar 4.5 Pengaruh Waktu Ekstraksi Terhadap Hasil Ekstraksi Zat Warna Alami pada Rasio 0.005 g/mL, Frekuensi Gelombang Ultrasonik 40 kHz

Setelah melewati waktu ekstraksi optimum akan terjadi penurunan hasil ekstraksi. Hal ini dikarenakan tercapai kondisi *equilibrium* antara konsentrasi zat warna dalam padatan kayu sechang dengan konsentrasi zat warna pada pelarut (*bulk solution*). Paparan gelombang ultrasonik yang melalui pelarut secara terus menerus akan menyebabkan destruksi struktur zat warna (Maran, 2015). Degradasi struktur zat warna tersebut diprediksi membentuk suatu senyawa yang mudah larut dalam pelarut aquades dan mudah menguap. Senyawa hasil degradasi akan menguap bersama pelarut ketika melalui proses pengeringan (Ahn, 2014).

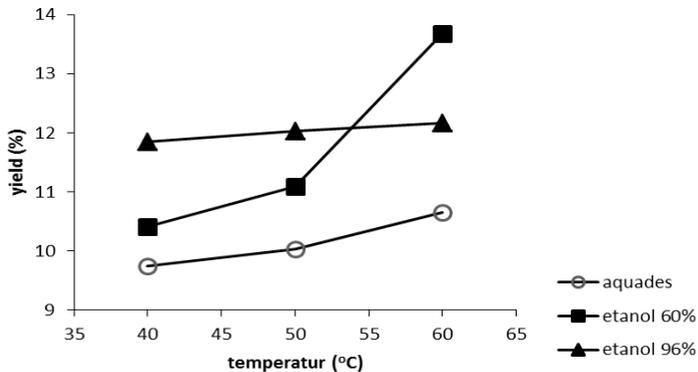
Pada Gambar 4.6 dapat dilihat bahwa akumulasi %yield terbanyak didapatkan dengan menggunakan pelarut etanol 60% yaitu sebesar 61.5068%, sedangkan untuk pelarut aquades dan etanol 96% masing masing hanya mendapatkan akumulasi %yield sebanyak 47.4477% dan 54.2368%. Peningkatan %yield secara signifikan terjadi dengan menggunakan pelarut etanol 96% dari waktu 10 menit hingga 20 menit, peningkatan %yield yang terjadi yaitu sebesar 3.4529%.



Gambar 4.6 Akumulasi %yield Hasil Ekstraksi Zat Warna Alami pada Rasio 0.005 g/mL, Frekuensi Gelombang Ultrasonik 40 kHz

4.5 Pengaruh Variasi Temperatur Ekstraksi terhadap %Yield Ekstrak

Pada penelitian ini dilakukan ekstraksi zat warna alami dari bahan baku kayu secang menggunakan metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE). Proses ekstraksi zat warna alami dilakukan dengan pemaparan gelombang ultrasonik yang berasal dari *ultrasonic cleaning bath*. Ekstraksi zat warna alami dilakukan pada frekuensi gelombang ultrasonik sebesar 40 kHz. Rasio yang digunakan pada penelitian ini yaitu 0.005 g/mL dengan menggunakan pelarut aquades, etanol 60% dan 96%. Variasi temperatur ekstraksi yaitu 40 °C, 50°C, dan 60 °C.



Gambar 4.7 Pengaruh Temperatur Ekstraksi Terhadap Hasil Ekstraksi Zat Warna pada Rasio 0.005 g/mL, Frekuensi Gelombang Ultrasonik 40 kHz, Selama 20 Menit

Berdasarkan Gambar 4.7 dapat diketahui bahwa ekstraksi zat warna alami dari kayu secang menghasilkan hasil ekstraksi terbesar 60°C. Temperatur ekstraksi memiliki pengaruh yang besar pada proses UAE. Peningkatan temperatur mempengaruhi penurunan viskositas dan tegangan permukaan pelarut sehingga dapat menurunkan nilai ambang kavitasi. Nilai ambang kavitasi yang semakin rendah menyebabkan gelembung kavitasi lebih

mudah terbentuk. Pemecahan gelembung kavitasi dapat menyebabkan dinding sel tanaman mengalami kerusakan. Kerusakan tersebut mengakibatkan pelarut semakin mudah berdifusi ke dalam matriks tanaman dan mengekstrak zat warna sehingga hasil ekstrak meningkat (Mason, 2004).

4.6 Pengaruh Variasi Frekuensi Gelombang Ultrasonik terhadap %Yield Ekstrak

Pada penelitian ini dilakukan ekstraksi zat warna dari kayu secang menggunakan metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE). Ekstraksi dilakukan menggunakan *ultrasonic cleaning bath* dengan frekuensi 20 kHz dan 40 kHz. Ekstraksi zat warna dilakukan menggunakan pelarut etanol dengan konsentrasi sebesar 60%. Rasio antara bahan baku dengan pelarut yaitu 0.005 g/mL. Ekstraksi zat warna dilakukan pada temperatur 60°C dan waktu ekstraksi selama 20 menit.

Tabel 4.2 Perbandingan Hasil Ekstraksi Zat Warna Alami dari Kayu Secang Variasi Frekuensi 20 kHz dan 40 kHz

Bahan Baku	Yield		%Peningkatan
	20 kHz	40 kHz	
Kayu Secang	13.2888	13.6763	2.9160

Pada Tabel 4.2 dapat diketahui bahwa variasi frekuensi gelombang ultrasonik dapat mempengaruhi hasil ekstrak zat warna dari kayu secang. Terjadi peningkatan hasil ekstraksi zat warna kayu secang sebesar 2.9160%. Pemecahan gelembung kavitasi dipengaruhi oleh frekuensi gelombang ultrasonik. Peningkatan frekuensi gelombang ultrasonik berbanding terbalik dengan ukuran gelembung kavitasi. Semakin besar frekuensi gelombang ultrasonik maka ukuran gelembung kavitasi semakin kecil sehingga waktu pemecahan gelembung lebih cepat. Temperatur pemecahan gelembung kavitasi akan meningkat seiring peningkatan frekuensi gelombang ultrasonik. Efek termal

yang dihasilkan akibat adanya peningkatan temperatur tersebut berperan dalam proses perusakan dinding sel tanaman sehingga dapat meningkatkan hasil ekstraksi (Mason, 2004).

4.7 Perolehan %*Recovery* pada Ekstraksi Metode UAE dengan Metode *Soxhletasi*

Dalam penelitian ini dilakukan perhitungan *recovery* untuk mengetahui pengaruh penggunaan metode UAE dalam mengekstrak sejumlah besar kandungan zat warna alami yang terdapat dalam kayu secang apabila dibandingkan dengan metode *soxhletasi*. Nilai akumulasi *recovery* dapat diperoleh dengan cara membandingkan berat ekstrak pewarna yang didapatkan dari metode UAE yang digunakan dengan berat ekstrak zat warna alami yang didapatkan dari metode *Soxhletasi*. Soxhletasi merupakan ekstraksi secara berkesinambungan, pelarut dipanaskan sehingga menguap, uap pelarut terkondensasi menjadi molekul-molekul air oleh pendingin balik dan turun menyari bahan dalam klongsong dan selanjutnya masuk kembali ke dalam labu leher tiga setelah melewati pipa sifon. Untuk %*yield* zat warna alami yang diperoleh dengan menggunakan metode *Soxhletasi* memiliki nilai sebesar 17.0315%.

