

OPTIMASI POTENSI EKSTRAK RIMPANG TEMULAWAK (*Curcuma xanthorrhiza*) PADA pH BASA SEBAGAI SENSITIZER DSSC

Rifanda Viantiano Harsono, Pirim Setiarso*

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Surabaya, 60231, Indonesia

*Author Utama, email : Pirimsetiarso@unesa.ac.id

Co-author 1, email : rifanda.18008@mhs.unesa.ac.id

ABSTRACT

Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) is a solar cell that is environmentally friendly and practical in its fabrication. DSSC uses natural dyes as sensitizer agents. The purpose of this study was to determine the wavelength absorption area and band gap energy of the curcuma rhizome extract optimally under alkaline conditions which have the potential as a sensitizer in DSSC. Extraction using by maceration method. Analysis of the wavelength absorption of the extracted compounds using a UV-Vis Spectrophotometer instrument. The UV-Vis spectrum of the extract was related to the presence of curcumin compounds in the Curcuma rhizome. Determination of band gap energy using a voltameter instrument. The best band gap energy is found at pH 13, which is 0.42847 eV. Temulawak rhizome extract with ethanol solvent at pH 13 has the potential as a sensitizer in DSSC.

Keywords : DSSC, curcuma rhizome extract, pH, band gap energy

ABSTRAK

Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) merupakan solar sel yang ramah lingkungan serta praktis dalam fabrikasinya. DSSC menggunakan pewarna dari bahan alam sebagai agen sensitizer. Tujuan penelitian ini adalah menentukan daerah serapan panjang gelombang dan energi celah pita dari ekstrak rimpang temulawak optimal pada kondisi basa yang berpotensi sebagai sensitizer pada DSSC. Ekstraksi dilakukan dengan metode maserasi. Analisis serapan panjang gelombang senyawa hasil ekstrak menggunakan instrumen Spektrofotometer UV-Vis Spektrum UV-Vis hasil ekstrak berkaitan dengan keberadaan senyawa kurkumin pada rimpang temulawak. Penentuan energi celah pita menggunakan instrumen Voltameter. Energi celah pita terbaik terdapat pada pH 13 yaitu sebesar 0,42847 eV. Ekstrak rimpang temulawak dengan pelarut etanol pada pH 13 berpotensi sebagai sensitizer pada DSSC.

Kata kunci : DSSC, ekstrak rimpang temulawak, pH, energi celah pita

I. PENDAHULUAN

Energi merupakan salah satu kebutuhan yang sangat penting bagi kelangsungan hidup manusia. Seiring bertambahnya jumlah penduduk, kebutuhan energi juga meningkat secara bersamaan. Hal ini menyebabkan menipisnya sumber-sumber energi yang ada di bumi, terutama sumber energi fosil. Pencarian energi yang murah dan ramah lingkungan terus dikembangkan menuju sumber-sumber terbarukan. Angin, panas bumi, air dan sinar matahari adalah sumber

energi terbarukan yang menjanjikan. Sinar matahari dapat diubah menjadi energi listrik menggunakan sel surya dengan cara mengonversi secara langsung radiasi matahari menjadi sumber energi listrik [1].

Berdasarkan bahan pembuatannya, sel surya atau *solar cell* terdiri atas dua jenis, yaitu sel surya berbahan non organik dan berbahan organik (*Dye Sensitized Solar Cell* atau DSSC). Pada tahun 1991, konsep DSSC pertama kali ditemukan oleh Brian O'Regan dan Michael Gratzel menggunakan

nanopartikel TiO_2 yang tersensitasi pewarna ruthenium. Efisiensi dari perangkat DSSC itu mencapai 14,3% [2]. DSSC biasanya terbentuk oleh empat komponen penyusun di antaranya adalah pewarna fotosensitif, anoda semikonduktor (biasanya TiO_2), elektrolit dengan pasangan redoks (misalnya I^-/I_3^-) dan elektroda lawan (biasanya logam inert, seperti Pt) [3].

Semakin berkembangnya zaman, perangkat DSSC telah diteliti menggunakan pigmen pewarna alami dari ekstrak bahan alam. Pigmen aktif organik dapat ditemukan pada bagian tanaman yang meliputi bunga, daun, buah-buahan, kulit buah serta akar [4].

