

Photosensitizer dari Fraksi Metanol: N-Heksana Buah Cabe Merah (*Capsicum Annum* L.)

Muh. Shiddiq Maming¹, Aisyah¹, Suriani¹, Iswadi²

¹Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Alauddin Makassar,

²Jurusan Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Alauddin Makassar

Email: aisyah@uin-alauddin.co.id

Abstract: A research has been done on the dye components from the extract of red pepper (*Capsicum annum* L) which is potentially used as photosensitizer. This study aims to determine the efficiency and the characteristics of the dye. The efficiency is measured on a cell made of glass ITO 100 Ω and a technical semiconductor TiO_2 . The pepper extract obtained from the ultrasonic maceration by methanol which then purified using a chromatography column using the ratio of 1: 4, 1: 1 and 4: 1 methanol:n-hexane. The results showed that the efficiency of the crude extract, fraction by ratio of 1:4; 1: 1 and 4: 1 are respectively 0.027%, 0.012%, 0.013% and 0.034%. Subsequently, the best efficiency fraction was characterized by using FTIR, UV-Vis and GC-MS. The wavelength of visible light obtained at 466 and 443 nm which is corresponds to the wavelength of carotene. The components indicate absorption at 1631.78 cm^{-1} , 3008.95 cm^{-1} and 2992 cm^{-1} that are characteristic of carotenoid whereas, that of 1739 cm^{-1} and 3446.79 cm^{-1} are carbonyl and hydroxyl group of xantofil. According to the GC-MS fragmentation pattern, the carotenoid compounds identified by mass abundance at 91 and 105.

Keywords: Dye sensitized Solar Cell, photosensitizer, red pepper, ultrasonic maceration

1. PENDAHULUAN

Aktivitas masyarakat akan memerlukan pasokan energi yang semakin meningkat dari tahun ke tahun. Oleh karena itu ketersediaan energi haruslah menjadi perhatian utama. Di Indonesia, kebutuhan energi mengalami peningkatan setiap tahunnya yang dipicu berbagai aktivitas masyarakat yang memerlukan pasokan energi. Aktivitas masyarakat di berbagai bidang meningkatkan kebutuhan akan energi dari tahun ke tahun hingga sekitar 4,7 % (IEO, 2012: 4). Sektor industri merupakan sektor dengan konsumsi energi terbanyak yaitu sekitar 33 % diikuti oleh rumah tangga sebesar 27 %, transportasi 27 %, dan sektor lainnya sekitar 10 % (IEO, 2014: 36).

Suplai energi yang memenuhi kebutuhan nasional dapat diperoleh dari sumber terbarukan dan tidak terbarukan. Penggunaan energi tidak terbarukan masih mendominasi yaitu sebesar 96 %. Energi tidak terbarukan yang berasal dari fosil seperti minyak bumi dengan penggunaan sekitar 48 %, gas 18 % dan batu bara 30 % (IEO, 2014: 2) merupakan energi yang sangat terbatas sehingga setiap saat jumlahnya mengalami penurunan. Berbeda halnya dengan energi

tidak terbarukan, sumber energi terbarukan merupakan sumber daya yang tidak akan pernah habis sehingga penggunaan energi diharapkan beralih pada sumber energi tersebut.

Energi matahari telah dimanfaatkan sebagai penghasil energi listrik dalam bentuk sel surya. Sel surya saat ini memanfaatkan silikon sebagai bahan dasar. Namun sel surya yang berbasis silikon ini merupakan sel surya yang mahal bagi golongan masyarakat bawah. Oleh karena itu dilakukanlah pemanfaatan dari bahan lain seperti zat warna alami. Zat warna dapat digunakan sebagai sel surya dengan mengkombinasikan komponen tertentu seperti bahan titania. Jenis sel surya ini ditemukan oleh Grätzel pada tahun 1991. Sel surya tersebut dikenal sebagai DSSC (*Dye-Sensitized Solar Sel*). Penggunaan DSSC sebagai sumber energi memiliki beberapa keuntungan seperti ketersediaannya yang banyak dan harganya yang murah.

