Identifikasi dan Kuantifikasi Antosianin dari Fraksi Bunga Rosela (*Hibiscus Sabdariffa* L) dan Pemanfaatannya sebagai Zat Warna Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)

Mitha Dea Anggistia^a, Hendri Widiyandari^b, Khairul Anam^{a*}

^a Organic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

^b Physics Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: k.anam@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:
anthocyanin,
roselle, content,
DSSC solar cells

Abstract

The identification of anthocyanins from the fraction of the Rosela flower (*Hibiscus Sabdariffa* L.) and its use as dye-sensitized solar cell dye (DSSC) has been performed. This study aims to quantify the anthocyanin levels of the rosella fraction and determine the relationship of anthocyanin levels to cell efficiency in DSSC. Methods used were: (i) anthocyanin extraction by maceration, (ii) fractionation of anthocyanin extract by column chromatography with mobile phase was water-methanol (100: 0, 75:25, 50:50, 25:75, 0: 100) and the stationary phase is sephadex LH-20, (iii) identification of anthocyanin compounds with TLC and spotting (AlCl_3 and ammonia vapor), (iv) quantification of anthocyanin levels, (v) application of anthocyanin dyes to DSSC and (vi) characterization of anthocyanin compounds in the fraction which had the highest DSSC performance using UV-Vis and IR spectroscopy. The results showed that the relative levels of anthocyanin influenced the efficiency of DSSC solar cells. The greater the relative levels of anthocyanin, the higher the efficiency of solar cells. Fraction 1 shows the relative value of anthocyanin content of 3.56% and the solar cell efficiency value of $1.014 \times 10^{-4}\%$, while the fraction 2 shows the relative value of anthocyanin content of 40.29% and the efficiency value of the 2nd fraction solar cell that is $6,59 \times 10^{-4}\%$.

Abstrak

Kata Kunci:
antosianin, rosela,
kadar, sel surya
DSSC

Identifikasi antosianin dari fraksi bunga Rosela (*Hibiscus Sabdariffa* L.) dan pemanfaatannya sebagai zat warna dye-sensitized solar cell (DSSC) telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk mengkuantifikasi kadar antosianin dari fraksi bunga rosela dan menentukan hubungan kadar antosianin terhadap efisiensi sel pada DSSC. Metode yang digunakan adalah (i) ekstraksi antosianin dengan maserasi, (ii) fraksinasi ekstrak antosianin secara kromatografi kolom dengan fasa gerak air-metanol (100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100) dan fasa diam sephadex LH-20, (iii) identifikasi senyawa antosianin dengan KLT dan penampak bercak (AlCl_3 dan uap amoniak), (iv) kuantifikasi kadar antosianin, (v) aplikasi zat warna antosianin ke DSSC dan (vi) karakterisasi senyawa antosianin pada fraksi yang memiliki performansi DSSC paling tinggi menggunakan spektroskopi UV-Vis dan IR. Hasil penelitian menunjukkan kadar relatif antosianin mempengaruhi nilai efisiensi sel surya DSSC. Semakin besar kadar relatif antosianin maka nilai efisiensi sel surya semakin tinggi. Fraksi 1 menunjukkan nilai kadar relatif antosianin 3,56% dan nilai efisiensi sel surya yaitu $1,014 \times 10^{-4}\%$, sedangkan fraksi 2 menunjukkan nilai kadar relatif antosianin 40,29% dan nilai efisiensi sel surya fraksi 2 yaitu $6,59 \times 10^{-4} \%$.

1. Pendahuluan

Krisis energi merupakan salah satu tantangan yang harus dihadapi dan diberikan solusi dengan pergeseran penggunaan sumber energi tak terbarukan menuju sumber energi yang terbarukan. Pemanfaatan energi surya menjadi energi listrik merupakan salah satu alternatif sumber energi terbarukan potensial karena posisi Indonesia pada garis khatulistiwa yang memungkinkan sinar matahari dapat optimal didapatkan di seluruh wilayah Indonesia sepanjang tahun.

Pemanfaatan teknologi energi surya yang saat ini mulai dikembangkan yaitu DSSC (*Dye-sensitized Solar Cell*) yang dapat mengkonversi sinar tampak menjadi energi listrik berdasarkan sensitivitas lebar *bandgap* dari bahan semikonduktor [1]. Spektrum absorpsi dan ikatan *dye* dengan permukaan TiO_2 merupakan parameter penting untuk menentukan efisiensi sel. Sehingga performansi dari sel sangat bergantung pada penggunaan *dye* sebagai *sensitizer*.