Komposisi rimpang temulawak dapat dibagi menjadi dua fraksi, yaitu zat warna dan minyak atsiri. Warna kuning pada temulawak disebabkan oleh adanya kurkuminoid. Fraksi kurkuminoid pada rimpang temulawak terdiri dari dua macam, yaitu kurkumin dan demetoksikurkumin. Secara kimia, kurkuminoid (diferulioilmetan) pada temulawak terdapat dua jenis senyawa, yaitu demetoksikurkumin dan bis-demetoksikurkumin [5].

Senyawa kurkumin dalam larutan pada pH asam berwarna kuning muda sampai kuning tua, tetapi berubah menjadi merah hingga merah tua dalam larutan alkali. Degradasi senyawa kurkumin dalam larutan berair dikaitkan dengan proses hidrolisis, dan beberapa penelitian telah menunjukkan bahwa proses degradasi hidrolitik terjadi dengan cepat pada pH di atas netral [6].

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui daerah serapan panjang gelombang dan energi celah pita hasil ekstrak rimpang temulawak pada pH basa. Ekstrak rimpang temulawak pada pH basa diharapkan dapat memberikan perubahan warna dari

kuning menjadi merah, sehingga mampu memberikan daerah *visible* yang lebih besar, dan juga memberikan energi celah pita yang lebih kecil akibat dari degradasi hidrolitik. Analisis daerah serapan panjang gelombang menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. Penentuan energi celah pita menggunakan instrumen Voltameter. Hasil energi celah pita terbaik dari ekstrak, berpotensi sebagai sensitizer pada DSSC.

II. METODE PENELITIAN

Material

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah $\text{NaOH} \geq 99\%$ p.a. (Merck), $\text{HCl} \geq 37\%$ p.a. (SAP Chemical), air demineralisasi (CIMS), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \geq 99\%$ p.a. (Fulltime), rimpang temulawak, kertas saring

Instrumentasi

Peralatan yang digunakan adalah Spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu 1800), Voltameter (797 VA Computrace), Evaporator (Buchi R-300), pH meter digital (ATC), gelas kimia, gelas ukur, pipet tetes, pipet takar, batang pengaduk, spatula, cawan petri, lumpang dan alu, selotip, corong buchner.

Prosedur

Ekstraksi Rimpang Temulawak

Sebanyak 2 kg rimpang temulawak dicuci bersih dengan air, kemudian dikupas kulitnya. Setelah itu rimpang dipotong kecil-kecil dan tipis. Rimpang yang sudah dipotong kemudian dikeringkan dengan oven dengan suhu 60°C selama 12 jam. Suhu dan lama waktu ini merupakan suhu yang optimal untuk pengeringan rimpang menjadi simplisia [7]. Kadar air pada rimpang akan menguap tanpa merusak senyawa kurkumin, sehingga ketika

ekstraksi dengan perlakuan pH hasilnya akan nampak lebih jelas.

Ekstraksi rimpang temulawak dilakukan dengan metode maserasi [8], dengan beberapa modifikasi. Ekstrak rimpang temulawak diperoleh dengan cara mengambil rimpang temulawak kering, kemudian dimaserasi dengan etanol 96% dengan perbandingan sampel:pelarut adalah 1:10. Optimasi pH ekstrak dilakukan dengan mengatur pH menjadi 8 sampai 13 menggunakan NaOH 0,5 M. Maserasi dilakukan selama 24 jam dalam wadah kaca yang ditutup rapat dengan aluminium foil dan terhindar dari cahaya langsung. Selanjutnya hasil ekstraksi disaring untuk mendapatkan filtrat. Filtrat hasil ekstraksi disimpan dalam botol gelap.

Analisis dan Karakterisasi Energi Hasil Ekstraksi Rimpang Temulawak

Ekstrak rimpang temulawak kemudian di uji menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan Voltameter untuk mengetahui nilai absorbansi dan energi celah pita dari optimasi pH.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi Rimpang Temulawak

Hasil ekstrak rimpang temulawak berwarna kuning hingga kuning kemerahan. Perubahan warna pada perlakuan pH ekstraksi dapat dilihat pada Tabel 1. Hal ini dikaitkan dengan senyawa pigmen kurkumin yang ada pada rimpang temulawak

Kurkumin merupakan senyawa pigmen khas temulawak yang kurang larut dalam air. Ekstraksi menggunakan pelarut etanol dapat menghasilkan rendemen dan kadar kurkumin yang optimal daripada pelarut air. Hasil