Nilai akumulasi *recovery* untuk ekstraksi zat warna alami dengan metode UAE dapat dilihat pada Appendiks B. Dari Appendiks B dapat dilihat bahwa akumulasi %*recovery* tertinggi untuk ekstraksi zat warna alami dengan menggunakan pelarut aquades adalah sebesar 62.5587%. Nilai akumulasi *recovery* tertinggi tersebut diperoleh ketika ekstraksi zat warna alami dilakukan menggunakan gelombang 40 kHz, waktu ekstraksi 20 menit dan rasio antara bahan terhadap akuades sebesar 0.005 g/mL. Sedangkan nilai akumulasi %*recovery* tertinggi untuk ekstraksi zat warna alami dengan menggunakan pelarut etanol 60% adalah sebesar 80.3404%. Nilai akumulasi *recovery* tertinggi tersebut diperoleh ketika ekstraksi zat warna alami dilakukan

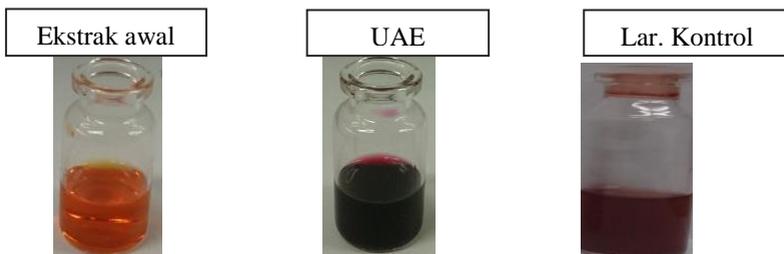
menggunakan gelombang 40 kHz, waktu ekstraksi 20 menit dan rasio antara bahan terhadap etanol 60% sebesar 0.005 g/mL.

4.8 Uji Kualitatif Ekstrak Zat Warna dari Kayu Secang

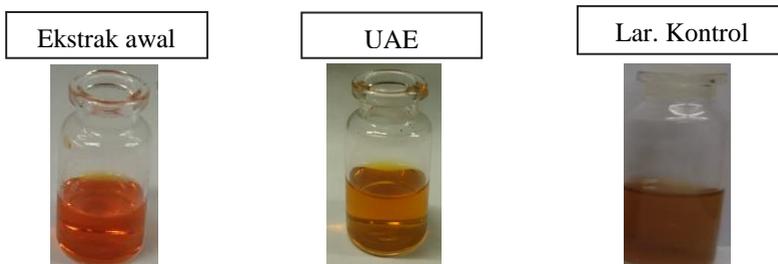
Pengujian kualitatif bertujuan untuk memprediksi senyawa zat warna hasil ekstraksi dari kayu secang. Pengujian kualitatif dilakukan dengan menambahkan suatu reagen pengenal ke dalam larutan zat warna untuk membuktikan adanya senyawa flavonoid, tanin, dan kuinon atau senyawa-senyawa lain yang ingin diketahui. Pada analisa kandungan senyawa flavonoid yang terdapat dalam ekstrak zat warna kayu secang seperti yang tersaji dalam gambar 4.8 (b), digunakan larutan kontrol kuersetin yang merupakan senyawa turunan flavanoid. Dalam prosedur analisa, digunakan magnesium dan HCl pekat dimana ketika sampel ditambahkan dengan HCl maka terjadi perubahan warna dari warna standar yaitu orange-kemerahan menjadi warna jingga/kuning/merah untuk sampel ekstrak zat warna dengan UAE dan larutan kontrol. Dengan adanya perubahan warna tersebut, maka ekstrak zat warna kayu secang yang diuji mengandung senyawa flavonoid karena perubahan warna yang terjadi sama atau mendekati perubahan warna dari kuersetin sebagai larutan kontrol. Dalam prosesnya logam magnesium dan asam klorida akan bereaksi dengan substituent yang terdapat pada cincin A maupun cincin B dari struktur flavonoid. Keberadaan substituent $-OH$ dan $-OCH_3$ akan memberikan perubahan warna merah yang lebih tajam (Robinson, 1995).

Uji kualitatif kuinon terhadap ekstrak kayu secang seperti yang tersaji pada Gambar 4.8 (a), digunakan larutan kontrol zat warna kayu bakau karena berdasarkan penelitian Maulidya dan Ifra pada tahun 2016 bahwa kayu bakau banyak mengandung kuinon yaitu sebesar 22.83%. Pada prosedur analisa, digunakan larutan NaOH 1% dimana ketika ekstrak zat warna kayu secang ditambahkan dengan larutan NaOH 1% maka terjadi perubahan warna dari warna standar yaitu orange-kemerahan menjadi warna

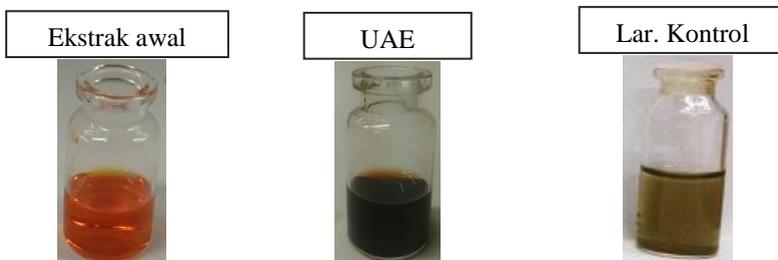
merah pada sampel ekstrak zat warna dengan UAE dan larutan kontrol.



(a)



(b)



(c)

Gambar 4.8 Uji Kualitatif Ekstrak Zat Warna Kayu Secang pada Analisa: (a) Kuinon, (b) Flavonoid dan (c) Tanin

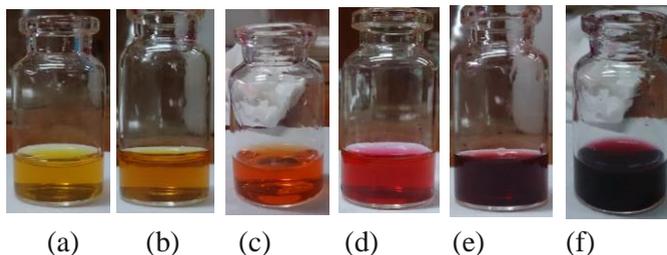
Pada analisa adanya kandungan senyawa tanin yang terdapat dalam ekstrak zat warna kayu secang seperti yang tersaji pada Gambar 4.8 (c), digunakan larutan kontrol asam tannic yang merupakan senyawa turunan flavanoid. Pada prosedur analisa, digunakan larutan FeCl_3 dimana jika terdapat senyawa tanin maka terjadi perubahan warna dari warna standar yaitu orange-kemerahan menjadi warna hijau kehitaman. Uji fitokimia dengan menggunakan FeCl_3 digunakan untuk menentukan apakah sampel mengandung senyawa fenol (-OH) ditunjukkan dengan warna hijau kehitaman atau biru tua setelah ditambahkan dengan FeCl_3 . Hal ini dikarenakan senyawa tanin merupakan senyawa polifenol yang apabila ditambahkan dengan FeCl_3 akan membentuk senyawa kompleks dengan adanya ion Fe^{3+} (Mangunwardoyo *et al.*, 2008). Dari hasil analisa, terjadi perubahan warna dari warna standar yaitu orange-kemerahan menjadi warna coklat kehitaman pada sampel larutan kayu secang yang telah diekstraksi dan larutan kontrol. Dengan adanya perubahan warna tersebut, maka ekstrak zat warna kayu secang yang diuji mengandung senyawa tanin karena perubahan warna yang terjadi sama atau mendekati perubahan warna dari asam tannic sebagai larutan kontrol.