Tumbuhan seperti cabe merah dapat digunakan sebagai zat warna pada DSSC karena memiliki banyak keuntungan, diantaranya karena cabe Cabe merah terdiri beberapa senyawa warna seperti karoten. Turunan karoten yang memberi warna merah seperti kapsantin, kasporubin dan kapsantin-5,6-opoksida sedangkan warna jingga berasal dari α dan β -karoten, xantin, lutein dan β -kriptoxantin (Maria dan Alejo, 2013:19027).

Selain itu tanaman merupakan tanaman hortikultura yang mengalami peningkatan produksi setiap tahun. Tercatat bahwa dari tahun 2005 hingga 2012 produksi mengalami peningkatan dari 1.058,02 ribu ton menjadi 1.650,87 ribu ton (Kementrian Pertanian, 2013: 50). Peningkatan tersebut berpotensi untuk pengembangan sel surya organik dari bahan dasar cabe.

2. METODE PENELITIAN

Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu *Scanning Electron Microscopy* (SEM) Tescan Vega3SB, *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) Shimadzu IRPrestige-21, *Gas Chromatography Mass Spectroscopy* (GC-MS) Thermo, Spektrofotometer Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Shimadzu UV-2600 Series, evaporator, ultrasonik, multimeter digital, oven, neraca, hot plate, pompa vakum, kaca TCO resistensi 100 Ω /sq, potensiometer dan alat-alat gelas.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu cabe merah (*Capsicum annum* L.), titanium dioksida (TiO_2) *food grade*, aluminium foil, aquades (H_2O), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), es batu, iodine (I_2), n-heksana, kalium iodida (KI), karbon, kertas saring, metanol (CH_3OH) dan silika.

Prosedur Kerja

Ekstraksi Cabe merah

a. Ekstraksi

Cabe merah dikeringkan dan dihaluskan. sebanyak 5 gram serbuk ditimbang dan dimasukkan ke dalam gelas piala 100 mL lalu ditambahkan pelarut etanol sebanyak 45 mL dan

diekstraksi dalam *ultrasonic bath* selama 25 menit. Pengerjaan diulangi dengan serbuk cabe yang lain. Fitrat ekstrak disaring dan dikentalkan dengan menggunakan evaporator dan disimpan dalam botol tidak berwarna.

b. Fraksinasi (KKCV)

Zat warna difraksinasi dengan menggunakan kolom kromatografi. Ekstrak cabe merah diimpregnasi pada silika dengan perbandingan 1:3. Rangkaian kolom silika dialiri dengan pelarut n-heksana. Komponen ekstrak difraksinasi dengan menggunakan pelarut metanol : n-heksana (4:1), metanol : n-heksana (1:1) dan metanol : n-heksana (1:4)

Preparasi DSSC

a. Preparasi lapisan TiO₂

Sebanyak 20 gram semikonduktor TiO₂ (teknis) ditimbang lalu dilarutkan dengan aquadest panas kemudian didiamkan selama 30 menit dan disaring. TiO₂ dicampur dengan etanol sebanyak 5 mL dalam gelas piala dan diaduk hingga merata.

b. Membuat elektroda TCO

Kaca TCO disiapkan dengan ukuran 2 x 2 cm. TCO diarsir dengan ukuran 1x1 cm dan ditutup sisi TCO dengan selotif. Semi konduktor dicetak dengan *doctor blade* lalu dipanaskan di atas *hot plate* selama 30 menit.

c. Preparasi Elektrolit

Sebanyak 0,83 gram KI ditimbang kemudian dilarutkan dengan aquades sebanyak 10 mL. Diaduk hingga merata Selanjutnya ditambahkan 0,127 gram Iod hingga terlarut sempurna.

d. Pembuatan Elektroda Pembanding

Kaca TCO dipanaskan dengan nyala lilin hingga terbentuk lapisan berwarna hitam pada permukaannya dan pinggiran karbon dihapus sesuai dengan luas TiO₂ pada elektroda

Rangkaian DSSC dibuat dengan menyusun tiap komponen dengan cara: menambahkan zat warna pada plat TCO-TiO₂ dengan metode penetasan dan membiarkan zat warna menyatu dengan TiO₂. Larutan elektrolit beberapa tetes. diteteskan elektroda dan ditutupi dengan elektroda pembanding. Alat pengukur efisiensi dirangkai yang terdiri dari dua buah multimeter dan potensiometer. Intensitas cahaya matahari diukur dengan menggunakan Luxmeter dan efisiensi ditentukan dengan cara mengatur potensiometer sehingga didapat daya maksimum.