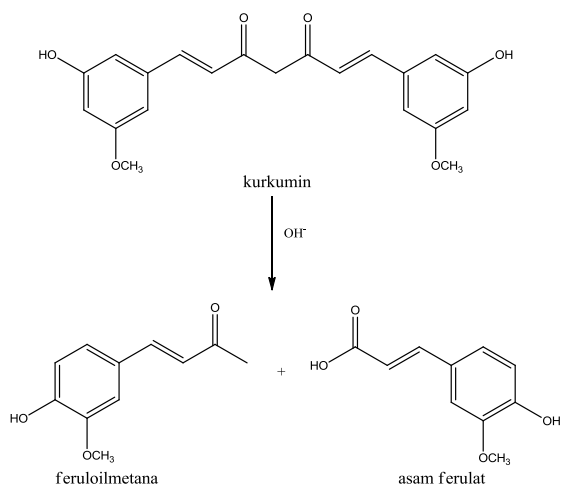
penelitian sebelumnya menunjukkan, ekstraksi rimpang temulawak menggunakan pelarut etanol menghasilkan rendemen sebesar 11,8% sedangkan dalam pelarut air sebesar 9%. Kadar kurkumin ekstrak etanol sebesar 136,02 ppm, sedangkan ekstrak air hanya 21,08 ppm [9]. Hal ini disebabkan karena tingkat kepolaran pelarut etanol sesuai dengan senyawa metabolit sekunder selain kurkumin yang terkandung pada rimpang temulawak. Senyawa metabolit sekunder pada rimpang temulawak diantaranya adalah terpenoid, alkaloid, flavonoid, minyak atsiri, serta fenol dan turunannya [10].

Tabel 1. Hasil pengamatan warna hasil ekstrak dari variasi pH

pH	Warna Hasil Ekstrak
8	Kuning (+)
9	Kuning (+)
10	Kuning (++)
11	Kuning kemerahan
12	Merah
13	Merah (+)

Kurkumin mengalami degradasi yang cepat melalui hidrolisis basa dan kemudian mengalami fragmentasi molekuler. Degradasi kurkumin telah dilaporkan menghasilkan asam ferulat dan feruloilmetana. Degradasi ini berkisar pada pH 7-10, serta mengalami signifikansi pada pH diatas 11 [6]. Hasil degradasi merubah warna kurkumin yang semula kuning, menjadi merah hingga merah bata. Perubahan warna ini diprediksi mempengaruhi pergeseran area serapan *visible*, sehingga porsi foton yang masuk akan lebih banyak dikarenakan terjadi perubahan gugus kromofor dan pembelahan gugus auksokrom akibat dari degradasi tersebut.

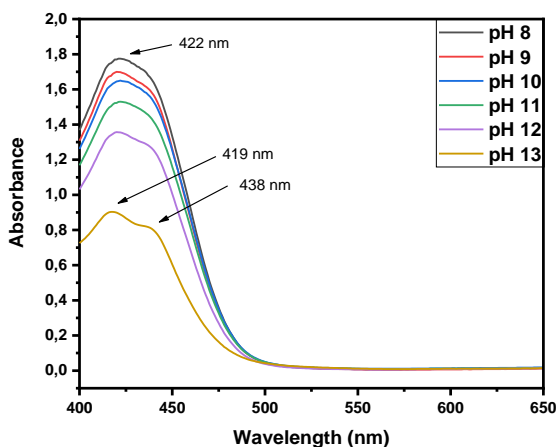
Reaksi hidrolisis kurkumin dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi hidrolisis basa senyawa kurkumin

Analisis Pigmen Warna Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis

Gambar 2 menunjukkan spektrum UV-Vis dari ekstrak rimpang temulawak dengan variasi pH dari 8 hingga 13.



Gambar 2. Spektrum UV-Vis ekstrak rimpang temulawak variasi pH 8-13

Pigmen warna pada temulawak mengandung senyawa kurkumin dengan ciri khas berwarna kuning hingga kuning kemerahan. Panjang gelombang kurkumin berkisar 420-430 nm. Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya, panjang gelombang

maksimum dari kurkumin sebesar 430 dan 423 nm [11,12]. Puncak ini khas untuk kurkumin yang dilarutkan dalam pelarut organik. Kurkumin terdapat dalam bentuk diketo tautomerik dan keto-enol. Persentase tautomer bergantung pada faktor-faktor seperti karakteristik pelarut dan suhu. Dalam larutan bentuk enol mendominasi [6].