4.9 Uji Ketahanan Zat Warna Terhadap pH

Bahan pewarna alami maupun buatan digunakan untuk memberi warna yang lebih menarik pada makanan. Biasanya orang menggunakan bahan pewarna alami karena lebih aman dikonsumsi daripada bahan pewarna buatan. Bahan alami tidak memiliki efek samping atau akibat negatif dalam jangka panjang. Salah satu kekurangan dari bahan pewarna alami adalah warna yang dihasilkan kurang stabil, mudah berubah oleh pengaruh tingkat keasaman tertentu.

Kayu secang (*Caesalpinia sappan L.*) menghasilkan pigmen berwarna merah bernama brazilein. Pigmen ini memiliki warna merah tajam dan cerah pada pH netral (pH 6-7) dan bergeser kearah merah keunguan dengan semakin meningkatnya

pH. Pada pH rendah (pH 2-5) brazilein memiliki warna kuning (Adawiyah dan Indriati, 2003). Pigmen brazilein dapat diaplikasikan pada makanan dan minuman yang biasanya memiliki pH netral. Berdasarkan percobaan yang telah dilakukan, perubahan warna terhadap pH pada ekstraksi kayu secang dapat dilihat pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Perubahan Warna Ekstrak Kayu Secang terhadap pH: (a) pH 4; (b) pH 5; (c) pH 6; (d) pH 7; (e) pH 9; (f) pH 10

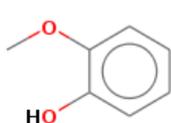
Pengaruh pH yang berbeda menunjukkan adanya kenaikan serapan (absorbansi), dengan semakin bertambahnya pH (semakin basa). Dari pengamatan warna dari zat warna kayu secang setelah dinaikkan pH-nya sampai mencapai pH basa warnanya menjadi merah keunguan. Hal ini berarti pigmen ini tidak stabil pada pH asam (Kurniati dkk, 2012).

Tabel 4.3 Perubahan Warna yang Terjadi pada Ekstrak Kayu Secang terhadap pH

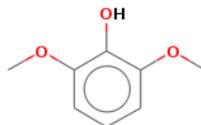
pH	Kondisi	Warna
2-6	Asam	Kuning-orange kemerahan
7	Netral	Merah
8-12	Basa	Merah keunguan

4.10 Uji Kualitatif *Gas Chromatography – Mass Spectrometry* (GC-MS)

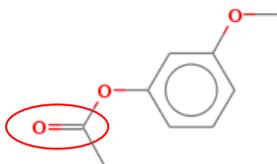
Metode analisa GC-MS adalah suatu metode yang menggabungkan proses kromatografi dan spektroskopi massa. Melalui analisa GC-MS dapat diketahui komponen-komponen senyawa kimia yang diprediksi terkandung dalam suatu zat warna alami. Kayu secang mengandung asam galat, brazilin, brazilein, delta- α -phellandrene, oscimine, resin, resorsin, dan tanin. Berdasarkan analisa senyawa azo yang dilakukan dengan menggunakan GC-MS kayu secang mengandung senyawa naphthalene; 1,3 benzenediamine; benzeneamine, 4-phenylazo; benzeneamine, 2-methyl; (1,1-biphenyl)-4,4-dimine; benzenediamin, 4-methoxy; dan benzenediamine,4,4-thiobis.



(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar 4.10 Struktur Kimia Komponen Teridentifikasi dalam Ekstrak Kayu Secang. (a) Phenol, 2-methoxy, (b) Phenol, 2,6-dimethoxy, (c) Phenol, 3-methoxy, (d) Hexadecanoic acid, methyl ester

Analisa kualitatif zat warna kayu secang dilakukan dengan cara melarutkan ekstrak kayu secang dalam pelarut etanol. Hasil analisa GC-MS untuk ekstrak kayu secang diperoleh beberapa senyawa yaitu phenol, 2-methoxy %area sebesar 5.81; phenol, 3-methoxy dengan %area sebesar 6.73; phenol, 2,6-dimethoxy dengan % area sebesar 4.06; hexadecanoic acid, methyl ester dengan %area sebesar 1.51. Beberapa struktur komponen ekstrak secang yang teridentifikasi tersaji pada Gambar 4.10.

Senyawa dari hasil analisa GC-MS ini akan digunakan untuk mengkonfirmasi ada atau tidaknya gugus kromofor. Dari hasil analisa yang diperoleh pada GC-MS, terdapat senyawa yang memiliki gugus kromofor. Sebagai contoh adalah senyawa phenol, 3-methoxy dengan %area 6.73, dan hexadecanoic acid, methyl ester dengan %area sebesar 1.51. Dari hasil analisa ini tidak teridentifikasi senyawa brazililein yang merupakan sumber warna merah pada kayu secang ataupun senyawa azo lain seperti yang disebutkan pada hasil analisa kayu secang, hal ini dikarenakan ekstrak kayu secang yang tidak stabil sehingga mudah terdegradasi oleh cahaya. Hasil pengujian senyawa kimia dari analisa GC-MS yang telah dilakukan dapat dilihat pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Kandungan Senyawa Kimia pada Ekstrak Kayu Secang Berdasarkan Analisa GC-MS

No.	Senyawa Kimia	Hasil Pengujian
1.	Flavonoid	+
2.	Saponin	+
3.	Alkaloid	+
4.	Tanin	+
5.	Fenolik	+
6.	Triterpenoid	+
7.	Steroid	-
8.	Glikosida	+

Berdasarkan penelitian dari (Kurniati dkk, 2012) mengatakan bahwa adanya sinar matahari menyebabkan degradasi pigmen yang ditunjukkan penurunan serapan (absorbansi), dimana perubahan pigmen semakin bening kemudian warna merah tidak terlihat. Absorbansi semakin menurun dengan semakin lamanya penyinaran matahari.

Menurut Lydia dkk (2001) yang meneliti pengaruh sinar matahari terhadap ekstrak pigmen kulit buah rambutan menyatakan bahwa adanya sinar matahari menyebabkan penurunan stabilitas warna sehingga mengalami degradasi pigmen yang ditunjukkan dengan penurunan nilai serapan (absorbansi). Penelitian Jenie dalam Lidya dkk (2001) menyatakan bahwa waktu penyinaran 24 jam menyebabkan degradasi pigmen mencapai 56% diduga cahaya matahari menyebabkan kerusakan pada bahan pangan. Hal ini kemungkinan disebabkan karena sinar matahari mengandung ultra violet yang memiliki energi yang besar dan dapat menyebabkan terjadinya reaksi fotokimia yang akan menyebabkan terbentuknya radikal bebas sehingga produk menjadi tidak stabil.

BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

1. Ekstraksi zat warna alami dari kayu secang menggunakan metode UAE memberikan hasil terbaik pada kondisi operasi sebagai berikut :
 - Penggunaan pelarut etanol pada konsentrasi 60% dapat meningkatkan yield sebesar 28.4365% dibandingkan aquades.
 - Ekstraksi zat warna alami dari kayu secang menggunakan metode UAE dengan pelarut etanol 60% memberikan hasil ekstraksi terbaik pada rasio 0.005 g/mL.
 - Ekstraksi zat warna alami dari kayu secang menggunakan metode UAE dengan pelarut etanol 60% memberikan hasil ekstraksi terbaik pada waktu ekstraksi selama 20 menit.
 - Ekstraksi zat warna alami dari kayu secang menggunakan metode UAE dengan pelarut etanol 60% memberikan hasil ekstraksi terbaik pada temperatur ekstraksi 60°C.
 - Variasi frekuensi gelombang ultrasonik yaitu 20 kHz dan 40 kHz mempengaruhi hasil ekstraksi zat warna alami dari kayu secang. UAE pada frekuensi 40 kHz memberikan peningkatan hasil ekstraksi sebesar 2.9160%.
2. Nilai recovery yang didapatkan pada ekstraksi zat warna alami dari kayu secang menggunakan metode UAE pada kondisi optimal dengan metode *soxhletasi* adalah sebesar 80.3404%.
3. Ekstrak kayu secang menghasilkan warna kuning hingga orange kemerahan pada pH asam (2-6), merah pada pH netral

(7) dan bergeser kearah merah keunguan dengan semakin meningkatnya pH.

