

PENGARUH KATALIS NaOH TERHADAP PROSES METILASI SENYAWA BRAZILEIN PADA EKSTRAK KAYU SECANG (*Caesalpinia sappan linn*)

Zeni Ulma^{1*}, Edia Rahayuningsih², Tutik Dwi Wahyuningsih³

^{1*}Teknik Energi Terbarukan, Jurusan Teknik, Politeknik Negeri Jember, Jl. Mastrip PO BOX 164 Jember.

²Teknik Kimia, Jurusan Teknik, Universitas Gadjah Mada, Jl. Grafika No.2 Kampus UGM, Yogyakarta.

³Kimia, Jurusan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Gadjah Mada, Bulak Sumur, Yogyakarta.

¹zeni@polije.ac.id, ² edia_rahayu@ugm.ac.id, ³ tutikdw@ugm.ac.id

*Penulis korespondensi: zeni@polije.ac.id

Abstrak

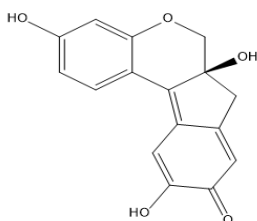
Reaksi metilasi adalah reaksi penggantian atom atau molekul dengan gugus metil. Beberapa parameter yang mempengaruhi proses metilasi antara lain rasio bahan dan waktu metilasi, namun hasil metilasi tidak optimal. Pada penelitian ini dilakukan penambahan katalis pada proses metilasi. Penambahan katalis berpengaruh terhadap peningkatan stabilitas warna ekstrak secang terhadap perubahan pH. Variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah konsentrasi katalis 0; 0,002; 0,01; 0,02; dan 0,04 mol/mL. Parameter yang diuji meliputi stabilitas terhadap pH (2, 3, 5, 7, dan 10) dan degradasi warna terhadap oksidator. Konsentrasi katalis penambahan terbaik adalah pada kisaran 0,002 hingga 0,01 mol/mL. Selain itu, adanya katalis NaOH dalam proses metilasi ekstrak secang juga dapat mengurangi degradasi warna yang disebabkan oleh adanya oksidator.

Kata kunci : Ekstrak Secang, Metilasi, Katalis, Stabilitas pH

1. Pendahuluan

Komponen yang terkandung dalam kayu secang diantaranya adalah *brazilin*, asam galat, minyak atsiri, resin, *tanin* dan polifenol (Perry 1980; Sugati dan Hutapea 1991).

Kusmiati (2014) memaparkan bahwa hasil pengujian fitokimia dari serbuk kayu secang diantaranya adalah *flavonoid*, *saponin*, *alkanoid*, *tanin*, *fenolik*, *triterpenoid*, *steroid*, dan *glikosida*. *Fenolik* merupakan komponen utama ekstrak kayu secang, dan terdiri dari empat sub tipe dengan beberapa senyawa turunannya *Brazilin* : *Brazilin*, *Brazilein*, *3'-O-metilbrazilin*. *Brazilein* (C₁₆H₁₃O₅) merupakan hasil oksidasi *brazilin* yang disebabkan oleh paparan sinar matahari, udara, maupun penambahan basa. Perubahan *Brazilin* menjadi *brazilein* ditandai dengan berubahnya warna kuning menjadi warna merah. Struktur kimia *brazilein* disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur Kimia *Brazilein*

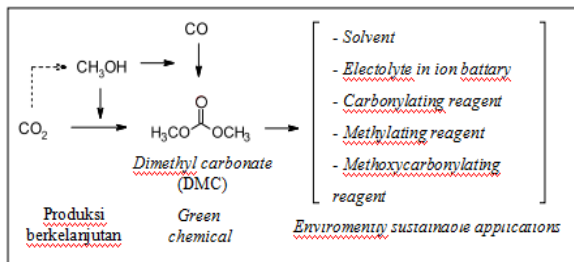
Berdasarkan penelitian Honguluan (2011) diketahui bahwa kandungan *brazilin* yang terkandung dalam kayu secang adalah 21,43%-28,85%, dimana metode isolasi yang digunakan untuk menghasilkan *brazilin* murni adalah metode kromatografi kolom menggunakan fasa diam silika gel dan fasa gerak kloroform dan metanol, dengan perbandingan 1 : 5.