Pada Gambar 2, pH 8 sampai 12 menunjukkan puncak serapan yang dihasilkan adalah 422 nm. Kemudian pH 13 menghasilkan puncak serapan kuat pada 419 nm dan puncak lebar pada 438 nm. Pada kondisi ini kurkumin mengalami pergeseran hipsokromik 422 nm → 419 nm akibat dari efek pH pada pelarut. Dalam hal ini kurkumin mengalami hidrolisis basa sehingga mengalami degradasi kemudian memunculkan dua puncak pada spektrum akibat perubahan gugus kromofor. Selain itu semakin tinggi pH absorbansinya semakin menurun. Hal ini dikaitkan dengan kestabilan senyawa kurkumin pada kondisi asam.

Tabel 2. Pengaruh perlakuan pH terhadap absorbansi

pH	Absorbansi
8	1,78
9	1,70
10	1,65
11	1,53
12	1,34
13	0,90

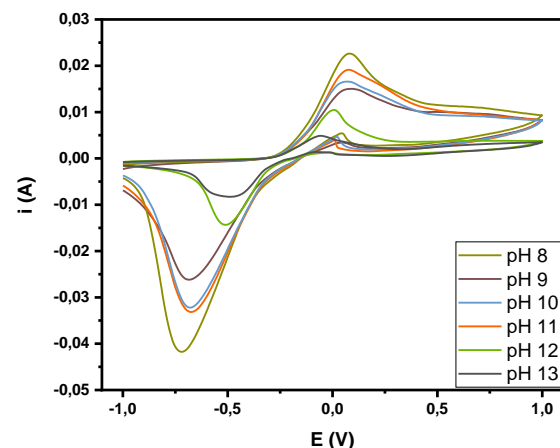
Tabel 2 menunjukkan nilai absorbansi hasil ekstrak. Absorbansi tertinggi terletak pada pH 8, sedangkan absorbansi terendah pada pH 13. Hal ini menunjukkan bahwa semakin sedikitnya konsentrasi molekul yang terkandung akibat degradasi senyawa

kurkumin dari hidrolisis basa dan mengurangi kekuatan pelarut untuk mengekstraknya.

Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa, perlakuan variasi konsentrasi pewarna yang diekstrak menunjukkan pengaruh terhadap absorbansi, dan semakin meningkat seiring dengan besarnya konsentrasi pewarna. Ketika diaplikasikan pada DSSC efisiensinya semakin meningkat, namun ada titik dimana efisiensi DSSC menurun sangat drastis karena konsentrasi pewarna terlalu pekat [13,14]. Kemudian dalam penelitian ini tidak memberi perlakuan konsentrasi pewarna yang diekstrak, namun perlakuan pH yang mengakibatkan konsentrasinya turun secara alami akibat dari proses hidrolisis senyawa kurkumin. Konsentrasi yang terlalu pekat dikaitkan dengan halangan sterik, yang mana molekul pewarna akan sulit berikatan dengan material semikonduktor seperti TiO₂ pada DSSC. Hal ini menyebabkan ketika DSSC disinari cahaya molekul sisa yang tidak berikatan dengan TiO₂ akan menghalangi masuknya cahaya dan malah menjadi inhibitor. Sehingga proses injeksi elektron dari pewarna ke TiO₂ tidak akan berjalan secara maksimal [15].

Karakterisasi Energi Celah Pita Menggunakan Voltametri

Karakterisasi energi ekstrak rimpang temulawak dilakukan dengan instrumen Voltameter, dengan scan rate 20 mV/s, rentang potensial -1 volt hingga 1 volt. Gambar 3 menunjukkan siklik voltamogram dari ekstrak rimpang temulawak dengan variasi pH dari 8 hingga 13.