5.2 Saran

Pengembangan metode UAE untuk ekstraksi zat warna alami dari kayu secang memiliki potensi besar untuk terus dikembangkan. Modifikasi metode UAE dengan menggunakan aliran udara untuk meningkatkan %yield yang didapat.

Zat pewarna yang terkandung dalam kayu secang sangat mudah terdegradasi oleh cahaya yang mengakibatkan rusaknya zat warna, sehingga perlu dilakukan penelitian untuk menentukan kondisi penyimpanan yang baik bagi zat warna dari kayu secang.

DAFTAR PUSTAKA

- Adawiyah, D.R. dan Indriati. 2003. Color stability of natural pigmen from secang woods (*Caesalpinia sappan* L.). Proceeding of thr 8th Asean Food Confrence; Hanoi 8-11 October 2003
- Adawiyah, D.R.,Lioe, H.N., Anggraeni, R. 2012. Isolation and characterization of the major natural dyestuff component of Brazilwood (*Caesalpiniasappan*L.).*International Food Research Journal*, Vol 19, hal.537-542.
- Ahn, C., Zeng, X., Li, L., Obendorf, S.K.. 2014. Thermal Degradation of Natural Dye and their Analysis using HPLC – DAD – MS. *Fashion and Textiles*, Vol.1, hal 1 – 13.
- Bechtold, T., Rita, M. 2009. *Handbook of Natural Colorants*.John wiley and sons Ltd. United Kingdom.
- Browning, B.L. 1996. *Methods of Wood Chemistry*.Vol I, II. Interscience Publishers. New York.
- Clydesdale, F.M., Francis, F.J. 1979. *Pigments*. In: *Fennema OR* (ed). Principles of Food Science. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Dwi, C & Novidayasa, I., 2016. *Ekstraksi Zat Warna Alami dari Kayu Bakau dengan Metode Microwave Assisted Extraction*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Fu, Lin-chun, et al. 2008. A New 3-Benzylchroman Derivative From Sappan Lignum (*Caesalpinia sappan*). *Molecules*. Vol. 13 hal 1923-1924.
- Gogate, P.R., R.K. Tayaldan A.B. Prandit. 2006. Cavitation: A Technology on The Horizon. *Current science*, Vol. 91, No.1 hal 35-46.
- Hagerman, A.E. 2002.*Condensed Tannin Structural Chemistry*.Department of Chemistry and Biochemistry, Miami University, Oxford, OH 45056.
- Han, M. D., Kim, E. K. 2007. Antiproliferativeeffects of *Caesalpiniasappan* Extract on human Epthelial Cell Line

- HaCat and Cancer lines. *Journal of Dental Hygiene Science*, Vol. 7, No.1 Hal 31-35.
- Hariana, Arif. 2006. *Tumbuhan Obat dan Khasiatnya Seri 3*.Penebar Swadaya.Depok.
- Huang, W., Xue, A., Niu, H.,Jia, Z.,Wang, J., 2009. Optimised ultrasonic-assisted extraction of flavonoids from *Folium eucommiae* and evaluation of antioxidant activity in multi-test systems in vitro. *Food Chemistry*, Vol. 114, hal. 1147–1154.
- Kumbasar, E. A. 2011. *Natural Dyes*.InTech. Croatia.
- Kurniati, Nunik, Agung Tri P. dan Winarni. 2012. Ekstraksi dan Uji Stabilitas Zat Warna Brazilein dari Kayu Secang (*Caesalpinia sappan* L.). *Indonesian Journal of Chemical Science*. Universitas Negeri Semarang.
- Lydia S. Wijaya, Simon B. Widjanarko, dan Tri Susanto. 2001. Ekstraksi dan Karakteristik Pigmen dari Kulit Buah Rambutan. *Binjai Biosain*, Vol. 1 No. 2, 42-53 .
- Mangunwardoyo,W.,Lily I.,Endang S.H. 2008. *Analisis Senyawa Bioaktif dari Ekstrak Biji Picung (Pangium edule Reinw) segar*. *Berita Biologi* 9 (3).
- Maran, J.P., Priya, B., Nivetha, C.V., 2015. Optimization of ultrasound-assisted extraction of natural pigments from *Bougainvillea glabra* flowers. *Industrial Crops and Products*, Vol. 63, hal.182–189.
- Mason, T. J., Dietmar, P. 2004. *Practical Sonochemistry : Power Ultrasound Uses and Application 2nd edition*. Horwood Publishing. USA.
- Mastuti, E, E.F. Kim dan M.E. Christanti. 2012. *Ekstraksi Senyawa Brazilin dari Kayu Secang Sebagai Bahan Baku Alternatif untuk Zat Warna Alami*. Universitas Sebelas Maret, Vol. 11. No.1. Hal 1-5.
- Mc. Cabe, W. L., Smith, J. C. and Hariott, P. 1993. *Unit Operation of Chemical Engineering*.MC Graw Hill Book Co. Singapore.

- Padmaningrum, R.T., S. Marwati dan A. Wiyarsi. 2012. *Karakter Ekstrak Zat Warna Kayu Secang Sebagai Indikator Titrasi Asam Basa*. Departemen FMIPA. Universitas Negeri Yogyakarta.
- Robinson, T. 1995. *Kandungan Organik Tumbuhan Tinggi*. Penerjemah: Kosasih Padmawinata. Bandung: ITB-Press.
- Roldán – Gutiérrez, J.M. Ruiz – Jiménez, J., Luque de Castro, M.D. 2008. Ultrasound-assisted dynamic extraction of valuable compounds from aromatic plants and flowers as compared with steam distillation and superheated liquid extraction. *Talanta*, Vol. 75, hal 1369 – 1375.
- Rouhani, S., Alizadeh, N., Salimi, S., Haji – Ghasemi, T. 2009. Ultrasound Assisted Extraction of Natural Pigments from Rhizomes of *Curcuma longa L.* *Progress in Color, Colorants, and Coatings*, Vol. 2, hal 103 – 113.
- Sundari, D., Widowati, L., dan Winarno, M.W. 1998. Informasi khasiat, keamanan dan fitokimia tanaman secang (*Caesalpinia sappan L.*). *Warta Tumbuhan Obat Indonesia*, Vol. 4, hal 1-3.
- Tang, et. al., 2005. Simmondsin Processing Methods and Products. *United States Patent*, Patent No. 6,858,233 B2.
- Taqim, M. 2010. Zat Warna adalah Senyawa Organik Berwarna yang Digunakan untuk Memberi Warna Suatu Objek atau Suatu Kain. <https://www.scribd.com/doc/45938778/> diakses tanggal 13 Agustus 2016.
- Wetwitayaklung, P., Pheachmud T., Keokitichai, S. 2005. The Antioxidant of *Caesalpinia sappan L.* Heartwood in Various Ages. *Naresuan University Journal*, Vol. 13, hal 43-52.
- Warrdiyati, Siti. 2004. *Pemanfaatan Ultrasonik dalam Bidang Kimia*. Puslitbang Iptek Bahan (P3IB)-BATAN. Tangerang.
- Winarno, F.G. 2002. *Kimia Pangan dan Gizi*. PT Gramedia, Jakarta.