Sejauh ini, *dye* yang digunakan berupa *dye* sintesis maupun *dye* alami. *Dye* sintesis yang sering digunakan yaitu jenis *ruthenium complex* yang harganya mahal. Selain itu, juga mengandung logam berat yang kurang menguntungkan dari aspek lingkungan. Kelemahan ini mendorong digunakannya alternatif *dye* alami yang diperoleh dari tumbuhan [2]. Keuntungan *dye* alami adalah proses isolasinya mudah, biaya produksinya murah, dan ketersediaan di alam besar [3].

Telah banyak dilaporkan bahwa antosianin dari bunga rosela (*Hibiscus Sabdariffa L.*) memiliki kemampuan sebagai *dye-sensitizer* alami karena terbukti memberikan efek *photovoltaic* [4]. Penelitian Okoli dkk. [5] telah berhasil mempelajari performa antosianin dari ekstrak rosela sebagai *dye sensitizer*. Abdou dkk. [6] juga telah membandingkan efisiensi sel *dye* antosianin dari rosela dengan *dye* sintetis Remazole Red dan Merocyanin. Hasilnya *dye* antosianin memiliki efisiensi yang lebih besar dibandingkan *dye* sintetis, dengan nilai efisiensi sebesar 0,27% (Rosela), 0,14% (Remazole Red) dan 0,001% (Merocyanin). Penggunaan antosianin dengan *graphene* sebagai *dye sensitizer* DSSC juga menunjukkan peningkatan nilai efisiensi dengan nilai efisiensi sebesar 0,51 % [7].

Dari penelitian sebelumnya hanya digunakan ekstrak kasar sebagai *dye-sensitizer*. Meskipun tidak memerlukan antosianin dengan kemurnian tinggi, namun diduga semakin banyaknya antosianin akan mempengaruhi sensitivitas dari DSSC. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan fraksinasi dari ekstrak antosianin dan akan ditentukan fraksi yang paling efektif sebagai *dye-sensitizer* serta akan dianalisis hubungan kadar antosianin dengan efisiensi sel surya DSSC (*Dye-sensitized Solar Cell*).

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Seperangkat alat gelas, timbangan analitis, satu set kromatografi kolom, *vacuum rotary evaporator* (Buchi R-124), *freeze dryer* (Eyela), Plat KLT silika gel GF 254, CAMAG TLC Scanner 3, Furnace (Ney Vulcan 3-550), *ultrasonic bath*, multimeter digital *solar simulator* A.M (Air Mass), source meter (Ketley, 2400), spektrometer UV-Vis (T610) dan Spektrometer IR. Kelopak Rosela segar, metanol 96%, HCl p.a, etanol p.a, aquades, aquabides, Sephadex LH-20, n-butanol:asamasetat:air(5:1:2), uap amoniak, AlCl_3 , Kaca FTO, TiO_2 ukuran 20 nm, TiCl_4 , H_2PtCl_6 , elektrolit *triiodide* (EL-HPE), dan pasta Pt.

Cara Kerja

Ekstraksi Antosianin. Sampel kelopak bunga rosela segar sebanyak 1,5 kg dimaserasi menggunakan 4,5 L metanol dengan HCl 4,5 mL (1000:1). Dididamkan selama 24 jam pada suhu kamar 25°C. Pengulangan perendaman sebanyak 3x24 jam. Hasil maserasi disaring dan dipekatkan dengan *rotary evaporator* suhu kurang dari 60°C [8].

Penapisan Fitokimia

Penapisan fitokimia dilakukan pada ekstrak pekat Rosela (*Hibiscus Sabdariffa L.*). Senyawa yang diidentifikasi adalah senyawa golongan alkaloid, flavonoid, saponin, tanin dan triterpenoid/steroid dan antosianin [9]

Uji Alkaloid

0,5 gram sampel ditambahkan 10 mL kloroform dan 5 tetes NH_4OH , Campuran disaring, filtratnya dikocok dan ditambahkan 10 tetes H_2SO_4 2 M. Lapisan asam (atas) dibagi menjadi dua ke dalam tabung reaksi. Tabung pertama ditetesi pereaksi Dragendorff. Uji positif ditandai dengan terbentuknya warna merah atau jingga. Tabung kedua ditambahkan pereaksi Meyer. Uji positif ditandai dengan terbentuknya kabut putih hingga endapan putih.

Uji Flavonoid

Sebanyak 0,5 g sampel ditambahkan 10 mL metanol dan 10 mL akuades lalu disaring. Kemudian ditambahkan 5 mL eter, dikocok dan dididamkan. Lapisan metanol diuapkan pada suhu 40°C. Kemudian dilarutkan dalam 5 mL etil asetat. Ditambahkan 1 mL etanol, 0,1 g serbuk magnesium dan 1 mL asam klorida pekat. Lalu dikocok kuat-kuat dan dibiarkan memisah. Adanya flavonoid ditunjukkan dengan timbulnya warna merah, kuning.