#

Gambar 3. Siklik voltamogram ekstrak rimpang temulawak variasi pH 8-13

Dari Gambar 3 dapat ditentukan nilai HOMO dan LUMO serta *band gap energy* dari ekstrak rimpang temulawak. *Band gap energy* atau energi celah pita dapat dihitung dengan persamaan berikut [16,17].

$$E_{HOMO} = -(E_{ox} + 4.40) \text{ eV} \tag{1}$$

$$E_{LUMO} = -(E_{red} + 4.40) \text{ eV} \tag{2}$$

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \tag{3}$$

Tabel 3. Nilai HOMO, LUMO, dan energi celah pita ekstrak rimpang temulawak

pH	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)
8	-4,48331	-3,67994	0,80337
9	-4,48926	-3,71564	0,77362
10	-4,47141	-3,72159	0,74982
11	-4,47736	-3,72755	0,74981
12	-4,40595	-3,88822	0,51773
13	-4,34049	-3,91202	0,42847

Celah energi merupakan perbedaan antara ujung atas pita valensi (Ev) dengan ujung bawah pita konduksi (Ec) atau energi minimum yang diperlukan untuk mengeksitasi electron dari pita valensi ke pita konduksi [18].

Dari Tabel 3 dapat diketahui bahwa semakin besar pH, maka energi celah pita

semakin kecil. Hal ini dikarenakan, semakin besar pH akan semakin banyak molekul kurkumin yang terhidrolisis dan juga menurunkan konsentrasi senyawa yang terekstrak. Sehingga perbandingan antara senyawa hasil hidrolisis dan konsentrasinya menghasilkan energi celah pita yang semakin kecil. Energi celah pita terbaik sebesar 0,42847 eV pada pH 13. Dalam hal ini energi celah pita merupakan selisih antara nilai LUMO dan HOMO. Semakin kecil energi celah pita pada pewarna, maka semakin mudah elektron untuk bereksitasi, maka semakin mudah proses penginjeksian elektron ke semikonduktor seperti TiO_2 [19].

Hasil penelitian sebelumnya, energi celah pita pigmen kurkumin yang terdeprotonasi menggunakan K_2CO_3 lebih baik daripada yang tidak terdeprotonasi. Pigmen warna kurkumin tanpa deprotonasi memiliki celah pita yang lebih besar, yang membuatnya sulit untuk menyerap cahaya tampak dan transfer elektron tereksitasi dari tingkat energi LUMO pigmen warna kurkumin ke pita konduksi TiO_2 . Kemampuan pemanenan cahaya pewarna kurkumin terdeprotonasi lebih tinggi daripada kurkumin tanpa deprotonasi. Ketika diaplikasikan pada DSSC efisiensinya mencapai 0,91 %. Ini lebih besar daripada kurkumin yang tidak terdeprotonasi yakni sebesar 0,11 %. Efisiensi ini juga lebih besar dari pada kurkumin yang terdeprotonasi menggunakan diazabisikloundekena (DBU) yaitu 0,65%. Tetapi hal ini memiliki kelemahan. Kurkumin yang terdeprotonasi hanya dapat bertahan selama 1 jam, kemudian warnanya memudar dan memungkinkan ketika diaplikasikan, efisiensi DSSC mulai menurun [20].

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian serta analisis data yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa ekstrak rimpang temulawak berpotensi sebagai *sensitizer* pada DSSC. Pigmen warna pada temulawak dikaitkan dengan senyawa kurkumin. Hasil optimasi pH ekstrak pada kondisi basa, pH 13 menghasilkan energi celah pita terbaik, yaitu sebesar 0,42847 eV.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini tidak didanai dari institusi manapun. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada ibu Vera Dessy Noevita, S.Pd. selaku laboran Kimia Analitik yang membantu persiapan alat-alat penelitian, dan ibu Prof. Dr. Nita Kusumawati, M.Sc. selaku Kepala Laboratorium Jurusan Kimia Unesa yang telah memberi izin untuk melakukan penelitian di laboratorium terkait, dan juga rekan-rekan yang turut membantu kelancaran penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Damayanti, R., Hardeli., Hary S., "Preparasi *Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)* Menggunakan Ekstrak Antosianin Ubi Jalar Ungu (*Ipomoea Batatas L.*)", *Jurnal Sainstek*, 6(2), 145-157, 2014.
- [2] Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Oya, K., Fujisawa, J., & Hanaya, M., "Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes", *Chemical Communications*, 51(88), 15894-15897, 2015.
- [3] T. Ye., J. Wang., G. Dong., Y. Jiang., C. Feng., Y. Yang., "Recent progress in the application of polyoxometalates for dye-sensitized/organic solar cells", *Chinese Journal of Chemistry*, 34, 747-756, 2016.
- [4] Sutikno, Ian Y. & Dany, Sigit S., "An Investigation of pH Effects on the Properties of the Fabricated Banana Flower Extracts-Based Organic Solar Cell", *Oriental Journal of Chemistry*, 33(1), 318-23, 2017.
- [5] Van Nong, Hoang., Le, Xuan Hung., Pham, Nam Thang., Vu, Duc Chinh., Le, Van Vu., Phan, Tien Dung., Tran, Van Trung., & Pham, Thu Nga., "Fabrication and vibration characterization of

