

Pemanfaatan Ekstrak Bunga Pinus sebagai Reduktor Alami dalam Sintesis Grafena

SKRIPSI

oleh:
KHUSNUL KHATIMAH
145090201111031



JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA MALANG
2018

Pemanfaatan Ekstrak Bunga Pinus sebagai Reduktor Alami dalam Sintesis Grafena

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

oleh:

KHUSNUL KHATIMAH

145090201111031



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA MALANG
2018**

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

Pemanfaatan Ekstrak Bunga Pinus sebagai Reduktor Alami dalam Sintesis Grafena

oleh:

KHUSNUL KHATIMAH
145090201111031

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji pada tanggal**19 JUL 2018** dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II

Siti Mariyah Ulfa, S.Si, M.Sc, Dr.Sc

Masruri, S.Si.,M.Si.,Ph.D

NIP. 198104062005022009

NIP. 197310202002121001



Mengetahui Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Masruri, S.Si.,M.Si.,Ph.D

NIP. 197310202002121001

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Khusnul Khatimah
NIM : 145090201111031
Jurusan : Kimia

Penulis skripsi berjudul:

**Pemanfaatan Ekstrak Bunga Pinus sebagai Reduktor
Alami dalam Sintesis Grafena**

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya saya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam tugas akhir ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata tugas akhir yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Juli 2018
Yang menyatakan,



(Khusnul Khatimah)
NIM. 145090201111031

Pemanfaatan Ekstrak Bunga Pinus sebagai Reduktor Alami dalam Sintesis Grafena

ABSTRAK

Senyawa fenolik yang terkandung dalam bunga *Pinus merkusii* Jung Et de Vriese diekstraksi melalui metode maserasi. Ekstrak bunga pinus digunakan sebagai agen pereduksi alami pada reduksi grafena oksida. Pembuatan grafena oksida (GO) dimulai dari serbuk grafit dioksidasi dengan senyawa oksidator kuat sehingga membentuk grafit oksida dengan metode Hummer. Selanjutnya dilakukan ultrasonikasi grafit oksida selama 120 menit membentuk grafena oksida (GO). GO direduksi menggunakan ekstrak bunga pinus dengan variasi jumlah reduktor 1, 2, dan 3 g menghasilkan GO tereduksi (rGO). Hasil analisis dengan spektrofotometer UV-Vis, FT-IR, dan XRD menunjukkan karakter spesifik dari GO dan rGO. Analisis dengan UV-Vis menunjukkan pergeseran λ_{maks} dari 251 nm menjadi 274 nm. Analisis FT-IR menunjukkan terbentuknya gugus-gugus fungsi baru seperti C=O, OH, dan CO eter siklis. Sedangkan rGO hasil reduksi menunjukkan penurunan intensitas puncak gugus-gugus oksigen dan peningkatan intensitas C=C alkena. Analisis menggunakan XRD menunjukkan sudut 2θ yang terbentuk adalah $10,58^\circ$ (d-spacing 0,36 nm) dan rGO memiliki sudut $24,38^\circ$ (d-spacing 0,85 nm). Pergeseran nilai 2θ menunjukkan berkurangnya gugus CO epoksi, C=O, dan OH.

Kata Kunci: fenolik, reduktor, metode Hummer, grafena

Application of Pine Flower Extracts as Natural Reducing Agents in Synthesis of Graphene

ABSTRACT

Phenolic compounds in the pine flowers of *Pinus merkusii* Jung Et de Vriese have been extracted through maceration method. Pine flower extracts used as reducing agents in the reduction of graphene oxide. Synthesis graphene oxide (GO) is started with oxidation of graphite powder into graphite oxide using Hummer method followed by sonication for 120 minutes to get graphene oxide (GO). Pine flower extracts were used in reduction step by adding 1, 2, and 3 g to give reduced graphene (rGO). The analysis of GO and rGO was carried out by spectrophotometer UV-Vis, FT-IR, and XRD. Analysis by UV-Vis spectrophotometry showed a shift of λ_{maks} from 251 nm to 274 nm. Analysis of FT-IR showed specific functional groups analyzed as C=O, OH, and CO cyclic ether. While, the rGO showed decreasing intensity of oxygen functional group, in concomitant with increasing C=C alkene vibration. Analysis by XRD showed the GO have 2θ at 10.58° (d-spacing 0,36 nm). However, rGO showed 2θ at $24,38^\circ$ (d-spacing 0,85 nm). The shifted of 2θ to the higher value might due to the decreasing of CO epoxy, C=O, dan OH functional group.

Key words: phenolic, redactor, Hummer methods, graphene

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT karena berkat Rahmat dan Karunia-Nya yang tiada terputus sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi ini. Sholawat beserta salam semoga senantiasa terlimpah curahkan kepada junjungan dan suri tauladan terbaik umat sepanjang zaman, Baginda Nabi Muhammad SAW. Penulisan skripsi dengan judul **“Pemanfaatn Ekstrak Bunga Pinus sebagai Reduktor Alami dalam Sintesis Grafena”** ini disusun sebagai salah satu syarat mendapatkan gelas Sarjana Sains dalam bidang Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

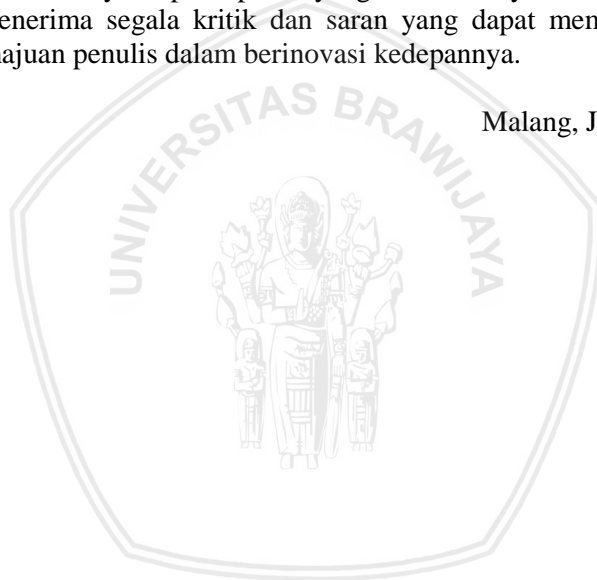
Proses penyusunan skripsi ini tidak lepas dari bimbingan, bantuan, doa serta dukungan baik langsung maupun tidak langsung oleh berbagai pihak. Pada kesempatan ini penulis menyampaikan terima kasih tiada terkira kepada:

1. Siti Mariyah Ulfa, S.Si., M.Sc., Dr.Sc selaku dosen pembimbing I yang selalu baik memberikan saran, ilmu, motivasi, doa dan menyediakan waktu bimbingan selama penyusunan proposal penelitian, pelaksanaan penelitian, hingga penulisan skripsi. Serta, Masruri S.Si., M.Si., Ph.D selaku dosen pembimbing II atas segala saran, waktu, ilmu dan bimbingan selama proses ini.
2. Dr. Rurini Retnowati, M.Si selaku dosen penasehat akademik atas semua saran, kepedulian, bimbingan, nasehat, ilmu, dan doa kepada penulis selama masa studi.
3. Masruri S.Si., M.Si., Ph.D selaku Ketua Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya, beserta seluruh staf pengajar dan karyawan atas ilmu, fasilitas, dukungan serta bantuan yang telah diberikan kepada penulis selama studi.
4. Untuk Orang tua penulis, Bapak Mayor, Ibu Astuti dan Mama Tati (alm), serta saudara penulis, Ummi iyyas dan keluarga, Kak nia dan keluarga, serta Izul atas segala doa, kasih sayang, dukungan, dan nasehat yang telah diberikan tiada mengenal waktu.
5. Teman-teman kimia angkatan 2014, Ikhwah Forkalam FMIPA UB, Team bimbingan Ibu Siti Mariyah Ulfa, Team Al Fahmu,

- Team sebutiran rinso, Team pejuang cantik, Nunung parawati, Ayu Aryani, Desy Nurhidayanti dan Nurliawati Devi atas hiburan, doa, dan dukungan untuk penulis selama masa studi.
6. Semua pihak yang terlibat baik langsung maupun tak langsung dalam menyelesaikan penulisan skripsi ini, atas dukungan, saran, dan bantuan yang telah diberikan kepada penulis.

Penulis menyadari bahwa terdapat banyak kekurangan dan keterbatasan dari penulisan penyusunan skripsi ini. Penulis berharap, semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi kemajuan ilmu dan teknologi, khususnya kepada pihak yang membacanya. Akhir kata, penulis menerima segala kritik dan saran yang dapat membangun untuk kemajuan penulis dalam berinovasi kedepannya.