Uji Saponin

Sebanyak 0,5 g sampel ditambahkan 10 mL akuades panas, dididamkan selama 10 menit dan disaring. Larutan dikocok kuat secara vertikal selama 10 detik. Adanya saponin ditandai dengan terbentuknya busa setinggi 1–10 cm yang stabil sekitar 10 menit dan tidak hilang saat ditambahkan 1 tetes asam klorida 2N.

Uji Tanin

Sebanyak 0,5 g sampel ditambahkan 10 mL akuades panas, dididihkan selama 10 menit dan di saring. Ditambahkan larutan besi(III)klorida 1%. Adanya tanin bebas ditandai dengan terbentuknya warna hijau kehitaman.

Uji Triterpenoid/Steroid

Sebanyak 0,5 g sampel ditambahkan dengan 5 mL etanol panas selama 1 jam, disaring dan residunya ditambahkan eter. Ekstrak ditambahkan 3 tetes anhidrida asam asetat dan 1 tetes asam sulfat pekat. Adanya steroid ditunjukkan jika terbentuk warna biru atau ungu, sedangkan bila terbentuk warna merah menandakan adanya triterpenoid

Uji Antosianin

Sebanyak 0,5 g sampel ditambahkan HCl 2M dipanaskan 100°C selama 5 menit. Hasil positif bila timbul warna merah. Kemudian ditambahkan NaOH 2M tetes demi tetes sambil diamati perubahan warna yang terjadi. Hasil positif bila timbul warna hijau biru.

Fraksinasi Ekstrak Antosianin dengan Metode Kolom

Ekstrak pekat rosela sebanyak 2 gram difraksinasi dengan kromatografi kolom. Fasa diam sephadex LH-20 dan fasa geraknya metanol-air dengan perbandingan 0:100 (fraksi 1), 25:75 (fraksi 2), 50:50 (fraksi 3), 75:25 (fraksi 4), 0:100 (fraksi 5). Setiap fraksi dielusi dengan eluennya sampai bening. Hasil Fraksi diuapkan menggunakan *rotary evaporator* untuk menghilangkan pelarut metanol dan dihilangkan sisa pelarut airnya menggunakan *freeze-dryer*.

Pembuatan Larutan Fraksi dengan Konsentrasi 1000 ppm. Setiap fraksi sebanyak 0,01 gram dilarutkan ke etanol p.a dalam labu ukur 10 mL.

Identifikasi Senyawa Antosianin

Identifikasi kandungan antosianin dilakukan dengan kromatografi lapis tipis dan penampak bercak (AlCl_3 dan uap amoniak). KLT dilakukan menggunakan fasa diam silika gel GF 254 dan fasa gerak n-butanol:asam asetat:air perbandingan 5:1:2 [9].

Kuantifikasi Kadar Antosianin

Fraksi yang menunjukkan adanya noda antosianin ditentukan kuantitas antosianinnya menggunakan TLC scanner (λ :365 nm). Ukuran penotolan ekstrak sampel pada plat KLT yaitu 10 μL pada masing-masing fraksi.

Aplikasi Dye Antosianin pada DSSC

Karakterisasi spektrum dye fraksi antosianin menggunakan Spektroskopi UV-Vis

Masing-masing dye diukur pada 1000 ppm dengan 5 kali pengenceran pada fraksi 1 (0:100), 15 kali pengenceran pada fraksi 2 (25:75) dan 3 kali pengenceran pada fraksi 3 (50:50) [6].

Pelapisan kaca FTO dengan TiCl_4 .

Kaca FTO (2,5 x 2,5 cm) dicuci dengan etanol 70% dan aquabides menggunakan *ultrasonic bath* pada suhu 15°C selama 10 menit. Perendaman kaca FTO pada TiCl_4 selama 30 menit dengan suhu 70°C. Kemudian dikeringkan dan dicuci kembali menggunakan etanol dan aquabides [10].

Pembuatan elektroda kerja

Kaca FTO dilapisi dengan pasta TiO_2 (2x pelapisan) menggunakan metode *Doctor Blade* (ukuran permukaan aktif titania 1x1cm). Lalu dikeringkan diatas hotplate selama 6 menit pada suhu 125°C. Kemudian kaca FTO yang telah dilapisi dikeringkan menggunakan furnace pada suhu 325°C (5 menit), 375 °C(5 menit), 450 °C(15 menit) dan 500°C(15 menit). Didinginkan hingga suhu $\pm 30^\circ\text{C}$ lalu direndam dengan dye antosianin [10].