Zerrudo, J.V. 1999. *Caesalpinia sappan* L.dalam Lemmens, R., Wulijani, N. *PROSES : Sumber Daya Nabati Asia Tenggara 3, Tumbuhan-tumbuhan Penghasil Warna dan Tanin*. Balai Pustaka. Jakarta.

APPENDIKS A CONTOH PERHITUNGAN

A.1. Contoh perhitungan pengenceran larutan etanol

Etanol 60%

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$V_1 \times 96\% = 200 \text{ mL} \times 60\%$$

$$V_1 = 125 \text{ mL}$$

A.2. Perhitungan %yield ekstrak kayu secang

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{berat ekstrak (g)}}{\text{berat sampel (g)}} \times 100\%$$

Rasio bahan baku = 0.005 g/mL

Waktu ekstraksi = 20 menit

Frekuensi = 40 kHz

Temperatur = 60 menit

Pelarut = Etanol 60%

Berat serbuk kayu secang = 1.0010 g

Berat ekstrak = 0.1369 g

$$\% \text{ yield} = \frac{0.1369 \text{ g}}{1.0010 \text{ g}} \times 100\% = 13.6763 \%$$

A.3. Perhitungan %yield soxhletasi kayu secang

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{berat hasil soxlet kayu secang (g)}}{\text{berat bahan baku kayu secang (g)}} \times 100\%$$

Berat serbuk kayu secang = 1.0005 g

Berat ekstrak = 0.1704 g

$$\% \text{ yield} = \frac{0.1704 \text{ g}}{1.0005 \text{ g}} \times 100\% = 17.0315 \%$$

A.4. Perhitungan % Recovery Ekstrak Kayu Secang

$$\% \text{Recovery} = \frac{\text{berat ekstrak kayu secang (g)}}{\text{berat soxhletasi kayu secang (g)}} \times 100\%$$

1. Pelarut = Aquades
berat ekstrak kayu secang = 0.1066 g
berat soxhletasi kayu secang = 0.1704 g

$$\% \text{Recovery} = \frac{0.1066 \text{ g}}{0.1704 \text{ g}} \times 100\% = 62.5587\%$$

2. Pelarut = Etanol 60%
berat ekstrak kayu secang = 0.1369 g
berat soxhletasi kayu secang = 0.1704 g

$$\% \text{Recovery} = \frac{0.1369 \text{ g}}{0.1704 \text{ g}} \times 100\% = 80.3404\%$$

A.5. Perhitungan %Peningkatan yield

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

Dimana : A = %yield rendah

B = %yield tinggi

1. Pengaruh variasi pelarut
%yield (aquades) = 10.6483%
%yield (etanol 60%) = 13.6763%

$$\begin{aligned}\% \text{ peningkatan} &= \frac{13.6763 - 10.6483\%}{10.6483\%} \times 100\% \\ &= 28.4365\%\end{aligned}$$

2. Pengaruh variasi frekuensi

$$\% \text{ yield (20 kHz)} = 13.2888\%$$

$$\% \text{ yield (40 kHz)} = 13.6763\%$$

$$\begin{aligned}\% \text{ peningkatan} &= \frac{13.6763\% - 13.2888\%}{13.2888\%} \times 100\% \\ &= 2.9160\%\end{aligned}$$

APPENDIKS B

PROSEDUR ANALISA

B.1 Prosedur Analisa Kualitatif Tanin pada Hasil Ekstrak Kayu Secang

1. Menambahkan ekstrak dengan 5 tetes NaCl 10%
2. Menyaring ekstrak dan menambahkan filtrat dengan 5 tetes FeCl₃ 1%.
3. Mengamati apabila berwarna hijau kehitaman menunjukkan adanya tanin (Bechtold, 2009).

B.2 Prosedur Analisa Kualitatif Flavonoid pada Hasil Ekstrak Kayu Secang

1. Menimbang 2 gram serbuk kayu secang kering
2. Menambahkan 10 mL air panas.
3. Memanaskan selama 5 menit.
4. Menyaring dan menambahkan 5 mL filtrat dengan sedikit magnesium, 1 mL asam klorida pekat dan 1 mL isoamil alkohol dan mengocoknya.
5. Mengamati apabila terjadi warna merah / kuning / jingga pada lapisan alkohol menunjukkan adanya flavonoid (Bechtold, 2009).

B.3 Prosedur Analisa Kualitatif Kuinon pada Hasil Ekstrak Kayu Secang

1. Memasukkan 5 tetes ekstrak zat warna ke dalam tabung reaksi.
2. Menambahkan 10 mL etanol 96% ke dalam tabung reaksi.
3. Menambahkan 5 tetes larutan NaOH 1% kedalam tabung reaksi.
4. Mengamati apabila terbentuk warna merah maka menunjukkan adanya senyawa kuinon di dalam ekstrak kayu secang (Bechtold, 2009).

APPENDIKS C TABEL PENGAMATAN

C.1. Pelarut Air

No	Rasio (g/mL)	Suhu (°C)	Waktu (menit)	Frekuensi (kHz)	Berat sampel (g)	Berat gelas beker 600ml (g)	Berat beker glas 600ml + ekstrak (g)
1	0.005	40	10	40	1.0018	200.3325	200.4244
2			20		1.0046	170.9533	171.0512
3			30		1.0008	170.9586	171.0390
4			40		1.0019	165.4409	165.5203
5			50		1.0063	200.3127	200.3911
6		50	10		1.0023	200.3240	200.4117
7			20		1.0016	174.8234	174.9238
8			30		1.0008	174.8540	174.9392
9			40		1.0058	162.6818	162.7551
10			50		1.0020	137.4309	137.4961
11		60	10		1.0021	170.9672	171.0663
12			20		1.0011	200.3106	200.4172
13			30		1.0084	162.6751	162.7671
14			40		1.0001	165.4878	165.5783
15			50		1.0014	174.8492	174.9367

C.2. Pelarut Etanol 60%

No	Rasio (g/mL)	Suhu (°C)	Waktu (menit)	Frekuensi (kHz)	Berat sampel (g)	Berat gelas beker 600ml (g)	Berat beker glas 600ml + ekstrak (g)
1	0.005	40	10	40	1.0007	162.6308	162.7340
2			20		1.0084	170.9584	171.0633
3			30		1.0012	200.3147	200.4177
4			40		1.0015	165.4433	165.5458
5			50		1.0013	174.8062	174.9084
6		50	10		1.0065	170.9556	171.0588
7			20		1.0013	200.3149	200.4260
8			30		1.0002	174.8197	174.9227
9			40		1.0003	200.3113	200.4148
10			50		1.0034	162.6291	162.7319
11		60	10		1.0004	174.8122	174.9300
12			20		1.0010	165.4402	165.5771
13			30		1.0009	165.4426	165.5631
14			40		1.0015	162.6317	162.7518
15			50		1.0005	170.9567	171.0770

C.3. Pelarut Etanol 96%

No	Rasio (g/mL)	Suhu (°C)	Waktu (menit)	Frekuensi (kHz)	Berat sampel (g)	Berat gelas beker 600ml (g)	Berat beker glas 600ml + ekstrak (g)
1	0.005	40	10	40	1.0004	200.3549	200.4313
2			20		1.0007	174.8509	174.9695
3			30		1.0001	162.6731	162.7609
4			40		1.0013	165.4874	165.5709
5			50		1.0009	200.3477	200.4278
6		50	10		1.0032	174.8151	174.9175
7			20		1.0073	170.9575	171.0787
8			30		1.0088	162.6304	162.7503
9			40		1.0016	165.4419	165.5550
10			50		1.0049	170.9579	171.0674
11		60	10		1.0001	170.9839	171.0710
12			20		1.0023	200.3262	200.4481
13			30		1.0002	174.8232	174.9371
14			40		1.0060	162.6487	162.7670
15			50		1.0005	170.9695	171.0761