Malang, Juli 2018



Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI	ii
LEMBAR PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
DAFTAR SINGKATAN	xiv
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Tanaman Pinus (<i>Pinus merkusii</i>)	5
2.2 Metode Ekstraksi	7
2.3 Senyawa Fenolik	7
2.4 Sintesis Grafena	8
2.5 Agen Pereduksi	10
2.6 Karakterisasi	
2.6.1 Spektrofotometer FTIR	12
2.6.2 Spektrofotometer UV-Vis	12
2.6.3 Spektrometri XRD	13
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	15
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	15
3.3 Tahapan Penelitian	15
3.4 Prosedur Penelitian	
3.4.1 Ekstraksi senyawa fenolik dari bunga pinus	16
3.4.2 Uji fitokimia senyawa fenolik	16
3.4.3 Penentuan kandungan fenol	16

3.4.4 Karakterisasi hasil ekstraksi bunga pinus	17
3.4.5 Pembuatan grafena oksida	17
3.4.6 Reduksi grafena oksida	18
3.5.7 Karakterisasi hasil	
a. Karakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR	18
b. Karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis	18
c. Karakterisasi menggunakan spektrometri XRD	18

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi bunga pinus	19
4.2 Ekstraksi dan karakterisasi senyawa fenolik dari bunga pinus	19
4.2.1 Uji fitokimia senyawa fenolik	19
4.2.2 Penentuan senyawa fenolik total	20
4.2.3 Karakterisasi ekstrak bunga pinus menggunakan spektrofotometer UV-Vis	21
4.2.4 Karakterisasi ekstrak bunga pinus menggunakan FT-IR	22
4.3 Pembuatan grafena oksida dengan metode Hummer	23
4.4 Karakterisasi GO	
4.4.1 Karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis	25
4.4.2 Karakterisasi menggunakan FT-IR	25
4.4.2 Karakterisasi menggunakan XRD	27
4.5 Reduksi grafena oksida (rGO)	27
4.6 Karakterisasi rGO	
4.6.1 Karakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR	28
4.6.2 Karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis	29
4.6.3 Karakterisasi menggunakan spektrofotometer XRD	30

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

33

5.2 Saran

33

DAFTAR PUSTAKA

34

LAMPIRAN

38



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Daerah serapan inframerah dari beberapa jenis ikatan kimia	12
Tabel 4.1	Hasil interpretasi gugus fungsi dengan spektrum FT-IR dari ekstrak bunga pinus	23
Tabel 4.2	Hasil interpretasi dari grafit, grafit oksida, dan grafena oksida	26
Tabel 4.3	Hasil interpretasi dari GO, rGO-1, rGO-2, rGO-3 dan agen pereduksi	29



DAFTAR GAMBAR

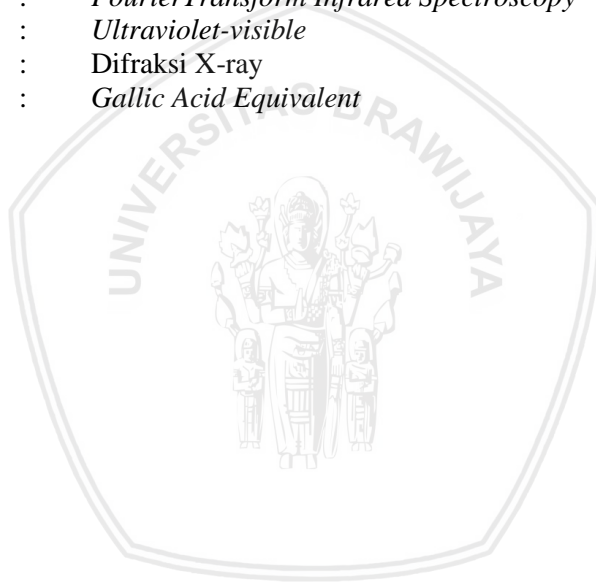
Gambar 2.1	: Bunga <i>Pinus merkusii</i>	5
Gambar 2.2	: Beberapa struktur senyawa yang teridentifikasi dari ekstrak lapisan dalam dari batang pinus	6
Gambar 2.3	: Mekanisme reduksi grafena oksida	8
Gambar 2.4	: Mekanisme reduksi gugus epoksi dan karbonil oleh hidrazin	10
Gambar 2.5	: Mekanisme reduksi grafena oksida dengan ekstrak daun aloe-vera	11
Gambar 4.1	: Hasil uji fitokimia ekstrak pekat bunga pinus	20
Gambar 4.2	: Spektrum UV-Vis dari ekstrak bunga pinus	22
Gambar 4.3	: Spektrum FT-IR dari ekstrak bunga pinus	23
Gambar 4.4	: Serbuk grafit oksida	24
Gambar 4.5	: Spektrum UV-Vis pada GO	25
Gambar 4.6	: Perbandingan spektrum FT-IR dari grafit, grafit oksida dan GO	26
Gambar 4.7	: Pola difraksi <i>X-ray</i> dari GO	27
Gambar 4.8	: Perbandingan spektrum FT-IR dari GO, rGO-1, rGO-2, dan rGO-3	29
Gambar 4.9	: Perbandingan spektrum UV-Vis dari GO dan rGO-2	30
Gambar 4.10	: Pola difraksi <i>X-ray</i> dari rGO-1	31

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A Skema Kerja	
A.1 Diagram alir penelitian	38
A.2 Preparasi sampel	39
A.3 Ekstraksi senyawa fenolik dari bunga pinus	40
A.4 Uji fitokimia senyawa fenolik	40
A.5 Pembuatan kurva standar asam galat	41
A.6 Penentuan kandungan fenolik total	42
A.7 Pembuatan grafena oksida	43
A.8 Reduksi grafena oksida	44
Lampiran B Surat keterangan hasil uji taksonomi sampel bunga pinus	45
Lampiran C Perhitungan	
C.1 Penentuan kandungan senyawa fenol total yang ada pada sampel bunga pinus	46
C.2 Penentuan 2θ dan d-spacing pada GO hasil analisis dengan XRD	47
C.3 Penentuan 2θ dan d-spacing pada rGO hasil analisis dengan XRD	47
Lampiran D Dokumentasi Penelitian	
D.1 Preparasi sampel bunga pinus	48
D.2 Ekstraksi sampel bunga pinus	48
D.3 Pembuatan dan reduksi grafena oksida	49
Lampiran E Data-Data Hasil Penelitian	
E.1 Spektrum FT-IR grafit	50
E.2 Spektrum FT-IR grafit oksida	50
E.3 Spektrum FT-IR GO	51
E.4 Spektrum FT-IR rGO-1	51
E.5 Spektrum FT-IR rGO-2	52
E.6 Spektrum FT-IR rGO-3	52
E.7 Spektrum FT-IR senyawa fenolik	53
E.8 Pola difraksi XRD GO	53
E.9 Pola difraksi XRD rGO-1	54

DAFTAR SINGKATAN

Ha	:	Hektar
m	:	Meter
g	:	Gram
dpl	:	Di Atas Permukaan Laut
mm	:	Millimeter
GO	:	Grafena Oksida
rGO-1	:	reduksi grafena oksida 1 gram
rGO-2	:	reduksi grafena oksida 2 gram
rGO-3	:	reduksi grafena oksida 3 gram
FTIR	:	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
UV-Vis	:	<i>Ultraviolet-visible</i>
XRD	:	Difraksi X-ray
GAE	:	<i>Gallic Acid Equivalent</i>



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pinus merkusii Jungh Et de Vriese merupakan satu-satunya pinus yang asli Indonesia. *Pinus merkusii* Jung Et de Vriese telah dibudidayakan pada kawasan hutan di Pulau Jawa dengan skala lahan yang cukup luas yaitu 483,22 Ha, merupakan kawasan hutan produksi kedua terbesar setelah jati [1]. Beberapa bagian dari tanaman pinus sudah banyak yang dieksplorasi pemanfaatannya, antara lain; getah pinus yang diolah menjadi gondorekem dan minyak terpentin sebagai pelarut, resin, antibakteri, bahan semir, dan bahan cat. Kayu pinus yang dimanfaatkan sebagai bahan baku bangunan konstruksi dan industri kertas [1], serta daun pinus yang dimanfaatkan sebagai bahan bioherbisida untuk mengontrol pertumbuhan produksi pangan [2]. Namun, bunga pinus belum banyak dipelajari.

Azkiya, et al. (2018), melaporkan bahwa ekstrak bunga pinus dapat digunakan untuk mereduksi ion perak menjadi nanopartikel perak. Selain itu, mampu mereduksi Cu(II) menjadi Cu(0) sekaligus dapat digunakan sebagai agen pelapis nanopartikel logam. Keberhasilan proses reduksi karena ekstrak bunga pinus mengandung senyawa fenolik [3,4].

Senyawa fenolik merupakan produk sekunder yang memiliki cincin aromatik, mengandung substituen hidroksil dan sebagian besar berasal dari tumbuhan [5]. Beberapa penelitian sebelumnya melaporkan bahwa tanaman pinus mengandung senyawa-senyawa golongan fenolik seperti stilbena meliputi pinosilvin, pinosilvin monometil eter, pinosilvin dimetil eter. Lignin meliputi nortchelogen, matairesinol, liovil. Flavonoid seperti pinocembrin. Asam resin seperti dehidroabietik dan asam isopimarik [6].

Senyawa fenolik pada umumnya dimanfaatkan sebagai antioksidan, antiinflamasi, sebagai bahan tambahan makanan alami dan pewarna [7]. Senyawa fenolik juga dapat ditemukan pada ekstrak daun aloe vera, dan Bhattcharya et al (2017) telah memanfaatkannya sebagai agen pereduksi untuk pembentukan grafena [8].

Grafena adalah suatu material dua dimensi monoatomik atom-atom karbon padat yang dikemas ke dalam bentuk struktur cincin benzena [9]. Grafena memiliki sifat mekanik tinggi, kualitas termal dan kualitas elektronik tinggi. Grafena dapat diaplikasikan sebagai ultrakapasitor, sel surya, sel bahan bakar, baterai, dan gas sensor [10]. Selama ini, metode paling efektif dalam sintesis grafena yaitu metode Hummers. Metode Hummers merupakan metode yang dinilai lebih baik dari metode Brodie dan metode Staudenmaier karena dapat menghasilkan produk akhir grafena oksida dengan tingkat oksida yang lebih tinggi. Selama proses oksidasi tidak mengeluarkan gas ClO_2 dan berlangsung lebih cepat dengan suhu lebih rendah serta menggunakan bahan-bahan yang terjangkau [11].

Pada umumnya, grafena oksida akan direduksi menjadi grafena dengan hidrazin sebagai agen pereduksi. Hidrazin yang digunakan tidak ramah lingkungan karena sifat hidrazin yang beracun dan berpotensi meledak [10]. Sintesis grafena terus diteliti dengan menggunakan agen pereduksi yang berbeda, hingga diperoleh agen pereduksi yang lebih ramah lingkungan. Adapun agen pereduksi ini antara lain air mawar [10], Vitamin C [12], β -karotena [10] dan aloe-vera [8].

Berdasarkan pemaparan dari pemanfaatan senyawa fenolik dari berbagai tanaman, sehingga pada kesempatan ini akan dilakukan penelitian pemanfaatan ekstrak bunga pinus sebagai agen pereduksi dalam pembentukan grafena. Selain itu, dilakukan kajian perbandingan massa ekstrak bunga pinus untuk mereduksi grafena oksida.