Pembuatan counter katalis elektroda

Kaca FTO dilubangi dengan *sand-blasting*. Kemudian dicuci dengan aquades, 0,1 M HCl dalam etanol dan acetone secara berturut-turut. Lalu kaca FTO yang sudah bersih dipanaskan pada suhu 400°C selama 15 menit. Kaca FTO dilapisi dengan H_2PtCl_6 pada permukaannya menggunakan metode *Doctor Blade* (ukuran permukaan aktif titania 1x1cm). Lalu dipanaskan kembali pada suhu 400°C selama 15 menit [10].

Assembling Dye-sensitized Solar Cell

Sebuah elektroda kerja dan sebuah counter katalis elektroda dirangkai membentuk struktur *sandwich*. Kemudian direkatkan dengan termoplastik. Prototipe DSSC dimasukan elektrolit *triiodide* (EL-HPE) [10].

Karakterisasi unjuk kerja DSSC

Kemudian prototipe diuji dengan *Solar Simulator A.M* (Air Mass) 1,5 G setara dengan intensitas daya 100 mW/cm^2 dan *Source meter Keitley 2400*. Data yang didapatkan ditentukan nilai *fill factor* dan nilai efisiensinya [10].

Karakterisasi Senyawa Antosianin

Fraksi yang paling baik performanya sebagai DSSC akan diisolasi komponen senyawa utamanya menggunakan metode KLT preparatif dan dikarakterisasi dengan spektroskopi UV-Vis dan spektroskopi IR.

3. Hasil dan Pembahasan

Ekstraksi Antosianin dan Uji Fitokimia

Sampel yang digunakan pada penelitian ini adalah 1,5 kg kelopak bunga rosela (*Hibiscus Sabdariffa* L.) segar yang diperoleh dari perkebunan rosela di Wonosobo. Penggunaan rosela segar bertujuan untuk mendapatkan kadar antosianin yang optimal. Kadar antosianin yang terdapat pada kelopak rosela segar lebih tinggi dibandingkan dengan rosela kering [11].

Ekstraksi kelopak bunga rosela dilakukan menggunakan metode maserasi pada temperatur kamar

(25°C) selama 24 jam dengan 3 kali pengulangan. Pemilihan metode ekstraksi ini karena sifat dari antosianin yang mudah terdegradasi oleh panas, metode ini sederhana, mudah serta cukup efisien. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Suzery dkk. [12], metode ekstraksi antosianin dari kelopak bunga rosela dengan maserasi pada suhu kamar (25°C) memberikan rendemen ekstrak dan total antosianin yang paling tinggi dibandingkan maserasi pada suhu 5°C dan soxhletasi.

Ekstrak pekat antosianin yang didapatkan sebanyak 61,18 gram. Jadi berdasarkan hasil perhitungan didapatkan rendemen sebesar 4,07%. Berdasarkan uji fitokimia diketahui ekstrak pekat kelopak bunga rosela (*Hibiscus Sabdariffa* L.) mengandung senyawa metabolit sekunder: flavonoid, antosianin, saponin dan tanin.

Fraksinasi Ekstrak Antosianin

Ekstrak pekat kelopak bunga rosela yang sudah diperoleh selanjutnya dilakukan fraksinasi secara kromatografi kolom. Fasa diam yang digunakan yaitu sephadex LH-20 dan fasa geraknya metanol-air dengan perbandingan 0:100 (fraksi 1), 25:75 (fraksi 2), 50:50 (fraksi 3), 75:25 (fraksi 4), 100:0 (fraksi 5). Pengelompokan ini berdasarkan ukuran dari senyawa yang ada pada ekstrak. Senyawa yang memiliki ukuran besar akan keluar terlebih dahulu pada fraksi satu dengan perbandingan metanol-air 0:100, dan seterusnya secara bertahap senyawa yang memiliki ukuran lebih kecil akan keluar pada fraksi ke 2, 3, 4 dan 5.

Prinsip pemisahan kromatografi sephadex LH-20 adalah molekul yang berat molekul kecil akan melewati dan terjebak dalam gel sephadex terlebih dahulu sebelum turun keluar kolom, sedangkan molekul yang berat molekul besar akan langsung terelusi keluar kolom karena tidak dapat menembus gel. Oleh karena itu, molekul yang akan keluar dari kolom terlebih dahulu adalah molekul yang ukurannya lebih besar setelah itu disusul oleh molekul yang ukurannya lebih kecil [13].