C.4. Variabel Pelarut Etanol pada rasio 0.005 g/mL

No	Pelarut	Suhu (°C)	waktu (menit)	Frekuensi (kHz)	Berat sampel (g)	Berat gelas beker 600ml (g)	Berat beker glas 600ml + ekstrak (g)
1	0%	60	20	40	1.0011	200.3106	200.4172
2	20%				1.0061	170.9577	171.0791
3	40%				1.0006	162.6286	162.7642
4	60%				1.001	165.4402	165.5771
5	80%				1.0005	165.4378	165.574
6	96%				1.0023	200.3262	200.4481

C.5. Variabel Rasio pada Pelarut Etanol 60%

No	Rasio (g/mL)	Suhu (°C)	waktu (menit)	Frekuensi (kHz)	Berat sampel (g)	Berat gelas beker 600ml (g)	Berat beker glas 600ml + ekstrak (g)
1	0.0025	60	20	40	0.5007	162.6310	162.6901
2	0.005				1.001	165.4402	165.5771
3	0.01				2.0019	174.8137	175.0292
4	0.015				3.0013	170.9562	171.2633
5	0.02				4.0007	165.4355	165.8138
6	0.0025				0.5007	162.6310	162.6901

C.6. Variabel Frekuensi dengan Pelarut Etanol 60%

No	Rasio (g/mL)	Suhu (°C)	waktu (menit)	Frekuensi (kHz)	Berat sampel (g)	Berat gelas beker 600ml (g)	Berat beker glas 600ml + ekstrak (g)
1	0.005	60	20	40	1.0010	165.4402	165.5771
2				20	1.0031	162.6308	162.7641

C.7. Soxhletasi

Berat sampel (g)	Pelarut etanol (mL)	Berat gelas beker 600ml (g)	Berat beker glas 600ml + ekstrak (g)
1.0005	400	170.9641	171.1345

APPENDIKS D TABEL PERHITUNGAN

D.1. %Yield Pelarut Air

No	Rasio (g/mL)	Suhu (°C)	Waktu (menit)	Frekuensi (kHz)	Berat ekstrak (g)	Yield (%)	Akumulasi (%)
1	0.005	40	10	40	0.0919	9.1762	9.1735
2			20		0.0979	9.7452	18.9187
3			30		0.0804	8.0336	26.9522
4			40		0.0794	7.9249	34.8772
5			50		0.0784	7.7909	42.6681
6		50	10		0.0877	8.7499	8.7499
7			20		0.1004	10.0240	18.7738
8			30		0.0852	8.5132	27.2870
9			40		0.0733	7.2877	34.5748
10			50		0.0652	6.5070	41.0817
11		60	10		0.0991	9.8892	9.8892
12			20		0.1066	10.6483	20.5375
13			30		0.0920	9.1234	29.6609
14			40		0.0905	9.0491	38.7100
15			50		0.0875	8.7378	47.4477

D.2. %Yield Pelarut Etanol 60%

No	Rasio (g/mL)	Suhu (°C)	Waktu (menit)	Frekuensi (kHz)	Berat ekstrak (g)	Yield (%)	Akumulasi (%)
1	0.005	40	10	40	0.1032	10.3128	10.3128
2			20		0.1049	10.4026	20.7154
3			30		0.1030	10.2877	31.0031
4			40		0.1025	10.2346	41.2377
5			50		0.1022	10.2067	51.4444
6		50	10		0.1032	10.2534	10.2534
7			20		0.1111	11.0956	21.3489
8			30		0.1030	10.2979	31.6469
9			40		0.1035	10.3469	41.9938
10			50		0.1028	10.2452	52.2389
11		60	10		0.1178	11.7753	11.7753
12			20		0.1369	13.6763	25.4516
13			30		0.1205	12.0392	37.4908
14			40		0.1201	11.9920	49.4828
15			50		0.1203	12.0240	61.5068

D.3. %Yield Pelarut Etanol 96%

No	Rasio (g/mL)	Suhu (°C)	Waktu (menit)	Frekuensi (kHz)	Berat ekstrak (g)	Yield (%)	Akumulasi (%)
1	0.005	40	10	40	0.0764	7.6369	7.6369
2			20		0.1186	11.8517	19.4886
3			30		0.0878	8.7791	28.2678
4			40		0.0835	8.3392	36.6069
5			50		0.0801	8.0028	44.6097
6		50	10		0.1024	10.2073	10.2073
7			20		0.1212	12.0322	22.2395
8			30		0.1199	11.8854	34.1249
9			40		0.1131	11.2919	45.4168
10			50		0.1095	10.8966	56.3134
11		60	10		0.0871	8.7091	8.7091
12			20		0.1219	12.1620	20.8712
13			30		0.1139	11.3877	32.2589
14			40		0.1133	11.3232	43.5821
15			50		0.1066	10.6547	54.2368

D.4. %Yield Variabel Pelarut Etanol pada rasio 0.005 g/mL

No	Pelarut	suhu (°C)	waktu (menit)	Frekuensi (kHz)	Berat ekstrak (g)	Yield (%)
1	0%	60	20	40	0.1066	10.6483
2	20%				0.1214	12.0664
3	40%				0.1356	13.5519
4	60%				0.1369	13.6763
5	80%				0.1362	13.6132
6	96%				0.1219	12.1620

D.5. %Yield Variabel Rasio pada Pelarut Etanol 60%

No	Rasio (g/mL)	Suhu (°C)	Waktu (menit)	Frekuensi (kHz)	Berat ekstrak (g)	Yield (%)
1	0.0025	60	20	40	0.0591	11.8035
2	0.005				0.1369	13.6763
3	0.01				0.2155	10.7648
4	0.015				0.3071	10.2322
5	0.02				0.3783	9.4558

D.6. %Yield Variabel Frekuensi dengan Pelarut Etanol 60%

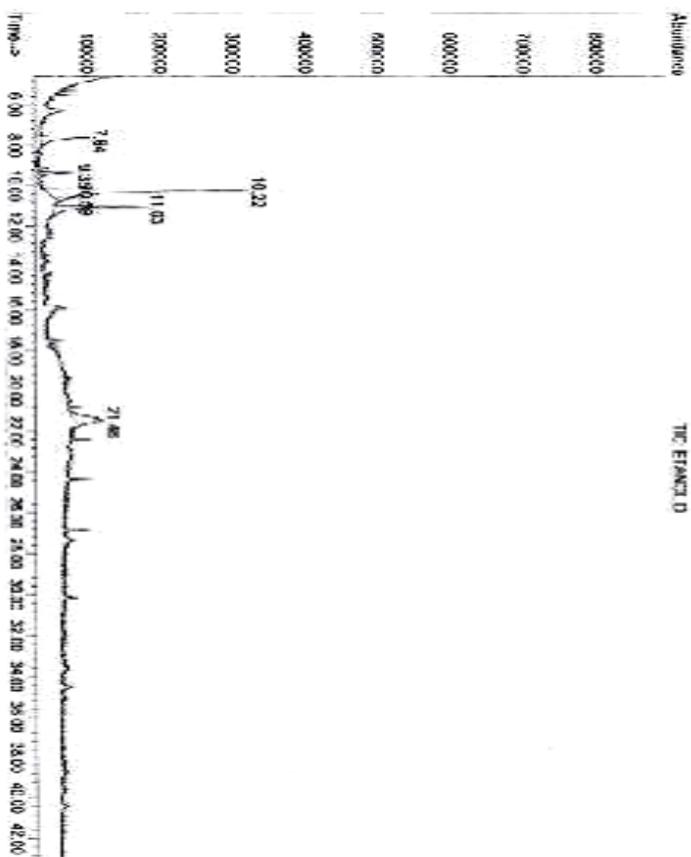
No	Rasio (g/mL)	suhu (°C)	waktu (menit)	frekuensi (kHz)	berat ekstrak (g)	Yield (%)
1	0.005	60	20	40	0.1369	13.6763
2				20	0.1333	13.2888