1.2 RUMUSAN MASALAH

Berdasarkan latar belakang yang diuraikan di atas maka rumusan masalah yang dapat diambil pada penelitian ini sebagai berikut:

1. Berapa jumlah fenolik total dalam ekstrak bunga pinus?
2. Bagaimana pengaruh jumlah ekstrak bunga pinus terhadap pembentukan grafena?
3. Bagaimana karakter grafena yang dihasilkan?

1.3 BATASAN MASALAH

Batasan masalah pada penelitian ini sebagai berikut:

1. Bunga pinus diambil di Coban Rais Kota Batu, Jawa Timur.
2. Ekstraksi bunga pinus yang dilakukan dengan metode maserasi.
3. Sintesis grafena oksida dengan metode Hummers.

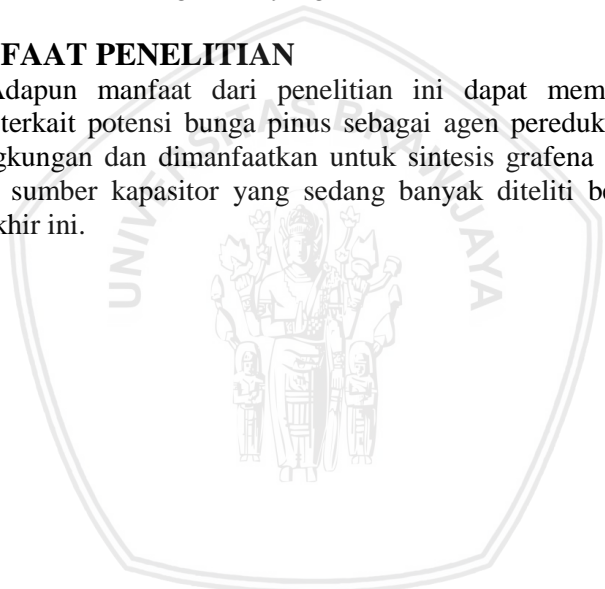
1.4 TUJUAN PENELITIAN

Tujuan pada penelitian ini sebagai berikut:

1. Mengetahui jumlah fenolik total dalam ekstrak bunga pinus.
2. Mengetahui pengaruh jumlah ekstrak bunga pinus terhadap pembentukan grafena.
3. Mengetahui karakter grafena yang dihasilkan.

1.5 MANFAAT PENELITIAN

Adapun manfaat dari penelitian ini dapat memberikan informasi terkait potensi bunga pinus sebagai agen pereduksi yang ramah lingkungan dan dimanfaatkan untuk sintesis grafena sebagai salah satu sumber kapasitor yang sedang banyak diteliti beberapa tahun terakhir ini.





BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanaman Pinus (*Pinus merkusii*)

Pinus merkusii Jungh Et de Vriese merupakan satu-satunya jenis tanaman pinus dari famili *Pinaceae* yang dapat tumbuh secara alami di Indonesia pada ketinggian 200-2000 m dpl. Kondisi optimal pada ketinggian antara 400-1,500 m dpl dan curah hujan antara 1,200 sampai lebih dari 3,000 mm per tahun. Tanaman pinus ini termasuk tanaman asli Indonesia dan digolongkan dalam jenis pohon pionir berdaun jarum. Di Indonesia, tanaman pinus tumbuh dan tersebar secara alami di tiga wilayah yaitu; Aceh, Tapanuli dan Kerinci [1,13]. *Pinus merkusii* dapat tumbuh baik pada tanah yang kurang subur seperti padang alang-alang dan mempunyai sifat yang cepat tumbuh [14]. Bunga *Pinus merkusii* seperti pada **Gambar 2.1**.

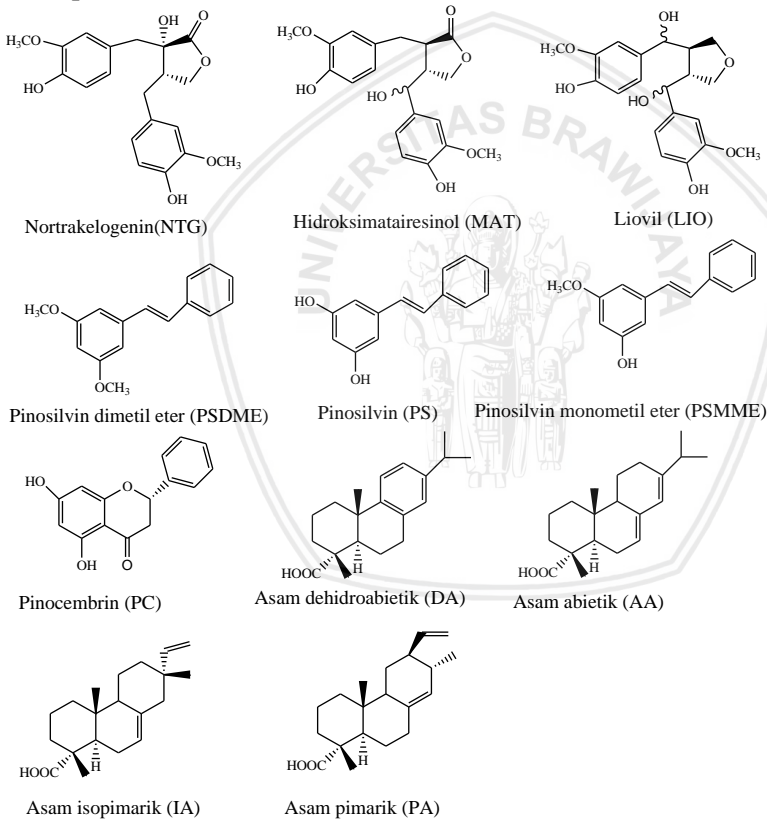


Gambar 2.1 Bunga *Pinus merkusii* [1].

Tinggi *Pinus merkusii* Jung Et de Vriese dapat mencapai 20-40 m. Daunnya dalam berkas dua dan berkas jarum pada pangkalnya dikelilingi oleh suatu sarung dari sisik yang berupa selaput tipis panjangnya sekitar 0,5 cm. Sedangkan, bunga jantan memiliki panjang sekitar 2 cm, pada pangkal tunas yang muda, selindris, dan sedikit berbangun telur dan bengkok. Sisik kerucut buah dengan perisai ujung berbentuk jajaran genjang, akhirnya merenggang, kerucut buah panjangnya 7-10 cm. Biji pipih berbentuk bulat telur, panjang 6-7 m, pada tepi luar dengan sayap besar dan mudah lepas [14]. *Pinus merkusii* banyak menghasilkan getah pinus dan bunga. Bunga pinus termasuk bagian tanaman yang masih dipandang kurang penting oleh masyarakat sekitar, dan hanya dimanfaatkan sebagai bahan baku kerajinan tangan. Selain itu, bunga pinus juga dimanfaatkan sebagai minuman sehat yang dikemas dalam bentuk

teh kantong yang berkhasiat untuk meningkatkan imunitas tubuh [15]. Melihat potensi pemanfaatannya yang beragam, bunga pinus dapat di eksplorasi lagi lebih luas.

Beberapa referensi sebelumnya, melaporkan bahwa *Pinus merkusii* mengandung senyawa-senyawa seperti α -pinene [3], β -pinene [7], kelompok fenolik [6]. Adapun senyawa-senyawa dari kelompok fenolik, meliputi stilben antara lain pinosilvin, pinosilvin monoetil eter, dan pinosilvin dimetil eter. Lignan antara lain nortrakelogenin, matairesinol, dan liovil. Flavonoid seperti pinocembrin. Asam resin seperti dehidroabietik dan asam isopimarik dan asam lemak [6]. Adapun beberapa struktur senyawanya dapat dilihat pada **Gambar 2.2**.



Gambar 2.2: Beberapa struktur senyawa yang teridentifikasi dari ekstrak lapisan dalam dari batang pinus [6].

2.2 Metode Ekstraksi

Prosedur ekstraksi merupakan langkah utama dalam proses mengidentifikasi dan/atau mengkuantifikasi senyawa kimia. Beberapa laporan hasil dari penelitian sebelumnya, ekstraksi dan analisis senyawa fenolik dari bahan tanaman, termasuk tumbuhan, buah-buahan dan sayuran dapat dilakukan dengan beberapa metode seperti ekstraksi dengan maserasi, ekstraksi cair-padat, ekstraksi dengan ultrasonografi, dan ekstraksi dengan gelombang mikro [16].

Metode ekstraksi cair-padat lebih sederhana dan mudah dioperasikan. Akan tetapi, pada metode ini menggunakan sejumlah besar reagen organik yang berbahaya, waktu ekstraksi yang lama dan efisiensi rendah [16]. Sedangkan, metode maserasi adalah metode yang juga sederhana dan mudah dilakukan. Metode ini termasuk teknik yang digunakan dalam pembuatan anggur dan penelitian tanaman obat. Metode maserasi melibatkan perendaman bahan tanaman kasar atau bubuk dalam pelarut. Kemudian, dibiarkan dalam beberapa waktu yang telah ditentukan. Proses tersebut bertujuan untuk melembutkan dan menghancurkan dinding sel tanaman untuk melepaskan fitokimia yang dapat larut. Perolehan senyawa yang terekstrak bergantung pada pemilihan pelarut [17].

Pada metode maserasi banyak menggunakan pelarut, sehingga pelarut yang digunakan harus mempunyai kemampuan mengekstrak senyawa fenolik lebih banyak dibandingkan senyawa lainnya, dan limbah pelarutnya yang lebih ramah lingkungan serta membutuhkan waktu yang singkat. Oleh karena itu, metode maserasi merupakan metode paling efektif dalam mengekstrak senyawa kelompok fenolik dari bunga pinus [16,17].