Hasil fraksinasi yang didapatkan, di uji antosianin untuk mengetahui fraksi yang mengandung antosianin. Hasilnya menunjukkan bahwa fraksi 1, 2 dan 3 mengandung antosianin. Sedangkan fraksi 4 dan 5 tidak mengandung antosianin. Uji positif adanya antosianin ditunjukkan dengan timbulnya warna merah setelah penambahan asam yaitu HCl dan berubah warna hijau-biru setelah penambahan basa yaitu NaOH [9]. Hal ini sesuai dengan sifat antosianin yang menampakkan warna merah bila berada pada medium dengan pH 3–4, tapi akan berubah menjadi violet jika pH-nya meningkat. Serbuk yang diperoleh dari fraksi 1–3 yaitu 12,6570 gram, 0,2565 gram, dan 0,0606 gram.

Identifikasi Senyawa Antosianin

Identifikasi antosianin dalam fraksi 1–3 dilakukan dengan Kromatografi lapis tipis (KLT) dan penampak bercak (AlCl_3 dan uap amoniak). Data yang diperoleh dari hasil KLT pada fraksi 1–3 ditampilkan pada tabel 1.

Penampak bercak yang digunakan uap amoniak dan AlCl_3 . Penampak bercak ini pernah digunakan oleh Aligitha [14] untuk mengidentifikasi antosianin dari ketan hitam. Perubahan warna menjadi biru setelah diuapkan amoniak menunjukkan positif antosianin yang termasuk golongan flavonoid. Perubahan warna ini karena adanya interaksi uap amoniak dengan gugus hidroksil pada flavonoid [15]. Perubahan warna menjadi kuning setelah penyemprotan dengan AlCl_3 karena adanya pembentukan kompleks antara gugus hidroksil dengan logam Al [15].

Tabel 1: Hasil identifikasi antosianin secara KLT pada fraksi 1–3 dari ekstrak kelopak bunga rosela (*Hibiscus Sabdariffa* L.)

Fraksi	Rf	Warna noda λ 365 nm	Warna noda λ 365 nm setelah disemprot AlCl_3	Warna noda λ 365 nm setelah diuapi amoniak	Diduga positif antosianin
1	0,93	Kuning	Kuning	Biru	+
	0,57	flourisensi	Redup	-	-
	0,43	Biru	Kuning	-	-
2	0,90	Kuning	Kuning	Biru	+
	0,70	flourisensi	terang	terang	+
	0,60	Merah	Merah	Biru	+
	0,56	jingga	Kuning	Biru	+
	0,47	redup	terang	terang	+
	0,39	Kuning	Kuning	Biru	-
3		flourisensi	Kuning	Biru	-
		Biru	kuning	-	
		kekuningan			
		Biru			
		kekuningan			
		Biru			
	0,95	Biru	Redup	Biru	-
		kekuningan			
		flourisensi			

Kuantifikasi Kadar Antosianin

Noda yang diduga antosianin dibandingkan nilai Rf-nya dan ditentukan kadar masing-masing noda dengan data hasil TLC scanner. Data hasil TLC scanner akan menunjukkan besarnya kadar relatif suatu senyawa pada sampel.

Tabel 2: Hasil kuantifikasi kadar relatif antosianin pada fraksi ekstrak kelopak bunga rosela (*Hibiscus Sabdariffa* L.)

Fraksi	Banyak penotolan (μL)	Rf	Luas Area	% Area	% Total Area Antosianin
1	10	0,93	358,5	3,56	3,56
2	10	0,90	530,4	5,87	40,29
		0,70	272,2	3,01	
		0,60	321,7	3,56	
		0,56	330,7	3,66	
		0,47	2184,7	24,19	

*) Konsentrasi larutan dalam 1000 ppm

Dari data diatas menunjukkan fraksi 2 memiliki kadar relatif lebih besar dibandingkan fraksi 1.

Persentase total area antosianin fraksi 1 yaitu 3,56 % sedangkan fraksi 2 yaitu 40,29 %.

Aplikasi Dye Antosianin pada DSSC

Karakteristik Absorbansi Dye Fraksi Antosianin Bunga Rosela

Gambar 1. Spektrum absorpsi fraksi 1(A), fraksi 2(B), dan fraksi 3(C) ekstrak rosela

Hasil karakterisasi spektrum UV-Vis pada gambar 2 memperlihatkan adanya serapan pada daerah UV (200–400 nm) dan *Visible* (400–700 nm). Adanya serapan daerah *visible* menunjukkan fraksi dapat menyerap spektrum cahaya tampak sehingga dapat diaplikasikan pada DSSC. Fraksi 1 memiliki serapan pada panjang gelombang 287 nm, 324 nm dan 548 nm. Fraksi 2 memiliki serapan pada panjang gelombang 284 nm, 341 nm dan 532 nm. Serapan fraksi 1–2 pada daerah *visible* 548 nm 532 nm menunjukkan bahwa kedua fraksi menyerap spektrum hijau (495–570 nm). Sedangkan fraksi 3 memiliki serapan pada panjang gelombang 213 nm, 276 nm, 341 nm, dan 674 nm. Fraksi 3 menunjukkan menyerap spektrum merah (620–750 nm).