- curcumin extracted from turmeric (*Curcuma longa*) rhizomes of the northern Vietnam”, *Springer Plus*, 5: 1-9, 2016.
- [6] Leung, Mandy H.M., Hannah, C., & Tak, W. Kee., “Encapsulation of Curcumin in Cationic Micelles Suppresses Alkaline Hydrolysis”, *Langmuir*, 24, 5672-5675, 2008.
- [7] Saarah, Rifdah. *Pengaruh Suhu dan Waktu Pengeringan Serta Analisis Finansial dalam Pembuatan Simplisia Temulawak (Curcuma xanthorrhiza Roxb)*. Sarjana thesis. Universitas Brawijaya. 2017.
- [8] Jantan, I., Fadlina, C.S., Muhammad, N.Q., and Fhataheya, B., “Correlation between Chemical Composition of *Curcuma domestica* and *Curcuma xanthorrhiza* and Their Antioxidant Effect on Human Low-Density Lipoprotein Oxidation”, *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, 1-11, 2012.
- [9] Ab Halim, M.R., Marina Shah., Muhammad Z.T., Sabariah, I., Roziahanim, M., “Standardization And Phytochemical Studies Of *Curcuma Xanthorrhiza* Roxb”, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 4(3), 606-610, 2012.
- [10] Dermawaty, D.E., “Potential Extract *Curcuma (Curcuma zanthorrhizal, Roxb)* As Antibacterials”, *Journal Majority*, 4(1), 5-11, 2015.
- [11] Mondal, S., Soumen, G., Satya, P., Moulik., “Stability of curcumin in different solvent and solution media: UV-visible and steady-state fluorescence spectral study”, *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 158, 212-218, 2016.
- [12] Mondal, S. & Soumen, G., “Spectroscopic study on the interaction of curcumin with single chain and gemini surfactants”, *Chemical Physics Letters*, 762, 138-144, 2021.
- [13] Muryani, B.Y., Sarifah, N., Kusumawardani, D.R., & Nurosyid, F., “Effect Concentration of Dye Solution Binahong Leaves to the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)”, *International Conference on Science and Applied Science*, 1-4.
- [14] Arifin, Z., Sudjito, S., Denny, W., & Suyitno, S., “Performance Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells Using a Natural Sensitizer”, *Hindawi International Journal of Photoenergy*, 2017, 1-5, 2017.
- [15] Lu”, B.X., Xinliang, M., Jianjun, W., Dingwen, Z., Linlin, Z., Fuqiang, H., Fangfang, X. & Sumei, H., “Improved-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Using Nb-Doped TiO₂ Electrodes: Efficient Electron Injection and Transfer”, *Advanced Functional Materials*, 20, 509-515, 2010.
- [16] Cakar, S. & Mahmut, O., “Fe-tannic acid complex dye as photo sensitizer for different morphological ZnO based DSSCs”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 163, 79-88, 2016.
- [17] Cakar, S., Keziban, A., and Nuray, G., “Synthesis and Characterizations of TiO₂/Ag Photoanodes for used Indigo Carmine Sensitizer Based Solar Cells”, *Celal Bayar University Journal of Science*, 15(1), 23-28.
- [18] Sze, S. M. *Semiconductor Devices Physics* *Technologi Edisi Kedua*. Jhon Wiley dan Sons. INC. 2002.
- [19] Ndeze, Urenyang I., Joseph A., Sabastine C. E., John, F. W., “Comparative performances of nature-based dyes extracted from Baobab and Shea leaves photo-sensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSCs)”, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100-105, 2021.
- [20] Yoon, S. J., I. Lima., J. H. Kim., S. Adhikari., W. Y. Lee., J. K. Lee., N. K. Shrestha., H. Ahn., J. W. Han & S.H. Han., “Deprotonated curcumin as a simple and quick available natural dye for dye sensitized solar cells”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, And Environmental Effects*, 38(2), 183-189, 2016.