Molekul DMC memiliki dua pusat aktif (metil dan karbonil karbon), yang reaktivitasnya dapat di *setting* pada suhu tertentu, yang dapat disesuaikan pada kondisi percobaan yang diinginkan (Wang, dkk.2016). Hou, dkk.(2011) melakukan penelitian mengenai modifikasi stuktur kimia *cassava* dalam bentuk tepung dengan metode metilasi menggunakan bahan dimetil karbonat (DMC). Dasar pemilihan DMC sebagai agen metilasi karena sifat dan proses produksinya yang lebih ramah lingkungan dibandingkan dengan agen metilasi lainnya seperti yang disajikan pada gambar 2.

Reaksi O-metilasi yaitu penambahan gugus metil pada senyawa organik (Lidyawati, 2012). Pada senyawa *brazilein* terdapat tiga gugus hidroksil yang memungkinkan akan terbentuk gugus ausokrom baru berupa O-metil *brazilein* apabila direaksikan dengan senyawa yang mengandung gugus metil. Namun pembentukan O-metil *brazilein* (O-metilasi) akan

berhasil apabila dilakukan pada suasana basa atau diberikan katalis basa.

Ulma, dkk (2018) menjelaskan bahwa rasio dan waktu metilasi berpengaruh terhadap kestabilan pH pada ekstrak kayu secang. Namun untuk memperoleh hasil yang lebih baik diperlukan katalis agar proses metilasi dapat berjalan secara optimal. Pada reaksi metilasi NaOH berfungsi mengondisikan suasana basa pada ekstrak secang sekaligus berfungsi sebagai katalis. Gugus hidroksil yang terikat pada cincin benzen pada suasana basa akan mudah melepaskan atom hidrogen, sehingga atom oksigen yang tidak stabil akan menyerang dan berikatan dengan gugus metil pada saat ekstrak bereaksi dengan DMC.



Gambar 2. Produksi dan Aplikasi DMC Sebagai *green chemical* (Sang, dkk.2017)

2. Metode Penelitian

2.1. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan penelitian ini terdiri soxlet, labu leher tiga, pipet volum, pipet tetes, batu didih, pemanas mantel, statif, pendingin balik, moor pengaduk dan spektrovivis. Bahan yang digunakan diantaranya adalah Dimetil Carbonat (DMC) diperoleh dari Merck dan Himedia Lab, kayu secang yang diperoleh dari pasar Imogiri dan Beringharjo, Yogyakarta. Kemudian H₂O₂ dengan kadar 30% diperoleh dari Sigma Aldrich melalui distributor CV.

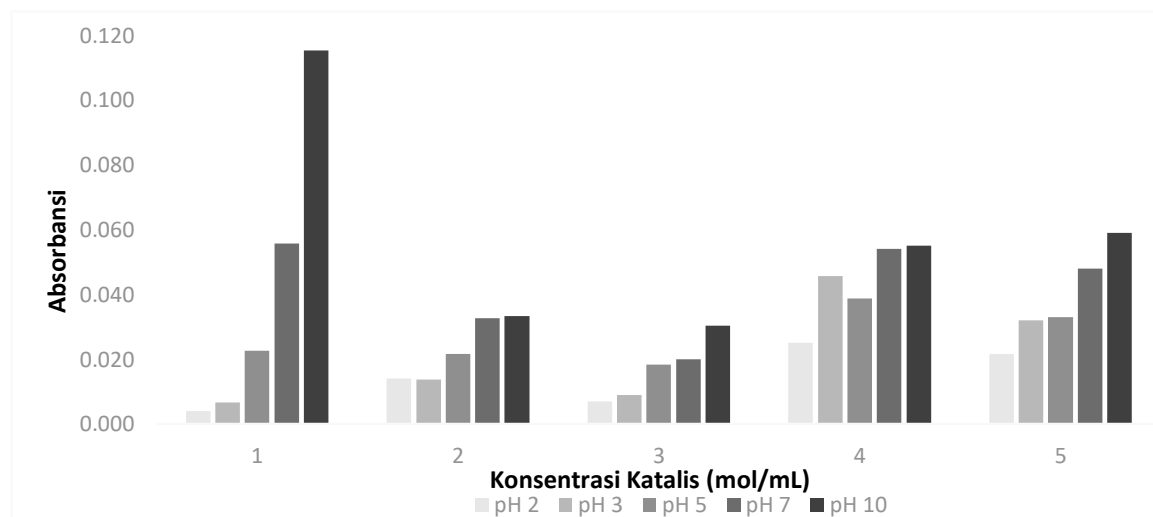
Chemix Pratama, dan NaOH sebagai katalis dan diperoleh dari Sigma Aldrich melalui distributor CV. Chemix Pratama.