Karakteristik Arus dan Tegangan Dye-sensitized Solar Cell (DSSC)

Elektroda kerja yang telah dilapisi oleh nanopartikel TiO_2 ukuran 20 nm direndam masing-masing pada fraksi 1 dan fraksi 2 yang memiliki konsentrasi sama yaitu 1000 ppm. Proses perendaman dilakukan selama 24 jam. Kemudian elektroda kerja dan *counter* katalis elektroda disusun dengan struktur sandwich menjadi prototipe sel surya DSSC..

Prototipe sel surya DSSC yang telah dibuat diuji karakteristik arus dan tegangannya (I–V) menggunakan alat *Solar Simulator A.M* (Air Mass) 1,5 G setara dengan intensitas daya 100 mW/cm^2 dan *Source meter Keitley* 2400. Uji ini dilakukan untuk mengetahui kinerja sel surya DSSC.

Gambar 2. Grafik I–V (Arus–Tegangan) prototipe sel surya fraksi 1 dan 2

Berdasarkan data grafik I–V (Arus–Tegangan) dan perhitungan, maka didapatkan nilai I_{sc} , J_{sc} , V_{oc} , I_{max} , V_{max} , η dan FF sebagai berikut:

Tabel 3: Hasil pengukuran parameter fotovoltaiik dari prototipe sel surya DSSC

Fraksi	V_{oc} (Volt)	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm ²)	I_{max} (mA)
1	0,2900	0,0008	0,0008	0,0006
2	0,3900	0,0058	0,0058	0,0048

V_{max} (Volt)	P_{max} (mW)	Efisiensi (%) η	FF
0,1690	$1,014 \times 10^{-4}$	$1,014 \times 10^{-4}$	0,437
0,1373	$6,590 \times 10^{-4}$	$6,590 \times 10^{-4}$	0,291

*) Luas area pengukuran 1 cm^2

*) Konsentrasi larutan dalam 1000 ppm

Ket : V_{oc} = Tegangan open circuit, V_{max} = Tegangan maksimum, P_{max} = Daya maksimum. I_{sc} = Arus short circuit, J_{sc} = Rapat arus short circuit, FF = Fill factor

Hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa fraksi 2 memiliki performa yang lebih baik sebagai DSSC (*Dye-sensitized Solar Cell*) karena tingkat efisiensinya yang lebih tinggi dibandingkan efisiensi pada fraksi 1.

Karakterisasi Senyawa Antosianin

Aplikasi DSSC (*Dye-sensitized Solar Cell*) dari dye antosianin fraksi 2 memiliki performa yang lebih tinggi sebagai DSSC (*Dye-sensitized Solar Cell*) dibandingkan fraksi 1. Hal ini juga didukung dari kuantifikasi kadar relatif antosianin yang menunjukkan fraksi 2 memiliki kadar relatif antosianin yang lebih besar dibandingkan fraksi 1. Oleh karena itu, perlu dilakukan karakterisasi senyawa antosianin pada fraksi 2 untuk mendukung identifikasi antosianin.

Selanjutnya dilakukan KLT preparatif pada fraksi 2. Setelah dielusi dengan BAW (5:1:2), maka dikerok 2 noda

(Rf:0,9 dan Rf:0,6) yang diduga antosianin dan dilarutkan ke etanol p.a. Pemilihan kedua noda tersebut karena warna noda memiliki intensitas paling kuat.

Uji kemurnian dilakukan dengan KLT menggunakan berbagai pelarut sebagai fasa gerak dan silika GF 254 sebagai fasa diam. Pelarut yang digunakan yaitu metanol (polar), etil asetat (semipolar), kloroform (nonpolar) dan n-heksan (nonpolar). Setelah dielusi dengan berbagai pelarut (eluen tunggal dan eluen campuran), diketahui isolat 0,9 dan 0,6 merupakan senyawa murni. Kedua isolat ini dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer IR dan UV-Vis.