D.7. %Yield Soxhletasi

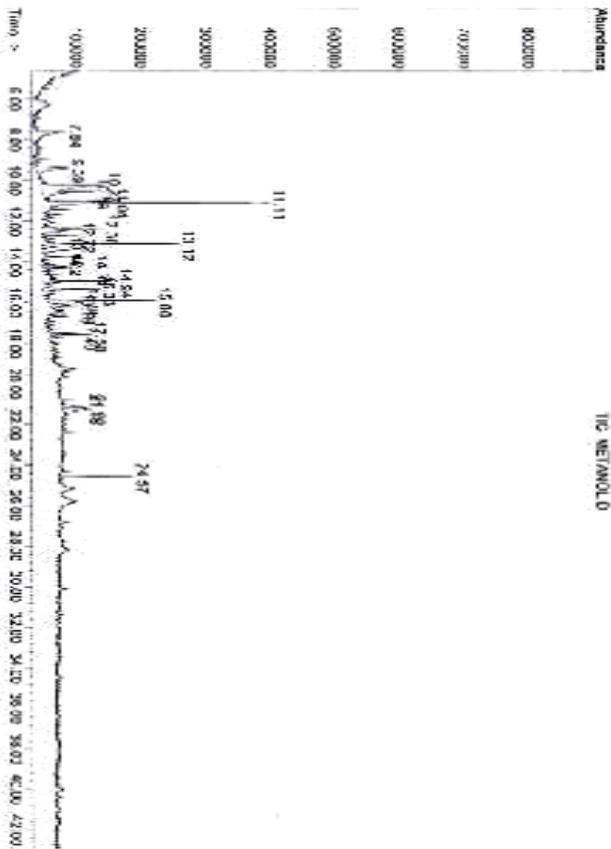
Berat ekstrak (g)	Yield (%)
0.1704	17.0315

APPENDIKS E
HASIL ANALISA

E.1. GC-MS Ekstrak Kayu Secang



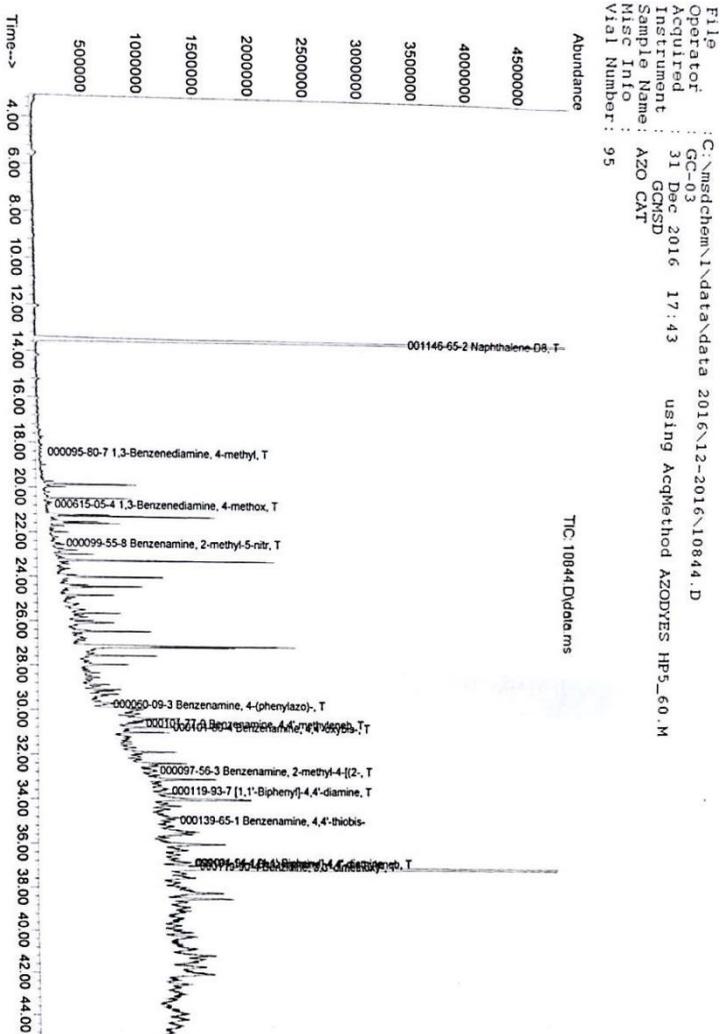
No	Waktu Retensi (menit)	Area	Senyawa	Quality (%)
1	9,35	4,90	Phenol, 3-methoxy	91
2	10,22	48,77	Benzenediol	93
			Resorcinol	90



No	Waktu Retensi (menit)	Area	Senyawa	Quality (%)
1	7.63	4.32	Phenol, 2-methoxy	91
2	9.38	6.73	Phenol, 3-methoxy	93
3	10.59	5.81	Phenol, 2-Methoxy	92
4	11.04	4.06	Phenol, 2, 6-dimethoxy	90
5	11,11	12,74	Phenol	95
6			Profol	91
7	12,36		Phenol, 2-methoxy-4-(propenyl)	96
8	12,72		Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)	98
9	15,33		Phenol, 2, 6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	93
10	16,19	1,51	Hexadecanoic acid, methyl ester	93
11			Pentadecanoic acid, 14-methyl,-methyl ester	91

Merk Agilent Technologies 5973 N Gas Chromatograph dengan Auto Sampler dan Mass Selective Detector 5873 I. Kolom kapiler (Innowax): Panjang : 60 m, Lebar : 0,25 mm, Ketebalan film : 0,25 mm, Temperatur Injektor 290o C, Temperatur detector 2900 C, Program temperatur : 900 C (150 /menit) – 2900 C (20 menit), Gas pembawa : Helium 1 ml/min Constant Flow, Volume Injeksi : 1uL Split (ratio 50:1), Pelarut : Etanol, metanol dan diklorometan 3.

E.2. GC-MS Ekstrak Kayu Secang



Quantitation Report (Not Reviewed)

Data Path : C:\msdchem\1\data\data 2016\12-2016\
 Data File : 10844.D
 Acq On : 31 Dec 2016 17:43
 Operator : GC-03
 Sample : AZO CAT
 Misc :
 ALS Vial : 95 Sample Multiplier: 1