2.2. Tahapan Penelitian

Tahapan penelitian meliputi preparasi bahan baku (kayu secang), dimana kayu secang dalam bentuk sudah disisik kemudian dikeringkan terlebih dahulu untuk menghilangkan kadar airnya. Selanjutnya kayu secang dipotong dengan ukuran kurang lebih 2x2 cm. Pemungutan zat warna dilakukan dengan proses ekstraksi berdasarkan kondisi optimum dari penelitian yang sudah dilakukan oleh Wahyuningrum (2003) yaitu pada temperatur 100 °C, menggunakan air sebagai pelarut, dan waktu ekstraksi yaitu 70 menit. Khusus untuk perbandingan berat bahan dan pelarut yang digunakan adalah 30 g/500 mL. Tahap akhir dari penelitian ini adalah metode metilasi menggunakan metode reflux pada kondisi operasi yaitu temperatur 90 °C, kecepatan pengadukan 200 rpm dan penambahan volume DMC 1:100 mL/mL, dan variasi konsentrasi katalis adalah 0; 0,002; 0,01; 0,02; dan 0,04 mol/mL

3. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh konsentrasi katalis terhadap kestabilan ekstrak secang pada perubahan pH dilakukan dengan cara memvariasikan konsentrasi katalis yaitu 0; 0,002; 0,01; 0,02; dan 0,04 mol/mL. Berdasarkan Gambar 3. dapat dilihat bahwa ekstrak tanpa proses metilasi memiliki stabilitas yang rendah. Pada pH asam absorpsi cenderung rendah dan pada suasana basa absorpsi menunjukkan nilai yang cukup tinggi. Proses metilasi dengan penambahan katalis memperlihatkan hasil yang cukup baik. Penambahan katalis 0,002 sampai 0,01 memiliki absorpsi yang relatif stabil. Nilai absorpsi yang dihasilkan berkisar antara 0,010 sampai 0,040.



Gambar 3. Pengaruh pH terhadap nilai absorpsi pada variasi konsentrasi katalis, metilasi tanpa katalis (0), konsentrasi katalis 0,002 mol/mL(2), konsentrasi katalis 0,01 mol/mL(3), konsentrasi katalis 0,02 mol/mL(4), konsentrasi katalis 0,04 mol/mL.

Tabel 1. Pengaruh Variasi konsentrasi katalis terhadap perubahan pH berdasarkan standar RAL system

Variasi pH	Variasi konsentrasi katalis (mol/mL)				
	Control	0,002	0,01	0,02	0,04
2	Dahlia yellow	Broom yellow	Broom yellow	Dahlia yellow	Traffic red
3	Dahlia yellow	Pastel yellow	Dahlia yellow	Pearl ruby red	Traffic red
5	Traffic red	Pastel yellow	Signal red	Pearl ruby red	Traffic red
7	Pearl ruby red	Signal red	Signal red	Ruby red	Pearl ruby red
10	Purple red	Signal red	Signal red	Ruby red	Ruby red