Gambar 3. Spektrum spektroskopi inframerah isolat Rf 0,60 dari fraksi 2 ekstrak kelopak bunga rosela

Hasil analisis isolat Rf 0,60 dengan spektrofotometer IR diketahui adanya serapan tajam dengan intensitas lemah pada daerah panjang gelombang $3667,80\text{ cm}^{-1}$ diduga adalah serapan ulur dari gugus -OH bebas. Serapan melebar dengan intensitas sedang pada daerah panjang gelombang $3413,19\text{ cm}^{-1}$ dan $3243,44\text{ cm}^{-1}$ diduga dari serapan ulur gugus O-H yang dapat membentuk ikatan hidrogen. Serapan ulur dari gugus C-H alifatik yang tajam dan kuat muncul pada daerah bilangan gelombang $2972,43\text{ cm}^{-1}$, $2901,06\text{ cm}^{-1}$, $2885,63\text{ cm}^{-1}$. Adanya gugus karbonil (-C=O^*) sebagai ciri umum senyawa antosianin diindikasikan oleh adanya serapan pada daerah bilangan gelombang $1657,00\text{ cm}^{-1}$. Serapan ulur C-H tekuk alifatik muncul pada daerah bilangan gelombang $1454,39\text{ cm}^{-1}$, $1408,10\text{ cm}^{-1}$, $1393,63\text{ cm}^{-1}$, dan $1382,06\text{ cm}^{-1}$. Vibrasi ulur C-O dalam senyawaan fenol menghasilkan pita kuat di daerah $1260\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ [16]. Pada isolat serapan C-O muncul pada daerah bilangan gelombang $1249,93\text{ cm}^{-1}$ dengan pita tajam dan lemah. Serapan C-OH pada $1050,29\text{ cm}^{-1}$ dengan pita tajam dan kuat. Serapan pada bilangan gelombang $879,68\text{ cm}^{-1}$, $804,36\text{ cm}^{-1}$, dan $655,83\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya substitusi pada benzena.

Selanjutnya isolat Rf 0,6 dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Gambar 4. Spektrum UV-Vis isolat Rf 0,60 dari fraksi 2 ekstrak kelopak bunga rosela

Sifat khas spektrum antosianin menurut Markham [15] terdapat puncak pita 1 (λ 465–560) dan pita 2 (λ 270–280). Sedangkan menurut Harborne [9] terdapat puncak pita 1 (λ 475–560) dan pita 2 (λ $\pm$ 275). Isolat Rf 0,6 memberikan serapan khas yang menunjukkan antosianin karena menyerap pada panjang gelombang 283 nm, 314 nm dan 524 nm. Serapan ini sesuai dengan penelitian Supiyanti dkk. [17] pada spektrum UV hasil KLT preparatif dari antosianin kulit buah manggis yang menunjukkan adanya serapan pada panjang gelombang 279 nm, 317 nm dan 525 nm. Hasil tersebut juga didukung oleh Jordheim [18] yang mengukur spektrum senyawa antosianin golongan sianidin pada biji jarak (*Ricinus communis*) mempunyai serapan maksimal pada panjang gelombang 283 nm, 314 nm dan 522 nm.

Gambar 5. Spektrum UV-Vis antosianin dari (a) kulit buah manggis [17] dan (b) sianidin pada biji jarak [18]

Berdasarkan informasi yang didapatkan dari spektroskopi inframerah dan spektroskopi UV-Vis, isolat Rf 0,6 diduga senyawa antosianin. Ini didukung dengan adanya gugus fungsi -OH bebas, O-H yang dapat berikatan hidrogen, C-H alifatik, C-H tekuk alifatik, gugus karbonil (-C=O^*), gugus C-O dan substitusi benzena. Gugus tersebut merupakan gugus yang terdapat pada kerangka utama antosianin. Dugaan ini diperkuat dengan informasi spektrum UV-Vis yang memiliki serapan khas antosianin yaitu pada panjang gelombang 283 nm, 314 nm dan 524 nm.

Gambar 6. Spektrum spektroskopi inframerah isolat Rf 0,90 dari fraksi 2 ekstrak kelopak bunga rosela

Gambar 7. Spektrum UV-Vis isolat Rf 0,90 dari fraksi 2 ekstrak kelopak bunga rosela

Isolat Rf 0,9 juga diduga senyawa antosianin. Karena memiliki kesamaan gugus dengan isolat Rf 0,6 yaitu adanya gugus fungsi –OH bebas, O–H yang dapat berikatan hidrogen, C–H alifatik, C–H tekuk alifatik, gugus karbonil (–C=O⁺), gugus C–O dan substitusi benzena. Dugaan ini diperkuat dengan informasi spektrum UV-Vis yang memiliki serapan khas antosianin yaitu pada panjang gelombang 271 nm, 330 nm, dan 534 nm

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang dilakukan pada ekstrak antosianin bunga rosela (*Hibiscus Sabdariffa* L.) dapat disimpulkan bahwa pada konsentrasi 1000 ppm, kadar relatif total antosianin fraksi 2 lebih besar dibandingkan fraksi 1. Total area antosianin fraksi 1 yaitu 3,56 % sedangkan fraksi 2 yaitu 40,29 %. Kadar relatif antosianin mempengaruhi nilai efisiensi sel surya DSSC (*Dye-sensitized Solar Cell*). Semakin besar kadar relatif antosianin maka nilai efisiensi sel surya semakin tinggi. Nilai efisiensi sel surya fraksi 1 yaitu $1,014 \times 10^{-4}$ % sedangkan sel surya fraksi 2 yaitu $6,590 \times 10^{-4}$ %.