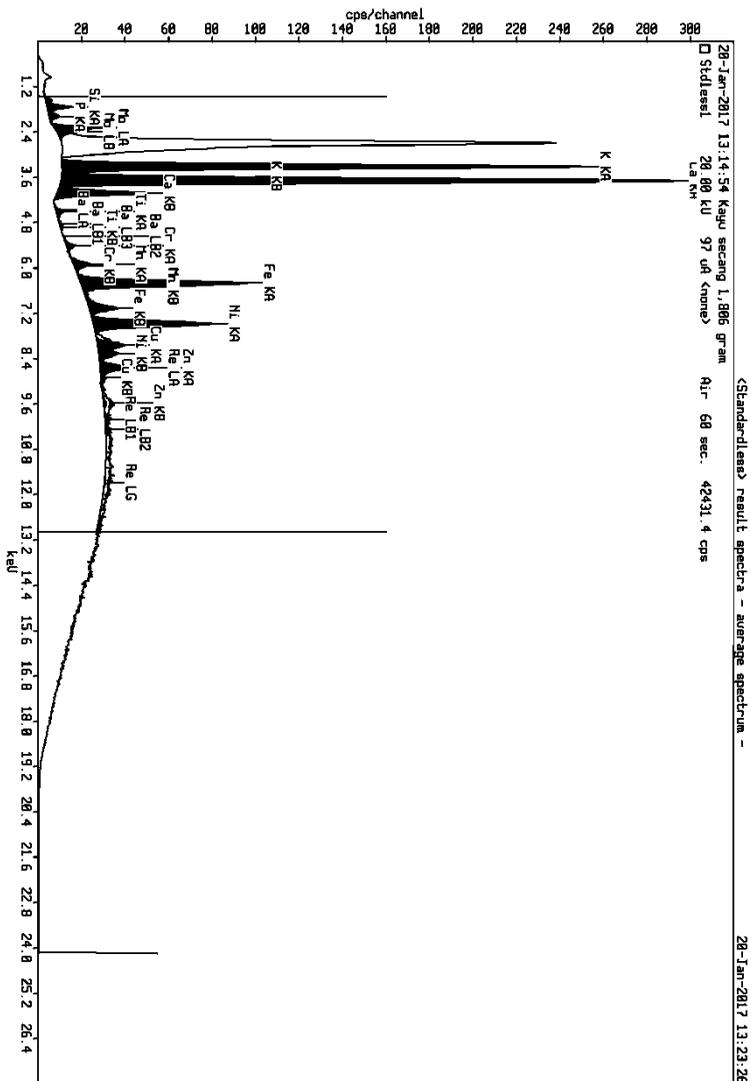
Quant Time: Jan 03 16:43:16 2017
 Quant Method : C:\msdchem\1\methods\cal_azodyes.M
 Quant Title :
 QLast Update : Wed Oct 19 09:51:56 2016
 Response via : Initial Calibration

Compound	R.T.	Q	Ion	Response	Conc	Units	Dev (Min)	Qvalue
Target Compounds								
1) 000062-53-3 Aniline	0.000			0				N.D.
2) 000095-53-4 o-Toluidine	0.000			0				N.D.
3) 000095-68-1 Benzenamin...	0.000			0				N.D.
4) 000087-62-7 2,6-Xylidine	0.000			0				N.D.
5) 000095-54-5 1,2-Benzen...	0.000			0				N.D.
6) 001146-65-2 Naphthalen...	13.476	136	232196980	0	58.19	#	81	
7) 000106-47-8 p-Chloroan...	0.000			0				N.D.
8) 000106-50-3 1,4-Benzen...	0.000			0				N.D.
9) 000120-71-8 p-Cresidine	0.000			0				N.D.
10) 000137-17-7 Benzenamin...	0.000			0				N.D.
11) 000095-69-2 Benzenamin...	0.000			0				N.D.
12) 000095-80-7 1,3-Benzen...	18.425	121	141669	0.03	#	79		
13) 000615-05-4 1,3-Benzen...	20.741	123	40438	0.01	#	34		
14) 000091-59-8 2-Naphthal...	0.000			0				N.D.
15) 000099-55-8 Benzenamin...	22.488	77	131715	0.04	#	40		
16) 000092-67-1 [1,1'-Biph...	0.000			0				N.D.
17) 000060-09-3 Benzenamin...	29.764	92	7427	0.00	#	1		
18) 000101-80-4 Benzenamin...	30.754	200	14557	0.00	#	22		
19) 000092-87-5 Benzidine	0.000			0				N.D.
20) 000101-77-9 Benzenamin...	30.598	198	212666	0.01	#	7		
21) 000097-56-3 Benzenamin...	32.681	106	316688	0.01	#	38		
22) 000838-88-0 Benzenamin...	0.000			0				N.D.
23) 000119-93-7 [1,1'-Biph...	33.584	212	96541	0.00	#	1		
24) 000139-65-1 Benzenamin...	34.901	216	26901	0.00	#	22		
25) 000091-94-1 [1,1'-Biph...	36.785	252	640460	0.03	#	26		
26) 000101-14-4 Benzenamin...	36.817	231	126058	0.01	#	1		
27) 000119-90-4 Benzidine,...	36.971	244	648325	0.04	#	20		

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

cal_azodyes.M Tue Jan 03 16:43:16 2017

E.3. XRF Ekstrak Kayu Secang



Sample results - Averages

Sample ident
Kayu secang 1,806 gram

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	20-Jan-2017 13:06:48
Measurement period - end	20-Jan-2017 13:14:54
Position	1

Compound	Si	P	K	Ca	Ti	Cr	Mn
Conc	5.1 +/- 0.1	0.46 +/- 0.03	30.2 +/- 0.08	44.5 +/- 0.4	0.4 +/- 0.06	0.32 +/- 0.008	0.65 +/- 0.02
Unit	%	%	%	%	%	%	%

Compound	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	Ba	Re
Conc	5.78 +/- 0.007	3.91 +/- 0.02	0.93 +/- 0.007	0.65 +/- 0.01	5.3 +/- 0.05	0.5 +/- 0.04	1 +/- 0.2
Unit	%	%	%	%	%	%	%

BIODATA PENULIS

Penulis 1



Dhiya Dini Azmi, perempuan kelahiran Jakarta, 13 Agustus 1993, merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis pernah menempuh pendidikan di SD Pupuk Kujang Cikampek, SMP Pupuk Kujang Cikampek, SMAI Nurul Fikri Boarding School Anyer. Penulis juga telah menyelesaikan pendidikan Diploma III di Analis Kimia Akademi Kimia Analisis Bogor pada tahun 2014. Untuk memenuhi syarat meraih gelar

Ahli Madya, penulis menyelesaikan Laporan Akhir dengan judul *“Ekstraksi Zat Warna Alami dari Kayu Secang (Caesalpinia sappan Linn) dengan Metode Ultrasound Assisted Extraction untuk Aplikasi Produk Pangan”*. Pada tahun 2015, penulis melanjutkan pendidikan S1 di Departemen Teknik Kimia FTI-ITS lewat program Lintas Jalur. Pada tahun 2016, penulis mengambil bidang studi Proses kimia. Penulis memiliki pengalaman kerja praktek di PT. ABC President bagian *Quality Control* pada tahun 2013 dan PT. Petrokimia Gresik di bagian Perencanaan Proses pada tahun 2016. Agustus 2016, penulis menyelesaikan Tugas Desain Pabrik Kimia sebagai syarat meraih gelar Sarjana dengan judul *“Pra Desain Pabrik Biodiesel dari Biji Nyamplung”*.

Email : dhiyazmi13@gmail.com

BIODATA PENULIS

Penulis 2



Eric Nurandriea F.R, laki-laki kelahiran Bandung, Jawa Barat, 15 September 1992, merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis pernah menempuh pendidikan di SD Negeri Angkasa 3, SMP Katapang, SMA Negeri 1 Soreang. Penulis juga telah menyelesaikan pendidikan Diploma III di Jurusan Analis Kimia Universitas Padjadjaran pada tahun 2014. Pada tahun 2015, penulis melanjutkan pendidikan S1 di Departemen Teknik Kimia FTI-ITS lewat program Lintas Jalur. Pada tahun 2016, penulis mengambil bidang studi Teknologi Proses Kimia. Penulis memiliki pengalaman kerja praktek di Petrokimia Gresik Indonesia. Agustus 2016, penulis menyelesaikan Tugas Pra Desain Pabrik Kimia sebagai syarat meraih gelar Sarjana dengan judul “*Pra Desain Pabrik Biodiesel dari Biji nyamplung*”

Email : nurandrieaeric@yahoo.com