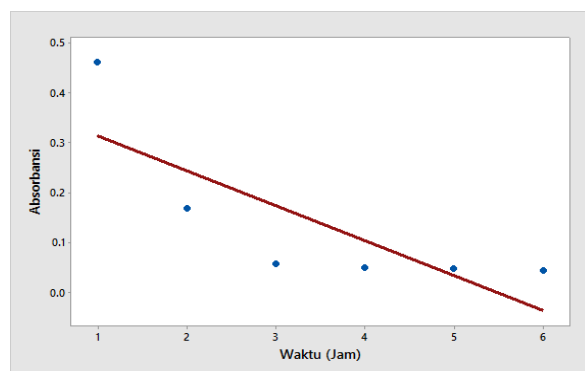
Gambar 4. RAL System untuk standarisasi warna

Berdasarkan hasil tersebut dapat dinyatakan bahwa adanya katalis berpengaruh terhadap kestabilan ekstrak secang pada kondisi perubahan pH. Kehadiran katalis basa akan melepaskan atom hidrogen dari gugus hidroksil dan membentuk senyawa O-metilasi (Lidyawati, 2012), sehingga dengan adanya gugus ausokrom O-metilasi pada senyawa *brazilein* akan meningkatkan stabilitas ekstrak secang terhadap perubahan pH.

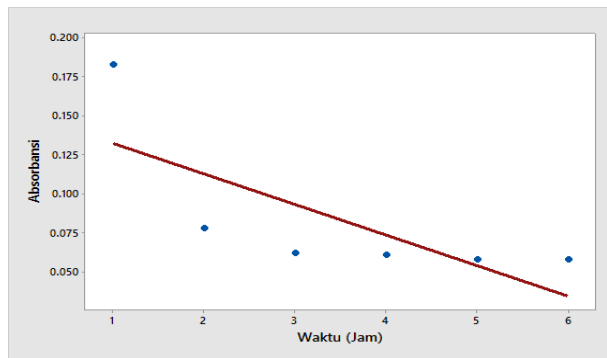
Ditinjau dari standar warna *RAL system* berdasarkan Tabel 4. diketahui bahwa pada variasi rasio warna yang dihasilkan pada range pH tersebut berada pada kisaran warna *broom yellow*, *dahlia yellow*, *pastel yellow*, dan *signal red*. Hasil variasi konsentrasi katalis berdasarkan Gambar 4 dan standar warna RAL yang diketahui memiliki kestabilan absorbansi antara range pH berada pada kisaran 0.002 sampai 0,01 mol/mL. Konsentrasi katalis yang lebih besar akan mempengaruhi warna ekstrak pada saat proses metilasi. Pada penambahan konsentrasi katalis yang terlalu tinggi, warna ekstrak akan berubah menjadi merah keunguan sampai warna ungu, hal ini juga akan mempengaruhi warna hasil metilasi, dimana absorbansi antar variasi pH cenderung fluktuatif bila dibandingkan dengan penambahan katalis pada konsentrasi rendah.

Pada penelitian ini, selain uji stabilitas pH dilakukan pula uji stabilitas ekstrak secang terhadap kehadiran oksidator. Oksidator dalam ekstrak secang mengakibatkan penurunan absorbansi atau berkurangnya kadar warna yang disebabkan oleh penyerangan gugus aktif pada senyawa *brazilein*.

Gambar 5. menunjukkan adanya penurunan absorbansi sebagai fungsi waktu kontak antara ekstrak secang tanpa metilasi dengan oksidator. Pada jam pertama sampai jam ketiga terlihat penurunan absorbansi yang tajam, sedangkan pada jam keempat sampai jam keenam penurunan absorbansi terlihat cukup stabil. Absorbansi yang terbaca pada jam ketiga sampai keenam berada pada kisaran 0,057 sampai 0,043. Lidya, dkk (2001) menyatakan bahwa adanya oksidator akan menyebabkan penurunan serapan (absorbansi) atau berkurangnya kadar pewarna yang disebabkan terjadinya penyerangan terhadap gugus reaktif pada pewarna oleh oksidator, sehingga gugus reaktif yang bersifat memberi warna berubah menjadi tidak berwarna atau mengalami keputaran warna.



Gambar 5. Pengaruh penambahan oksidator terhadap absorbansi ekstrak secang murni.



Gambar 6. Pengaruh oksidator terhadap ekstrak hasil metilasi.