Karakterisasi Zat Warna

Identifikasi zat warna dilakukan pada fraksi kromatografi kolom gravitasi yang memiliki efisiensi yang tertinggi setelah diuji dengan rangkaian DSSC. Instrumen karakteristik zat warna yang digunakan pada penelitian ini adalah IR, GC-MS, FTIR dan morfologi TiO₂ dan zat warna diatas ITO dengan diuji dengan menggunakan SEM.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran efisiensi DSSC dilakukan dibawah cahaya matahari dan intensitas cahaya diukur dengan menggunakan luxmeter. Efisiensi DSSC kemudian diukur arus dan tegangan maksimum diukur dengan menggunakan dua buah multimeter dan sebuah potensiometer 20 k Ω . Potensiometer digunakan untuk mengatur tegangan pada panel sehingga didapatkan daya maksimum. Daya yang diterima (P_{in}) didapatkan dari konversi nilai intensitas cahaya pada luxmeter dengan konstanta sebagai berikut:

$$1 \text{ lux} = 1,464 \cdot 10^{-7} \text{ W/M}^2$$

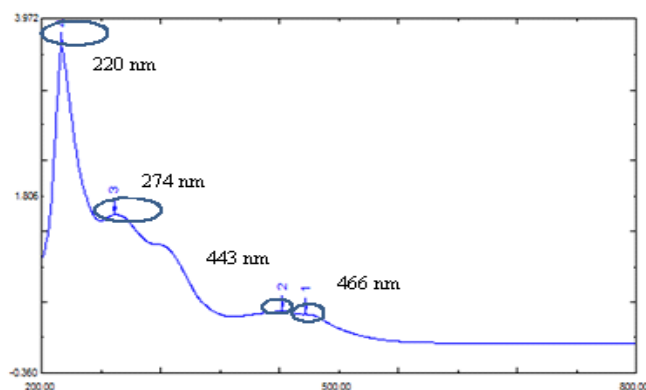
Efisiensi DSSC dengan zat warna ekstrak cabe merah didapatkan sebesar 0,0271% dengan daya maksimum 0,0031 mwatt/cm² dan daya yang diterima 11,3182 mwatt/cm². Nilai ini masih rendah jika dibandingkan dengan efisiensi DSSC pada umumnya sebesar 2-3% (Grätzel, 2001:344).

Nilai efisiensi ekstrak cabe merah setelah dilakukan fraksinasi metanol:n-heksana mengalami peningkatan. Peningkatan efisiensi DSSC setelah fraksinasi dikarenakan berkurangnya pengotor pada ekstrak cabe merah. Nilai efisiensi DSSC pada fraksi metanol: n-heksana 1:4 memiliki efisiensi yang tertinggi yaitu sebesar 0.0337 % dengan daya maksimum 0.004364 mWatt/cm² dan daya yang diterima (P_{in}) yaitu 12.944 mWatt/cm². Peningkatan ini terjadi karena senyawa warna pada cabe didominasi oleh senyawa yang bersifat non polar. penelitian sebelumnya memperlihatkan bahwa pelarut non polar seperti THF dan heksana dapat mengekstraksi senyawa lutein dan β -karoten (Duma dan Alsina, 2012: 107). Untuk fraksi metanol: n-heksana (1:1) dan metanol:n-heksana (4:1) nilai efisiensi berturut-turut 0.0127 % dan 0.0122%.