2.3 Senyawa Fenolik

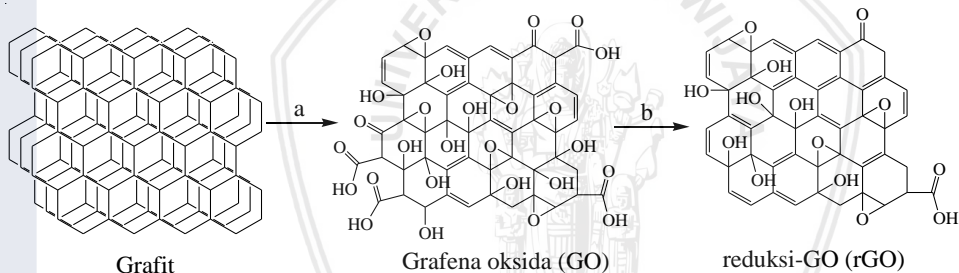
Senyawa fenolik merupakan metabolit sekunder yang paling melimpah pada tanaman, selain itu terdapat dalam buah-buahan, sayuran, rempah-rempah dan sereal. Senyawa fenolik biasanya ditemukan sebagai ester atau glikosida daripada dalam senyawa bebas pada tanaman dan dalam kelompok senyawa fenolik. Senyawa fenolik mempunyai struktur kimia yang terdiri dari cincin aromatik dengan satu atau lebih substituen hidroksil [16,17]. Senyawa fenolik termasuk kelompok senyawa kimia yang sangat besar dan beragam.

Beberapa contoh senyawa golongan fenolik yang terdapat pada pinus adalah seperti pada **Gambar 2.2**.

Senyawa fenolik cukup menjanjikan sebagai salah satu kelompok senyawa yang sedang banyak diteliti pemanfaatannya. Berdasarkan beberapa hasil penelitian yang telah banyak dilakukan bahwa senyawa fenolik dapat dimanfaatkan sebagai antioksidan, antimikroba, anti karsinogenik, antiinflamasi, pencegahan penyakit jantung, kanker, diabetes, dan penyakit yang berhubungan dengan stress oksidatif [16]. Selain itu, senyawa fenolik memiliki kemampuan untuk mengkelat dan mereduksi logam. Hal ini dimungkinkan terjadi karena terkait dengan karakter nukleofilik tinggi dari cincin aromatiknya [18].

2.4 Sintesis Grafena

Grafena adalah suatu material yang tersusun atas karbon memiliki susunan kisi heksagonal dengan ketebalan satu atom.



Gambar 2.3: Mekanisme reduksi grafena oksida. (a; Oksidasi dengan KMnO_4 dan H_2SO_4 . b; reduksi) [19].

Sehingga, grafena memiliki sifat-sifat fisika yang menarik, diantaranya sifat elektronik, optik dan mekanik. Sifat optik yang unik dari grafena tersebut bersifat transparan hingga 98%. Sifat transparan dan konduktif ini membuat grafena dapat berpotensi sebagai pengganti elektroda transparan Indium Tin Oxide (ITO) untuk membuat *display* optik yang lebih baik dan murah seperti LCD dan LED. Selain itu, grafena juga berpotensi untuk diaplikasikan diberbagai bidang lain meliputi pabrikasi tinta konduktif, transistor

terahertz, *ultrafast photodetector*, fleksibel *touchscreen*, sensor strain, superkapasitor, solar panel dan sebagai adsorben [20].

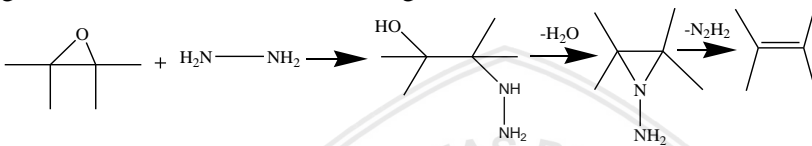
Sintesis grafena dapat dilakukan dengan beberapa metode antara lain *chemical vapor decomposition (CVD)*, *micromechanical exfoliation* dengan menggunakan scotch tape dan penumbuhan epitaxial diatas substrat SiC. Metode *microchemical exfoliation* tidak efisien untuk dilakukan, sedangkan metode CVD dan penumbuhan eptaxial membutuhkan biaya yang sangat mahal [21]. Selain itu, sintesis grafena melalui pembentukan grafit oksida dapat dilakukan melalui metode Brodie dan metode staudenmaier [20].

Menurut Brodie, mengoksidasi Ceylon graphite dengan campuran kalium klorida ($KClO_3$) dan asam nitrat (HNO_3) yang disebut metode Brodie, sedangkan Staudenmaier mengembangkan metode Brodie yaitu dengan menambahkan sulfida pada pelarut oksidanya. Namun, metode-metode tersebut membutuhkan waktu oksidasi yang lebih lama dan dapat menghasilkan produk samping yang berbahaya [11]. Berdasarkan pemamparan metode-metode baik dalam sintesis grafena dan/atau cara memperoleh grafit oksida tersebut masih terdapat kekurangan dan terus dilakukan pengembangan-pengembangan dari metode sebelumnya, sehingga pada tahun 1958 oleh William S. Hummers dan Richard E. Offeman mempublikasikan salah satu metode oksidasi untuk mengubah grafit menjadi grafit oksida yang dikenal dengan metode Hummers [11].

Metode Hummers merupakan metode yang digunakan untuk mengoksidasi grafit dengan cara mereaksikan grafit dengan kalium permanganat dan natrium nitrat dalam larutan asam sulfat. Metode Hummers termasuk metode yang dinilai lebih baik daripada metode-metode sebelumnya karena pada saat proses oksidasi tidak mengeluarkan gas ClO_2 . Gas tersebut sangat berbahaya dan dapat menimbulkan ledakan sehingga harus ditangani dengan hati-hati. Melalui metode Hummers, produk akhir grafit oksida memiliki tingkat oksidasi yang lebih tinggi, proses oksidasi dapat berlangsung cepat dengan suhu lebih rendah, bahan-bahan yang digunakan lebih mudah untuk didapat dan tidak terlalu bahaya seperti dalam metode-metode sebelumnya [11].

Metode Hummers merupakan metode yang lebih sering digunakan untuk mensintesis grafena. Metode ini dikenal juga dengan cara kotor memperoleh grafena, karena hasil sintesisnya

masih mengandung atom-atom pengotor yang berikatan pada struktur penyusun grafena. Gugus-gugus pengotor direduksi dengan menggunakan agen pereduksi. Hidrazin merupakan agen pereduksi yang pada umumnya digunakan dalam proses sintesis. Hidrazin termasuk senyawa kimia agen pereduksi yang tidak ramah lingkungan, bersifat beracun dan berpotensi mudah meledak. Oleh karena itu, para peneliti terus melakukan percobaan dengan cara memanfaatkan berbagai bahan-bahan alami untuk sintesis grafena karena lebih ramah lingkungan dan tidak berbahaya [11, 20]. Adapun mekanisme reaksi reduksi salah satu gugus yang terbentuk pada grafena oksida oleh hidrazin, sebagai berikut [22]:



Gambar 2.4: Mekanisme reduksi gugus epoksi dan karbonil oleh hidrazin [22].

2.5 Agen Pereduksi

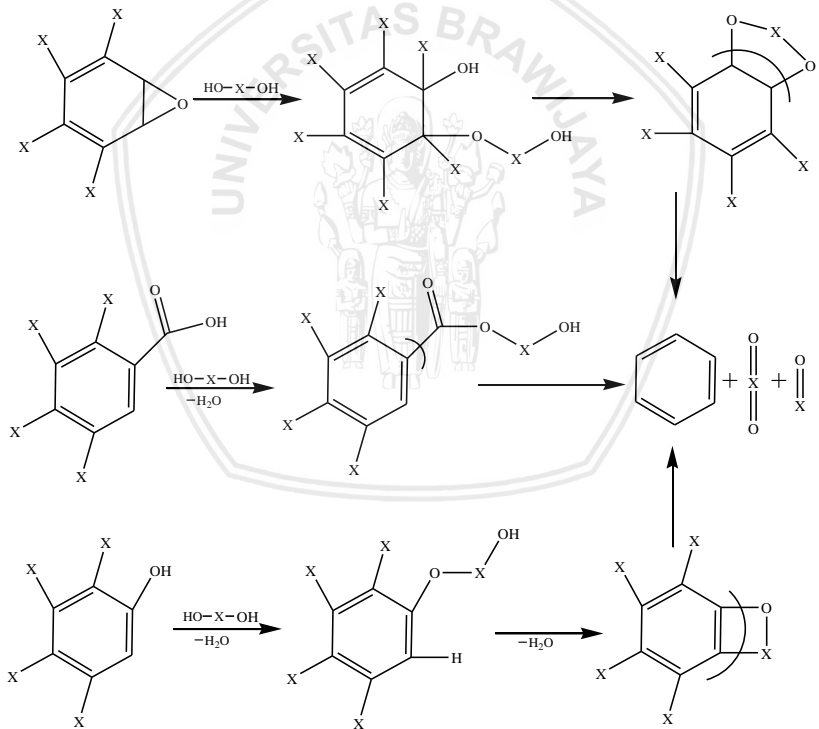
Grafena dapat disintesis dengan metode Hummers dan melibatkan agen pereduksi. Hidrazin merupakan salah satu agen pereduksi yang digunakan untuk mereduksi grafena oksida. Akan tetapi, hidrazin merupakan bahan kimia yang sangat beracun dan berpotensi meledak serta tidak ramah lingkungan [12]. Oleh karena itu, penggunaannya harus dihindari dan mencari alternatif lain yang mempunyai sifat relevan seperti hidrazin.

Pada tahun 2010, Fernandez-Merino et al. melaporkan hasil penelitiannya yang memanfaatkan agen pereduksi alami dalam sintesis grafena. Vitamin C (asam askorbat) merupakan agen pereduksi alami yang mempunyai kemampuan deoksigenasi oksida grafena dan tetap terdispersi sebagai lembaran lapisan tunggal dalam media air dan organik seperti hidrazin [12]. Sejak saat itu, beberapa penelitian dilakukan dengan memanfaatkan senyawa yang terdapat pada tanaman. Adapun beberapa agen pereduksi alami pengganti hidrazin meliputi gula, air mawar, ragi, dan beta karotena [10].