5. Daftar Pustaka

- [1] Catur Hilman, A Sa'diah, Analisis Pemanfaatan Anthocyanin Tumbuhan Tropis sebagai Sensitizer pada Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC), Seminar Nasional Material, (2013).
- [2] Akhiruddin Maddu, Mahfuddin Zuhri, Irmansyah Irmansyah, Penggunaan Ekstrak Antosianin Kol Merah Sebagai Fotosensitizer pada Sel Surya TiO₂ Nanokristal Tersensitisasi Dye, *Makara*, 11, 2, (2009) 78–84
- [3] Laila Ika Anggraini, Abdul Haris, Didik Setiyo Widodo, Pembuatan Dye-Sensitized Solar Cell

dengan Memanfaatkan Fotosensitizer Ekstrak Kol Merah (*Brassica oleracea* var. capitata f. Rubra), *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 13, 3, (2010) 101–108

- [4] Khwanchit Wongcharee, Vissanu Meeyoo, Sumaeth Chavadej, Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 7, (2007) 566–571
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2006.11.005>
- [5] LU Okoli, JO Ozuomba, AJ Ekpunobi, PI Ekwo, Anthocyanin-dyed TiO₂ electrode and its performance on dye-sensitized solar cell, *Research Journal of Recent Sciences*, 1, (2012) 22–27
- [6] E. M. Abdou, H. S. Hafez, E. Bakir, M. S. A. Abdel-Mottaleb, Photostability of low cost dye-sensitized solar cells based on natural and synthetic dyes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115, (2013) 202–207
<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.05.090>
- [7] Anna Carissa M. San Esteban, Erwin P. Enriquez, Graphene-anthocyanin mixture as photosensitizer for dye-sensitized solar cell, *Solar Energy*, 98, (2013) 392–399
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2013.09.036>
- [8] Luigia Longo, Anna Scardino, Giuseppe Vasapollo, Identification and quantification of anthocyanins in the berries of *Pistacia lentiscus* L., *Phillyrea latifolia* L. and *Rubia peregrina* L., *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 8, 3, (2007) 360–364
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2007.03.010>
- [9] Jeffrey Barry Harborne, Metode fitokimia, Padmawinata K, S. I, Institut Teknologi Bandung, Bandung, 1987.
- [10] Hendri Widiyandari, Agus Purwanto, Kuncoro Diharjo, Jatmiko Endro Suseno, Facile method for synthesis of TiO₂ film and its application in high efficiency dye sensitized-solar cell (DSSC), AIP Conference Proceedings, (2014).
- [11] Sawarni Mardiah, Reki W Ashadi, Arifah Rahayu, Budidaya dan Pengolahan Rosela Si Merah Segudang Manfaat, *Agromedia Pustaka*. Jakarta, 23, (2009)
- [12] Meiny Suzery, Sri Lestari, Bambang Cahyono, Penentuan Total Antosianin dari Kelopak Bunga Rosela (*Hibiscus Sabdariffa* L) dengan Metode Maserasi dan Sokshletasi, *Jurnal Sains dan Matematika*, 18, 1, (2010) 1–6
- [13] Reuben Alexander Day, Arthur Louis Underwood, Analisa Kimia Kuantitatif, Erlangga, 1994.
- [14] W Aligitha, Isolasi Antosianin dari Ketan Hitam (*Oriza Sativa* L Forma Glutinosa), *J. Farmasi*, 31, 1, (2007) 26–27
- [15] K. R. Markham, Techniques of flavonoid identification, Academic Press, 1982.
- [16] Robert M Silverstein, G Clayton Bassler, Terence C Morrill, Spectroscopic identification of organic compounds, Wiley, New York, (1981) 196
- [17] Wiwin Supiyanti, E Dwi Wulansari, L Kusmita, Uji aktivitas antioksidan dan penentuan kandungan antosianin total kulit buah manggis (*Garcinia mangostana* L), *Majalah Obat Tradisional*, 15, 2, (2010) 64–70

- [18] Monica Jordheim, Isolation, identification and properties of pyranoanthocyanins and anthocyanin forms, Department of Chemistry, The University of Bergen, Norway