Morfologi dan Karakterisasi Zat Warna Cabe Merah

a. Ultra Violet Visible (UV-Vis)

Hasil Panjang gelombang dan absorbansi dari keempat puncak dapat dilihat pada Gambar di bawah



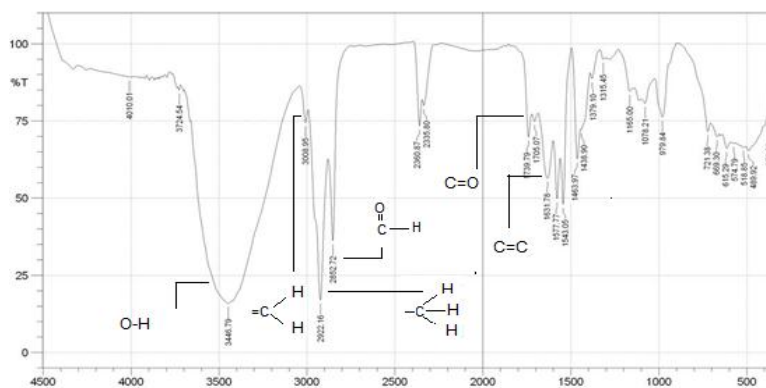
Gambar 1. Spektrum Spektrofotometer Infra Red ekstrak cabe merah hasil KKCVC (metanol: N-heksana (1:4))

Pada Gambar 1 diatas terdapat empat puncak yang terdiri dari dua puncak pada daerah UV dan dua puncak daerah panjang gelombang cahaya tampak. Puncak pada panjang gelombang UV memperlihatkan serapan untuk ikatan n yang tereksitasi menuju π^* yaitu pada panjang gelombang 220 nm dan 274 nm.

Selain itu, pita serapan tersebut menggambarkan bentuk dari ciri khas pita senyawa karotein. Pita serapan panjang gelombang senyawa karoten berdatap tiga puncak pada 400 nm hingga 600 nm bergantung pada jumlah ikatan rangkap yang terdapat molekul tersebut (Kevin, 2004: 59). Serapan pada panjang gelombang tampak merupakan serapan energi yang berperan pada eksitasi elektron zat warna pada DSSC.

b. *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Pengukuran Pengujian pada panjang gelombang infra merah untuk mengetahui keberadaan gugus fungsi pada zat warna tersebut, dengan demikian senyawa turunan karotein dapat diketahui. Beberapa frekuensi dan intensitas gugus fungsi pada zat warna dapat dilihat pada Gambar 2 dibawah.



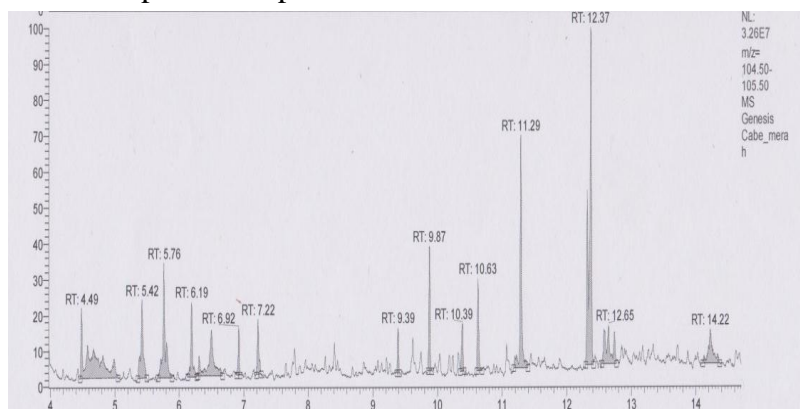
Gambar 2. Spektrum Spektrofotometer UV-Vis ekstrak cabe merah hasil KKC (metanol: N-heksana (1:4))

Gambar diatas memperlihatkan frekuensi bilangan gelombang gugus fungsi. Bilangan gelombang 1631.78 cm^{-1} merupakan frekuensi gugus $\text{C}=\text{C}$ yang dari Selain itu, frekuensi pada bilangan gelombang $3008,95 \text{ cm}^{-1}$ merupakan regangan hydrogen pada ikatan karbon tidak jenuh ($=\text{C}-\text{H}$) dan frekuensi 2922 cm^{-1} merupakan regangan untuk atom hiroden pada karbon jenuh ($-\text{C}-\text{H}$) (Brian, 1985:277-278) Ketiga frekuensi tersebut menggambarkan senyawa karoten hidrokarbon seperti α -karoten dan β -karoten.