Pada tahun 2017 juga, Bhattacharya et al. memanfaatkan ekstrak daun aloe-vera sebagai agen pereduksi terhadap sintesis grafena. Pada sintesis ini memanfaatkan senyawa fenolik seperti

aloin dan aloe-emodin yang terkandung dalam ekstrak daun aloe-
vera. Grafena oksida terdiri dari gugus fungsional yang berbeda-beda
pada permukaannya yaitu gugus hidroksil, karboksilat dan epoksi [8].

Adapun mekanisme reaksi yang dimungkinkan terjadi, yaitu
gugus karboksilat mengalami kondensasi saat direaksikan dengan
ekstrak daun aloe-vera sehingga membentuk ester. Reduksi lebih
lanjut menyebabkan pembukaan cincin menghasilkan grafena oksida
yang tereduksi. Sedangkan, pada gugus hidroksil dan turunannya,
kondensasi pembentukan cincin yang memudahkan dalam mereduksi
grafena oksida, dan gugus epoksi mengalami pembukaan cincin pada
reaksi dengan gugus polihidroksi di aloe-vera yang diikuti oleh
pembentukan cincin dan pembelahan sehingga terjadi reaksi reduksi
grafena oksida [8]. Ilustrasi mekanisme reduksi grafena oksida
dengan ekstrak daun aloe-vera ditunjukkan pada **Gambar 2.5**.



Gambar 2.5. Mekanisme reduksi grafena oksida dengan ekstrak
daun aloe-vera [8].

2.6 Karakterisasi

2.6.1 Karakterisasi dengan Spektrofotometer FT-IR

Karakterisasi dengan spektrofotometer FTIR bertujuan untuk menentukan gugus fungsi senyawa organik dan mengetahui informasi struktur dari senyawa organik dengan membandingkan daerah sidik jarinya. Pengukuran pada spektrum inframerah dilakukan pada daerah cahaya inframerah tengah (*mid-infrared*) yaitu pada panjang gelombang 2,5-50 μm atau pada bilangan gelombang 200-4000 cm^{-1} . Energi yang dihasilkan oleh radiasi ini akan menyebabkan vibrasi atau getaran pada suatu molekul. Pita absorbsi dari inframerah sangat khas dan spesifik untuk setiap tipe gugus fungsi. Adapun sumber cahaya yang umum digunakan adalah lampu tungsten, Narnst glowers, atau glowbars [23]. Beberapa daerah serapan yang khas ditunjukkan pada **Tabel 2.1**, dapat digunakan pada interpretasi awal dari spektrum inframerah.

Tabel 2.1: Daerah serapan inframerah dari beberapa jenis ikatan kimia [23].

Jenis ikatan kimia	Daerah serapan (cm^{-1})
O-H	3750-3000
C-H sp^2 , C-H sp^3 , C-H sp	3000-2700
C=O (keton, aldehyd, ester, asam karboksilat)	1900-1650
C=C	1675-1300

2.6.2 Karakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Vis

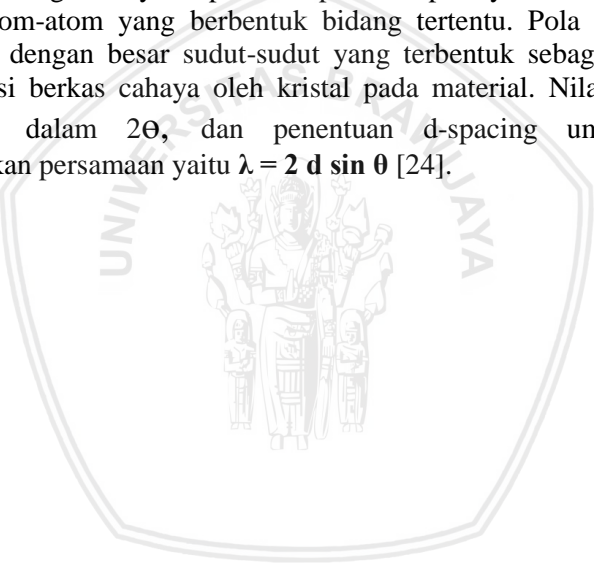
Karakterisasi dengan spektrofotometer molekul UV-Vis bertujuan untuk menentukan jenis kromofor dari suatu senyawa organik. Spektrofotometer UV-Vis merupakan pengukuran terhadap panjang gelombang dan intensitas sinar ultraviolet dan cahaya yang diabsorpsi oleh sampel. Hasil pengukuran dari sinar ultraviolet dapat diamati pada panjang gelombang antara 200-400 nm sedangkan sinar tampak pada panjang gelombang 400-800 nm. Suatu atom atau molekul akan menyerap cahaya yang ditembakkan sehingga energi tersebut akan menyebabkan terjadinya eksitasi elektron pada kulit terluar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Beberapa jenis eksitasi

repository.ub.ac.id

pada senyawa organik antara lain; alkana terjadi eksitasi dari σ ke σ^* , oksigen, sulfur, nitrogen, klor terjadi eksitasi dari n ke σ^* , alkena terjadi eksitasi dari π ke π^* , karbonil terjadi eksitasi dari n ke π^* [23].

2.6.3 Karakterisasi dengan XRD

Karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk mengidentifikasi keberadaan suatu senyawa dengan mengamati pola pembiasan cahaya sebagai akibat dari berkas cahaya yang telah dibiaskan oleh material yang memiliki susunan atom pada kisi kristalnya. Pada XRD, partikel cahaya (foton) yang datang dengan sudut tertentu hanya akan menghasilkan pola pantulan maupun pembiasan yang khas sesuai dengan senyawa pada sampel. Setiap senyawa terdiri dari susunan atom-atom yang berbentuk bidang tertentu. Pola difraksi dinyatakan dengan besar sudut-sudut yang terbentuk sebagai hasil dari difraksi berkas cahaya oleh kristal pada material. Nilai sudut dinyatakan dalam 2θ , dan penentuan d-spacing umumnya menggunakan persamaan yaitu $\lambda = 2 d \sin \theta$ [24].





BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat penelitian

Penelitian dilaksanakan selama bulan Februari sampai Mei 2018 di Laboratorium Kimia Organik, UPT Instrumentasi Jurusan Kimia, serta Analisis taksonomi tanaman dilakukan di Laboratorium Taksonomi Jurusan Biologi Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini meliputi seperangkat alat gelas, seperangkat alat reflux, sonikasi-210 BRANSON, Oven-MEMMERT, batang pengaduk, *magnetic stirrer*, neraca analitik, *hot plate*, kertas saring, *sentrifuge*, Rotari evaporator vakum, spektrometer FTIR (8400 SHIMADZU), dan spektrometer UV-Vis (1601 SHIMADZU), dan *X-ray Diffraction* (XRD).

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi serbuk grafit ($\geq 99.5\%$, Merck), H_2SO_4 (95%, Smart Lab Indonesia), serbuk $KMnO_4$ (99%, Merck), H_2O_2 (30 wt.%, Sigma-Aldrich), HCl (37%, Smart Lab Indonesia), ekstrak bunga pinus, reagen *Folin-Ciocalteu*, larutan $FeCl_3$ 5%, asam galat, Na_2CO_3 10% dan aquades.

3.3 Tahapan Penelitian

1. Ekstraksi senyawa fenolik dari bunga pinus
2. Uji fitokimia senyawa fenolik
3. Penentuan kandungan total fenol
4. Karakterisasi hasil ekstrak bunga pinus
5. Pembuatan grafena oksida
6. Reduksi grafena oksida
7. Karakterisasi hasil

3.4 Prosedur Kerja

3.4.1 Ekstraksi senyawa fenolik dari bunga pinus

Ekstrak bunga pinus dikerjakan mengikuti prosedur Momeni et al. dengan modifikasi [27]. 200 g serbuk bunga pinus kering ditambahkan 1000 mL aquades. Kemudian di ekstraksi pada suhu 70 °C selama 2 jam. Campuran yang diperoleh, kemudian disaring dengan kertas saring. Filtrat hasil ekstraksi dipekatkan dengan rotari evaporator vakum. Filtrat pekat kemudian disimpan pada lemari pendingin dengan suhu 4 °C. Ekstrak tersebut yang digunakan sebagai agen pereduksi dalam sintesis grafena.

3.4.2 Uji fitokimia senyawa fenolik

Dilakukan uji fitokimia untuk mengetahui keberadaan senyawa fenolik yang terkandung di dalam tanaman tersebut. Uji fitokimia dapat dikerjakan mengikuti prosedur Qodri, et al [28]. Sebanyak 0,05 gram ekstrak bunga pinus ditambahkan larutan FeCl_3 5% (b/v). Jika terjadi perubahan warna larutan ekstrak menjadi hijau kehitaman, yang menunjukkan bahwa ekstrak bunga pinus tersebut mengandung senyawa fenolik.

3.4.3 Penentuan kandungan total fenol

Penentuan kandungan total fenol dengan metode folin-Ciocalteu dengan modifikasi [29]. Pertama, dilakukan pembuatan kurva standar asam galat. Ditimbang 50 mg asam galat dan ditambahkan dengan 1 mL etanol 96% lalu diencerkan hingga volume akhir 50 mL (konsentrasi 1 mg/mL). Dipipet secara berturut-turut 1 mL, 1,25 mL, 1,5 mL, dan 1,75 mL. Masing-masing diencerkan dengan aquades hingga volume akhir 10 mL. Dipipet 0,2 mL dari masing-masing asam galat. Kemudian, ditambahkan 15,8 mL aquades dan 1 mL reagen *Folin-Ciocalteu*. Dikocok hingga homogen dan didiamkan selama 8 menit. Lalu, ditambahkan 3 mL larutan Na_2CO_3 10% dan dikocok hingga homogeny. Didiamkan selama 2 jam pada suhu kamar. Lalu, diukur pada panjang gelombang serapan maksimum 65 nm. Dibuat kurva kalibrasi hubungan antara asam galat ($\mu\text{g/mL}$) dengan serapan.