Gambar 6. menunjukkan bahwa ekstrak secang dengan perlakuan metilasi memiliki kestabilan lebih baik terhadap pengaruh oksidator apabila dibandingkan dengan ekstrak secang murni. Ekstrak secang hasil metilasi mengalami kestabilan warna pada jam ke-2, sedangkan ekstrak secang murni mencapai kestabilan pada jam ke-3. Ditinjau dari nilai absorbansi (yang menunjukkan warna) berdasarkan gambar 6. dapat dilihat bahwa ekstrak secang hasil metilasi dengan penambahan katalis memiliki nilai absorbansi lebih tinggi bila dibandingkan dengan ekstrak secang murni. Hal ini menandakan bahwa ekstrak hasil metilasi mengalami tingkat kepudaran atau degradasi warna lebih sedikit bila dibandingkan ekstrak secang murni. Hal ini dikarenakan ekstrak secang yang dimetilasi dengan penambahan katalis NaOH menghasilkan ikatan gugus auksokrom yang lebih kuat.

4. Kesimpulan

Penambahan katalis pada proses metilasi dapat meningkatkan kestabilan warna ekstrak secang terhadap perubahan pH. Penambahan konsentrasi terbaik berada pada kisaran 0,002 sampai 0,01 mol/mL. Adanya katalis pada proses metilasi ekstrak secang juga dapat menurunkan degradasi warna yang diakibatkan oleh kehadiran oksidator.

Datar Pustaka

Hangoluan, B. Y. M., 2011. *Pengembangan Metode Isolasi Brazilin Dari Kayu Secang*. Skripsi Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor. Indonesia.

- Hou, C., Chen, Y., Chen, W., and Li, Wei., 2011. Microwave-Assisted Methylation Cassava Starch With Dimethyl Carbonate. *Journal Carbohydrate Research*. 346, 1178-1181.
- Kusmiati., Demeria., Priadi, D. 2014. Analisa Senyawa Aktif Ekstrak Secang (Caesalpinia Sappan) Yang Berpotensi Sebagai Anti Mikrobial. *Seminar Nasional Teknologi Hijau*.
- Lidyawati. 2012. Studi Reaksi O-Metilasi Eugenol Dengan Metanol Menggunakan Katalis Zeolit KNAX. Skripsi. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Indonesia. Jakarta.
- Lydia, S., Wijaya, S. B., Widjanarko., dan Susanto, T., 2001. Ekstraksi dan Karakterisasi Pigmen dari Kulit Buah Rambutan (Nephelium lappaceum). var. *Binjai Biosain*. Vol. 1. No. 2. 42-53.
- Perry, L. M. 1990. *Medicine Plants of East and South Asia*. The MIT Press. Cambridge. Massachusset and Londong England.
- Sang, H. P., Ji, H. P., Chang, T. S., Rajni, H., 2017. Dimethyl Carbonate as Green Chemical. *Current Opinion in Green and Sustainability Chemistry*. 5, 61-66.
- Sugiyati, S.S., dan Hutapea, J.R.. 1991. *Inventaris Tanaman Obat Indonesia*. Departemen Kesehatan Republik Indonesia, Indonesia.
- Ulma, Z., Rahayuningsih, E., Wahyuningsih, T. D., 2018. Methylation of Brazilin on Secang (Caesalpinia sappan linn) Wood Extract For Maintain Color Stability To The Changes of pH. *Proceeding Material Science And Engineering*. 299.
- Wahyuningrum, M. T., 2003. *Penentuan Kondisi Operasi Optimum Ekstrak Brazilin dari Kayu Secang*. Skripsi. Departemen Teknik Kimia. Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, Indonesia.
- Wang, M.Y., Wang, H. B., Qu, Q. H., He, L. N., 2016. *Industrial Production of Dimethyl Carbonate from CO₂ in China*. Chemisty Beyond Chlorine. Springer International Publishing, 387– 411.
- Wetwitayaklung, P., Peachmud, T., Keokitichai, S., 2005. The Anti Oxidant of Caesalpinia Sappan L. Heartwood in Various Age. *Naresuan University Juournal*. 13, 43-52.