Selain itu senyawa turunan karotenoid dengan gugus hidrokarbon terdapat pula frekuensi yang menyatakan keberadaan senyewa xantofil. Frekuensi 1739 cm^{-1} merupakan frekuensi regangan untuk gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$). Senyawa karotein yang memiliki gugus karbonil adalah capsantin dan astaxantin (Brian, 1985: 59). Gugus heteroatom hidroksil juga terdapat pada zat warna tersebut dengan serapan pada bilangan gelombang 3446.79 cm^{-1} . Senyawa karotenoid dengan gugus hidroksil misalnya lutein .

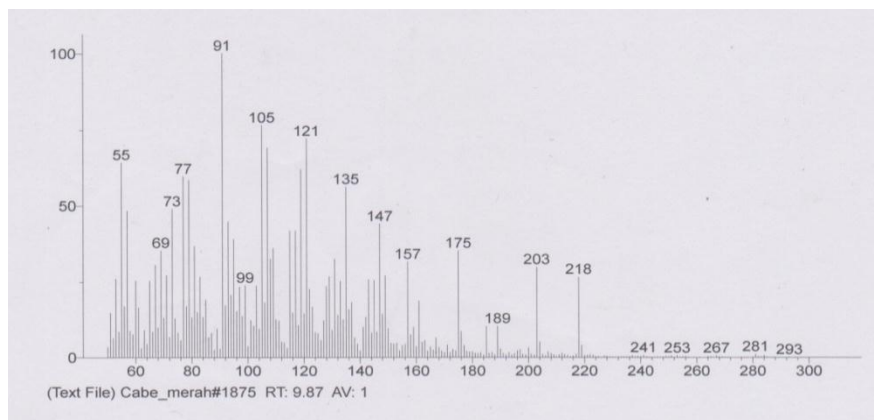
c. Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS)

Adapun hasil GC-MS dapat dilihat pada Gambar 3 di bawah ini:



Gambar 3. Kromatogram Ekstrak Cabe Merah Metanol:n-Heksana (1:4)

Gambar diatas memperlihatkan kromatogram ekstrak cabe merah dan didapatkan fragmentasi karotenoid pada retensi 9.87 menit. Fragmentasi karotenoid dapat dilihat pada gambar dibawah:



Gambar 4. Fragmen berat molekul ekstrak cabe merah hasil KKCVC (metanol: N-heksana (1:4)) pada retensi 9.87 menit

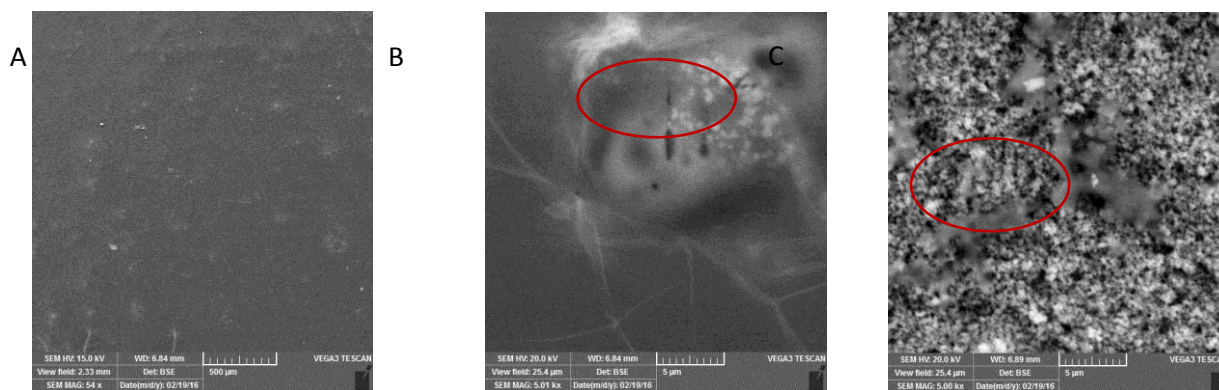
Gambar diatas memperlihatkan fragmen ion pada retensi 9.87 menit dengan kelimpahan ion molekul m/z 91 yang tertinggi. Ion khas dari senyawa karoten adalah 92 dan 106 dari senyawa toluen (C_7H_8) dan xilena (C_8H_{10}) ion $M+1$ dari molekul tersebut (Kevin, 2004: 321). Senyawa pada ion molekul pada berat molekul 91 dan 105 dapat juga merupakan fragmen senyawa isopren dari senyawa karotenoid.