Kedua, dilakukan penentuan kandungan fenol total, Dibuat larutan standar konsentrasi 10 mg/mL dengan cara menimbang 100

mg ekstrak bunga pinus yang dilarutkan dengan aquades hingga volume 10 mL. Ekstrak diambil 0,2 mL dan ditambahkan aquades 15,8 mL, reagen Folin 1 mL kemudian didiamkan selama 8 menit. Sebanyak 3 mL Na_2CO_3 10% ditambahkan ke dalam campuran dan didiamkan selama 2 jam pada suhu kamar. Kemudian diukur serapannya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 765 nm [24].

3.4.4 Karakterisasi hasil ekstraksi bunga pinus

Ekstrak bunga pinus dapat dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan FTIR. Pertama, hasil ekstrak bunga pinus pekat diencerkan. Kemudian, karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis yaitu dimulai dengan memasukan larutan blanko (etanol) ke dalam kuvet dan dilakukan baseline. Kemudian hasil ekstrak bunga pinus yang telah diencerkan dimasukkan ke dalam kuvet, dan diukur nilai serapannya pada rentang panjang gelombang antara 200-800 nm.

Karakterisasi menggunakan spektrometer FTIR, dimulai dengan memasukkan hasil ekstrak bunga pinus pekat dan NaCl ke dalam tempat sampel. Kemudian ditekan dan dimasukkan ke dalam spektrofotometer FTIR.

3.4.5 Pembuatan Grafena oksida

Pembuatan grafit oksida dapat dikerjakan mengikuti prosedur Rubaiyi et al. dengan modifikasi. 4 gram serbuk grafit ditambahkan dengan 92 mL larutan H_2SO_4 95%, kemudian diikuti dengan penambahan serbuk KMnO_4 sebanyak 12 gram sedikit demi sedikit di dalam *ice bath* pada temperatur 20 °C dan diaduk selama 2 jam. Kemudian, campuran tersebut di *stirrer* selama 2 jam pada suhu 35 °C. Sebelum ditambahkan 200 mL aquades. Selanjutnya di *stirrer* lagi selama 15 menit dan diikuti penambahan 600 mL aquades dan 10 mL larutan H_2O_2 secara perlahan ke dalam campuran. Kemudian, campuran disaring dan dicuci dengan 0,2:2 HCl 37%, dikeringkan semalaman pada suhu 60 °C dalam keadaan vakum sehingga diperoleh grafit oksida kering.

Grafit oksida kering sebanyak 0,1 gr ditambahkan aquades 50 mL, lalu diberi gelombang ultrasonik selama 120 menit. Sehingga

diperoleh supernatan grafena oksida yang akan direduksi menggunakan agen pereduksi.

3.4.6 Reduksi grafena oksida

Ekstrak bunga pinus pekat masing-masing diambil sebanyak 1, 2, 3 gram dan ditambahkan aquades sebanyak 10 mL ke dalam labu alas bundar berisi supernatan grafena oksida dan di reflux selama 24 jam pada suhu 95 °C. Kemudian campuran tersebut disentrifugasi selama 30 menit dengan kecepatan 3000 rpm. Grafena oksida hasil reduksi tersebut dikeringkan pada suhu 60°C dalam keadaan vakum sehingga diperoleh serbuk grafena oksida hasil reduksi.

1.4.7 Karakterisasi hasil

a. Karakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR

Karakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR dilakukan dengan mengambil serbuk grafena oksida hasil reduksi, kemudian di *pellet* secara bersamaan dengan serbuk KBr sebagai pelarut. Kemudian, *pellet* tersebut di letakkan pada tempat sampel yang tersedia pada alat spektrofotometer FT-IR. Selanjutnya, sinar infra merah akan menembak sampel sehingga menghasilkan spektra puncak dari gugus fungsi pada rentang bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} .

b. Karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis

Karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis dimulai dengan melakukan baseline menggunakan etanol sebagai pelarut (larutan blanko). Kemudian, dilakukan penentuan panjang gelombang maksimal dan nilai absorbansi sampel yang dianalisis pada rentang panjang gelombang 200-600 nm.

c. Karakterisasi menggunakan X-ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi menggunakan XRD, pengamatan difraksi sinar x pada sudut $2\theta = 10^0-80^0$ dengan λ Cu-K α 1,541874 Å. Penentuan 2θ dan d-spacing dapat dilakukan dengan perhitungan menggunakan rumus $\lambda = 2 d \sin \theta$.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi Sampel Bunga Pinus

Penelitian ini memanfaatkan bunga pinus sebagai sumber senyawa fenolik yang digunakan sebagai agen pereduksi dalam sintesis grafena. Bunga pinus tersebut diambil dari kota Batu, kemudian dilakukan uji taksonomi di Lab. Taksonomi Jurusan Biologi Fakultas MIPA Universitas Brawijaya. Hasil uji taksonominya ditunjukkan pada **Lampiran B**. Jenis bunga pinus yang digunakan dalam penelitian ini adalah spesies *Pinus merkusii* Jung. & De Vriese

Sebelum dilakukan ekstraksi, bunga pinus dicuci hingga bersih, lalu dikering-anginkan selama 2-3 hari pada suhu ruang. Bunga pinus yang kering, dipotong kecil-kecil untuk mempermudah proses penggilingan. Dari hasil penggilingan tersebut, diperoleh serbuk bunga pinus sebanyak 200 gram dan berwarna coklat.

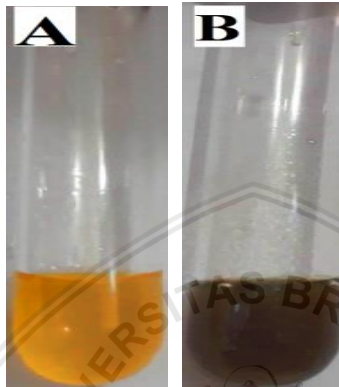
4.2 Ekstraksi dan Karakterisasi Senyawa Fenolik dari Bunga Pinus

Metode yang digunakan untuk ekstraksi senyawa fenolik dari bunga pinus adalah metode maserasi dengan menggunakan air. Metode ini dipilih karena cara yang mudah dilakukan dan menggunakan alat-alat yang sederhana. Proses ekstraksi senyawa fenolik dilakukan dengan cara merendam 200 g serbuk bunga pinus dalam wadah berisi air 1000 mL selama 4 jam pada suhu 70°C. Ekstrak encer yang diperoleh dari hasil maserasi yaitu sebanyak 420 mL, berwarna coklat muda. Ekstrak encer dipekatkan dengan rotari evaporator sehingga diperoleh ekstrak pekat sebanyak 11,47 gram, berwarna coklat tua. Ekstrak ini digunakan sebagai agen pereduksi dalam sintesis grafena. Ekstrak pekat tersebut dianalisis dengan uji fitokimia, spektrofotometer UV-Vis, dan Spektrofotometer FT-IR.

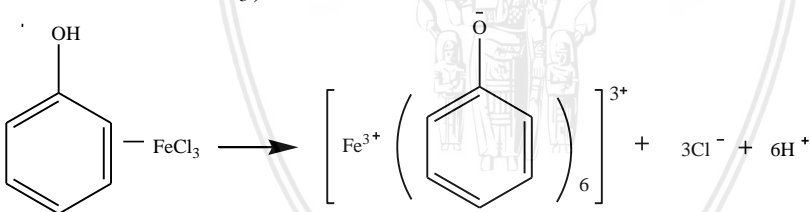
4.2.1 Uji fitokimia senyawa fenolik

Uji fitokimia dilakukan untuk identifikasi senyawa fenolik yang terkandung didalam ekstrak pekat bunga pinus. Proses uji fitokimia ini menggunakan reagen FeCl_3 . Reagen FeCl_3 akan

bereaksi dengan gugus fenolik yang ada dalam ekstrak pekat bunga pinus dan membentuk kompleks warna hijau kehitaman. Perubahan warna tersebut menunjukkan adanya senyawa fenolik pada ekstrak pekat. Hasil uji fitokimia dari ekstrak pekat bunga pinus ditunjukkan pada **Gambar 4.2** dan persamaan reaksi pembentukan senyawa kompleks yang terjadi antara senyawa fenolik dan reagen FeCl_3 ditunjukkan **Skema 1** [28].



Gambar 4.1: Hasil uji fitokimia ekstrak pekat bunga pinus (A: Sebelum ditambah FeCl_3 dan B: Setelah ditambah FeCl_3)



Skema 1: Pembentukan senyawa kompleks antara senyawa fenolik dan reagen FeCl_3

4.2.2 Penentuan senyawa fenolik total

Metode yang digunakan untuk penentuan fenol total adalah metode *Folin-Ciocalteu* [27]. Pada metode ini menggunakan pereaksi folin, dan asam galat sebagai larutan standar fenol untuk menentukan fenol total dari ekstrak pekat bunga pinus [29]. Hasil yang diperoleh menunjukkan senyawa fenolik total yang terkandung dalam ekstrak pekat adalah sebesar 2,038 mg GAE/g, yang berarti

repository.ub.ac.id

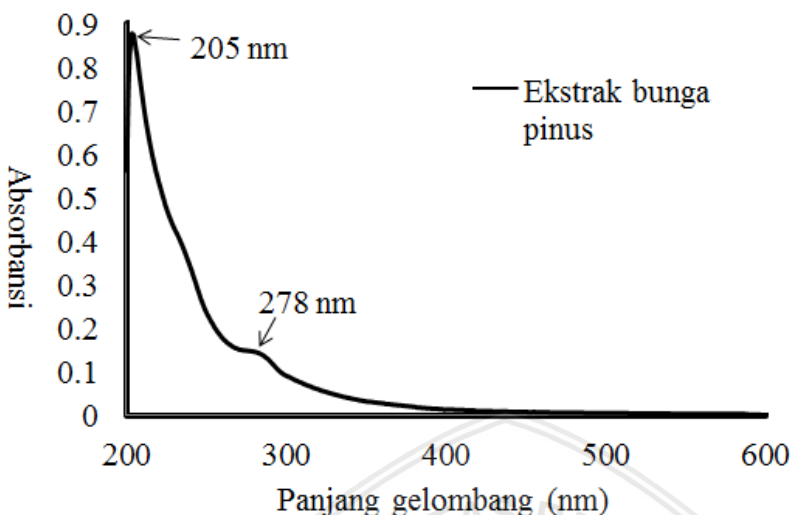
bahwa dalam setiap satu gram ekstrak pekat bunga pinus tersebut setara 2038,57 mg asam galat.