Senyawa ion $C_7H_7^+$ merupakan senyawa ion tropilium yang stabil (Brian, 1985:369) sehingga pada ion ini berada pada kelimpahan terbesar sebesar 100 % merupakan ciri dari ion

molekul lutein (Enzel dan Francis, 1969:736). Ion molekul selanjutnya pada retensi ini yaitu ion molekul m/z 105 merupakan ion molekul $C_8H_9^+$ dan berat ion molekul dengan m/z 121 adalah ion $C_9H_{13}^+$.

e. Morfologi zat warna pada TiO_2

Analisis morfologi zat warna pada TiO_2 dapat menjelaskan hubungan ikatan antara zat warna dan TiO_2 . Interaksi zat warna pada TiO_2 dapat dilihat pada gambar di bawah.



Gambar 5 A. morfologi TiO_2 teknis yang dilapisi zat warna perbesaran 500 μ m; B. Morfologi TiO_2 teknis yang dilapisi zat warna perbesaran 5 μ m dan C. Morfologi TiO_2 teknis yang dilapisi zat warna perbesaran 5 μ m.

Gambar diatas merupakan morfologi dari zat warna pada TiO_2 yang terlihat menggunakan SEM. Gambar A merupakan morfologi yang pada ukuran 500 μ m dan terlihat jelas zat warna menutupi pori dari TiO_2 . Gambar B memperlihatkan beberapa butiran TiO_2 yang tertutupi zat warna sedangkan gambar C merupakan morfologi TiO_2 dengan pori yang terbuka dan zat warna yang terlihat jelas pada bagian TiO_2 yang terlihat buram. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Alwani,dkk (2015:136) dan Wahab dkk (2015: 43-51) yang memperlihatkan morfologi TiO_2 dengan dan tanpa zat warna. Zat warna pada TiO_2 dideteksi dengan adanya penggumpalan TiO_2 yang dikarenakan adanya sebaran zat warna yang tidak merata.

4. PENUTUP

Zat warna yang diperoleh dari fraksi metanol-n heksana 4:1 memberikan nilai efisiensi 0,034%. Nilai ini relatif masih rendah dibandingkan nilai efisiensi sel surya berbasis zat warna anorganik. Komponen utama fraksi ini diduga golongan senyawa karotenoid.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Alwani, dkk. 2015. Effect of Solvents on Extraction of Natural Pigments and Adsorption onto TiO₂ for Dye-Sensitized Solar Cell Applications". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 135: 130-137.
- Davies, Kavin. 2004. *Plant pigment and Their Manipulation*. New Zealand: Blackwell Publishing,
- Dewan Energi Nasional Republik Indonesia"Outlook Energi Indonesia" 2014
- Gracia, Maria del Rocio Gomes, dkk. 2013. Biochemistry And Molecular Biology Of Carotenoid Biosynthesis In Chili Peppers (*Capsicum* Spp). *International Journal of Molecular Sciences* 14(9): 19025-19053.
- Grätzel, Michael. 1991 . A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films *Nature* 353: 737-740
- Kementrian pertanian Republik Indonesia" Laporan Data Kinerja" 2013.
- Lim, Anderly. 2015. "Potential Natural Sensitizer Extracted from the Skin of *Canarium Odontophyllum* Friut for Dye-Sensitizer Solar Cell". *Molecular and Biomolecellar Spectrofotometer* 138: 596-602.
- Mara Duma dan ina Alsina. "The Content of Plant Pigment in Red and Yellow Bell Peppers". *Scintific Pappers* 56 (2012).
- Underwood A.L. dan DayR.A. *Quantitative Analysis*. Terj. Iis Sofian. Analisis Kuantitaif Edisi ke Enam. Jakarta : Erlangga . 1999.
- Yahya, Harun. 2003. *The Creation of The Universe*. terj. Ary Nilandri, Bandung, Dzikra.
- Wahab, Hasbi N., Aisyah, Suriani, Iswadi, 2016. Karakterisasi Zat Warna Tomat (*Solanum Lycopersicum*) Fraksi Metanol:N-Heksan Sebagai Photosensitizer Pada Dye Sensitized Solar Cell (DSSC). *Al-Kimia*, 4(2): 43-51.