Penggunaan reagen folin sebagai pereaksi dalam penelitian ini karena senyawa folin mampu bereaksi dengan gugus kromofor pada senyawa fenolik. Hal ini ditunjukkan dengan adanya perubahan warna dari tak berwarna menjadi warna biru muda [29]. Adapun warna larutan yang teramati adalah warna biru muda, hal ini menunjukkan bahwa senyawa fenol total yang ada dalam ekstrak pekat tidak melimpah.

Sedangkan, pemilihan asam galat sebagai standar fenol (pembanding) disebabkan senyawa ini sangat efektif untuk membentuk kompleks dengan pereaksi *Folin-Ciocalteu*, yang ditandai dengan teramatinya larutan berwarna biru. Semakin biru warna larutannya maka semakin melimpah senyawa fenolik yang ada [29]. Hasil penentuan fenol total tersebut dapat mendukung hasil yang diperoleh dari hasil uji fitokimia. Adapun detail perhitungan kandungan fenol total dan kurva baku asam galat seperti yang ditunjukkan pada **Lampiran C.1**.

4.2.3 Karakterisasi ekstrak bunga pinus menggunakan spektrofotometer UV-Vis

Hasil karakterisasi ekstrak bunga pinus dengan spektrofotometer UV-Vis menggunakan etanol sebagai pelarut seperti ditunjukkan pada **Gambar 4.2**. Hasil analisis menunjukkan adanya 2 puncak yang terbentuk. Puncak pertama pada panjang gelombang maksimal (λ_{max}) sebesar 278 nm, yang diperkirakan terjadinya transisi elektronik dari orbital π ke π^* pada ikatan rangkap C=C. Sedangkan, puncak kedua pada panjang gelombang maksimal (λ_{max}) sebesar 205 nm. Puncak yang terbentuk tersebut termasuk karakteristik dari struktur senyawa fenolik. Hasil analisis dengan spektrofotometer UV-Vis tersebut juga dapat mendukung hasil uji fitokimia serta penentuan senyawa fenol total, yang menunjukkan bahwa dalam ekstrak pekat bunga pinus terkandung senyawa fenolik. Adapun hasil analisis yang diperoleh serupa dengan hasil penelitian sebelumnya, yang menunjukkan adanya puncak pada panjang gelombang maksimal (λ_{max}) sebesar 220,0 nm dan 271,5 nm [30].



Gambar 4.2: Spektrum UV-Vis dari ekstrak bunga pinus dengan pelarut etanol

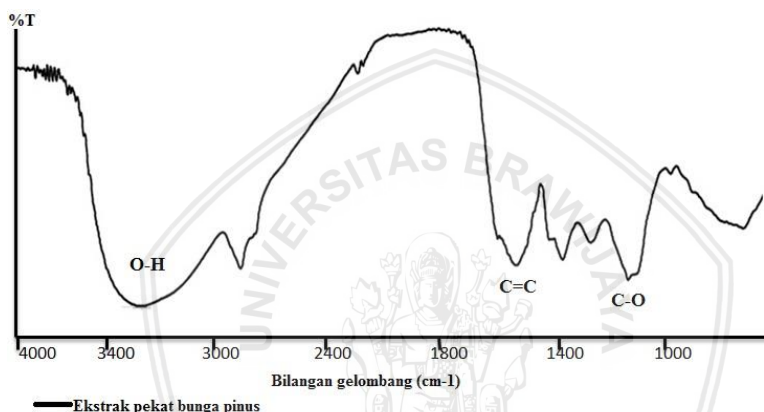
4.2.4 Karakterisasi ekstrak Bunga pinus menggunakan FT-IR

Hasil karakterisasi ekstrak pekat bunga pinus menggunakan spektrofotometer FT-IR seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 4.3** dan hasil interpretasi pada **Tabel 4.1**. Pada daerah 3389 cm^{-1} diprediksi dari vibrasi ulur dari gugus fungsi O-H, serta adanya serapan pada daerah 1080 cm^{-1} dari vibrasi tekuk gugus fungsi C-O. Kemudian, pada daerah 1613 cm^{-1} diprediksi dari vibrasi ulur aromatik C=C. Serapan pendukung yang teramati dari hasil interpretasi gugus fungsi senyawa fenolik, termasuk gugus karbonil pada daerah 1701 cm^{-1} dengan intensitas puncak yang kecil serta serapan didaerah 2928 dan 2874 cm^{-1} karena vibrasi ulur dan tekuk dari gugus fungsi C-H alifatik.

Berdasarkan hasil karakterisasi diatas menunjukkan bahwa interpretasi dari gugus fungsi yang teramati tersebut termasuk karakter dari senyawa fenolik. Sehingga dapat memperkuat hasil uji fitokimia, penentuan fenol total dan analisis dengan spektrofotometer UV-Vis bahwa terkandung senyawa fenolik dalam ekstrak pekat bunga pinus yang digunakan untuk sintesis grafena.

Tabel 4.1: Hasil Interpretasi gugus fungsi dengan spektrum FT-IR dari ekstrak bunga pinus

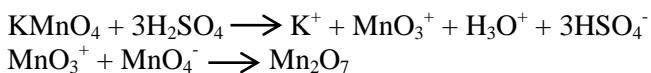
Gugus Fungsi	Interpretasi
O-H ulur	3389 cm ⁻¹
C=C ulur	1613 cm ⁻¹
C-O ulur	1080 cm ⁻¹
C-H alifatik	2928 cm ⁻¹ dan 2874 cm ⁻¹
C=O ulur	1701 cm ⁻¹



Gambar 4.3: Spektrum FT-IR dari ekstrak bunga pinus

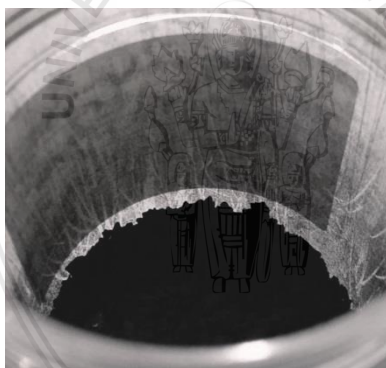
4.3 Pembuatan grafena oksida dengan metode Hummer

Proses pembuatan grafena oksida dilakukan dengan menggunakan metode Hummer. Terjadi reaksi oksidasi pada serbuk grafit yang dilarutkan dalam H₂SO₄, dan ditambah serbuk KMnO₄. H₂SO₄ tersebut selain berfungsi sebagai pelarut juga sebagai suasana asam selama berlangsungnya proses oksidasi sehingga reaksi oksidasi dapat berlangsung dengan baik. Reaksi yang terjadi seperti ditunjukkan pada **Skema 2** [31].



Bentuk fisik dari larutan yang teramati adalah berwarna hitam. Kemudian, larutan yang diperoleh tersebut ditambah dengan aquades dan diaduk beberapa menit, kemudian ditambah H_2O_2 untuk menghilangkan KMnO_4 sehingga dapat menghentikan reaksi oksidasi yang berlangsung. Larutan dicuci dengan HCl , diikuti dengan aquades secara berulang untuk menetralkan pH dan dapat mengurangi sisa ion SO_4^{2-} [21]. Larutan disaring untuk memisahkan endapan grafit oksida yang terbentuk dengan residunya. Endapan grafit oksida dikeringkan selama 12 jam pada suhu 60°C . Diperoleh serbuk grafit oksida sebanyak 4,77 gram.

Adapun beberapa gugus fungsi yang terbentuk setelah reaksi oksidasi berlangsung antara lain gugus keton, gugus hidroksil dan gugus epoksi. Adanya gugus fungsi tersebut dapat menyebabkan material ini bersifat sangat hidrofilik dan mudah untuk terkelupas menjadi grafena oksida (GO) [21]. Hasil penelitian untuk serbuk grafit oksida dapat dilihat pada **Gambar 4.4**.



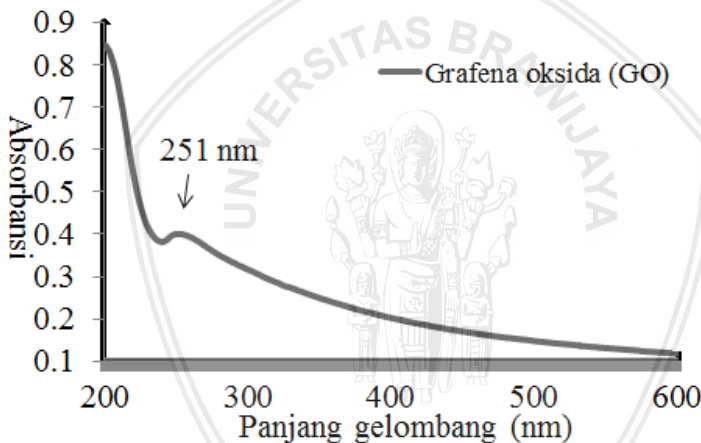
Gambar 4.4: Serbuk grafit oksida

Grafena oksida diperoleh setelah dilakukan sonikasi pada serbuk grafit oksida dengan aquades sebagai pelarut. Sonikasi serbuk grafit oksida dilakukan selama 120 menit dan diperoleh grafena oksida yang telah terkelupas.

4.4 Karakterisasi GO

4.4.1 Karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis

Hasil karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis dari grafena oksida (GO) dan air sebagai pelarut ditunjukkan pada **Gambar 4.5**. Hasil UV-Vis dari GO memiliki satu puncak serapan yaitu pada panjang gelombang 251 nm. Puncak serapan pada panjang gelombang 251 nm diprediksikan berkaitan dengan transisi elektronik orbital π ke π^* dari ikatan C=C. Hasil yang diperoleh tersebut tidak berbeda jauh dari hasil yang telah dilaporkan penelitian sebelumnya, yaitu terdapat satu puncak serapan sebesar 230 nm yang diprediksikan dari transisi elektronik π ke π^* ikatan C=C [10].



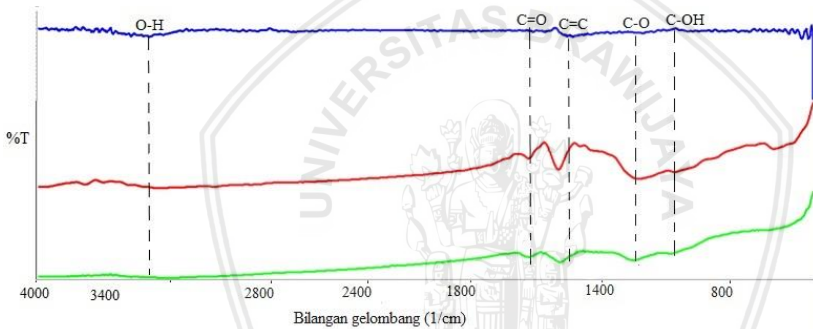
Gambar 4.5: Spektrum UV-Vis pada GO dan pelarut air.

4.4.2 Karakterisasi menggunakan FT-IR

Hasil karakterisasi menggunakan FT-IR dari grafit, grafit oksida dan grafena oksida (GO) ditunjukkan pada **Gambar 4.6**. Pada serbuk grafit, memiliki puncak didaerah 1518 cm^{-1} yang diprediksikan dari serapan ikatan C=C. Setelah oksidasi, muncul puncak-puncak dari beberapa gugus fungsi seperti puncak didaerah 3422 cm^{-1} yang diprediksikan dari vibrasi ulur ikatan O-H, puncak didaerah 1586 cm^{-1} dari vibrasi ulur C=C. Puncak didaerah 1211

cm^{-1} akibat vibrasi ulur dari C-O eter siklis dan puncak didaerah 1046 cm^{-1} diprediksikan dari vibrasi ulur C-OH alkohol primer. Berdasarkan analisis, proses oksidasi terhadap grafit berhasil dilakukan.

Serbuk grafit oksida disonikasi dan mengalami pengelupasan dari lapisan grafit oksida yang bertumpuk menjadi satu lapisan yang disebut grafena oksida (GO). Adapun hasil karakterisasinya menunjukkan puncak-puncak pada GO serupa dengan puncak yang terbentuk dari grafit oksida. Hasil analisis lebih lanjut terhadap GO menunjukkan pergeseran bilangan gelombang dan intensitas puncak yang lebih kecil. Sehingga dapat diprediksikan bahwa proses pengelupasan dengan sonikasi selama 120 menit berhasil. Pada **Tabel 4.2** menunjukkan hasil interpretasi dari masing-masing gugus fungsi yang terbentuk.



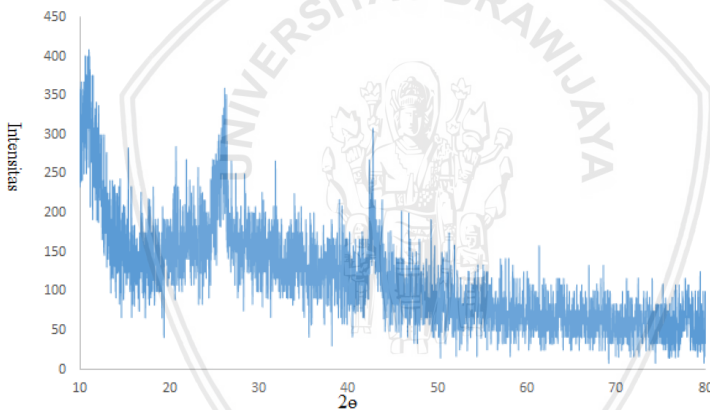
Gambar 4.6: Perbandingan spektrum FT-IR dari Grafit (biru), Grafit oksida (merah) dan GO (hijau).

Tabel 4.2: Interpretasi hasil dari Grafit, Grafit oksida, dan Grafena oksida (GO).

Bilangan Gelombang cm^{-1}			Interpretasi
Grafit	Grafit oksida	Grafena oksida	
1518	1586	1576	C=C ulur
-	3422	3374	O-H ulur
-	1725	1717	C=O ulur
-	1211	1237	C-O ulur
-	1046	1059	C-OH ulur

4.4.3 Karakterisasi menggunakan XRD

Hasil karakterisasi uji grafena oksida (GO) menggunakan XRD dengan difraksi sinar x pada sudut $2\theta = 10^{\circ}$ - 80° dan λ Cu-K α 1,541874 Å seperti ditunjukkan pada **Gambar 4.7**. Teramati puncak tertinggi pada 2θ yang diprediksikan adalah puncak dari senyawa grafena oksida sebesar $10,58^{\circ}$ dengan d-spacing 0,85 nm. Selain itu, terbentuk juga puncak lain yaitu pada sudut 2θ sebesar $25,62^{\circ}$ dengan d-spacing 0,35 nm. Puncak lain yang terbentuk, diprediksikan dari grafit yang tidak teroksidasi. Hal ini sesuai dengan laporan penelitian sebelumnya bahwa pola dari grafena oksida teramati pada sudut 2θ sebesar $10,80^{\circ}$ dengan d-spacing 0,82 nm dan dari grafit teramati pada sekitar sudut 2θ sebesar $26,38^{\circ}$ dengan d-spacing 0,34 nm [32]. Berdasarkan hasil yang diperoleh, diprediksikan bahwa grafena oksida terbentuk dan adanya pengotor dari grafit yang tidak teroksidasi.



Gambar 4.7: Difraksi XRD dari grafena oksida

4.5 Reduksi Grafena Oksida (rGO)

Supernatan grafena oksida (GO) yang didapat dari proses sonikasi direduksi menggunakan agen pereduksi, yaitu ekstrak pekat bunga pinus. Pada proses reduksi ini dilakukan variasi penambahan ekstrak pekat bunga pinus sebanyak 1 gram, 2 gram dan 3 gram. Reduksi grafena oksida (GO) dilakukan selama 24 jam dengan suhu 95°C . Larutan yang terbentuk selama proses sintesis berwarna hitam. Larutan hasil reduksi dipisahkan dengan sentrifugasi, kemudian

dikeringkan dalam oven suhu 60 °C hingga diperoleh serbuknya. Serbuk yang diperoleh dari proses reduksi berwarna hitam dan bentuknya halus.

4.6 Karakterisasi rGO

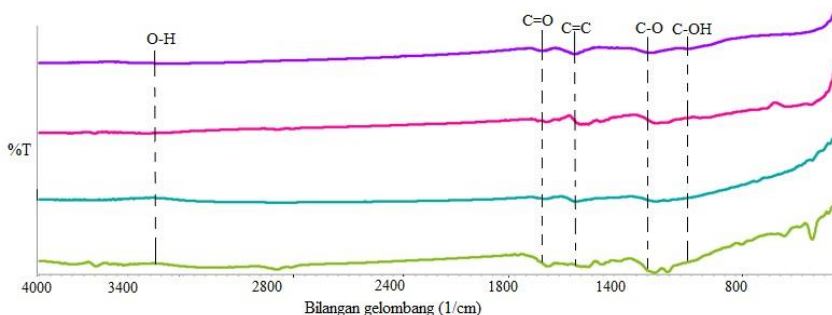
4.6.1 Karakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR

Hasil karakterisasi menggunakan FT-IR ditunjukkan pada **Gambar 4.8**. Serapan didaerah 3374 cm^{-1} pada GO diprediksikan adalah vibrasi ulur dari gugus O-H. Serapan didaerah 1717 cm^{-1} karena adanya vibrasi ulur dari gugus C=O. Adanya vibrasi ulur dari gugus C-O yang terserap pada panjang gelombang 1237 cm^{-1} , vibrasi dari gugus fungsi C-OH alkohol primer pada daerah 1059 cm^{-1} serta serapan didaerah 1576 cm^{-1} yang disebabkan adanya vibrasi ulur dari gugus C=C yang merupakan gugus utama pembentuk grafena.

Setelah GO direduksi dengan ekstrak pekat bunga pinus dengan variasi 1 gram (rGO-1), 2 gram (rGO-2) dan 3 gram (rGO-3), teramati adanya perubahan intensitas puncak dari gugus fungsi karbonil, epoksi dan hidroksil. Hasil karakterisasi rGO-1 dan rGO-2 yang ditunjukkan pada **Gambar 4.10**, intensitas puncak dari gugus O-H tidak muncul, sedangkan puncak dari gugus C=O, C-O, C-OH dan C=C muncul namun dengan intensitas puncak kecil. Hal ini dapat diprediksikan bahwa reduksi GO oleh agen pereduksi ekstrak pekat bunga pinus berhasil dikarenakan adanya penurunan intensitas puncak dari gugus fungsi epoksi, karbonil, dan hidroksil yang ada. Hal ini sesuai dengan laporan penelitian-penelitian sebelumnya, bahwa tidak semua gugus dapat tereduksi secara keseluruhan dan terbentuk ikatan rangkap pada karbon [8, 10].

Hasil karakterisasi dari rGO-3 berbeda dengan hasil karakterisasi dari rGO-1, rGO-2. Pada rGO-3 teramati intensitas puncak yang cenderung serupa dengan intensitas puncak dari karakterisasi agen pereduksi. Hal ini dimungkinkan karena ekstrak pekat bunga pinus digunakan berlebih sehingga senyawa fenolik menempel pada permukaan GO. Serbuk rGO-3 berwarna kecoklatan sedangkan rGO1 dan rGO2 berwarna hitam. Berdasarkan hasil karakterisasi yang teramati dapat disimpulkan bahwa reaksi reduksi dari GO yang paling baik menggunakan agen pereduksi ekstrak pekat bunga pinus sebanyak 2 gram. Hal ini didasarkan pada hasil analisis

terhadap rGO-2 yang teramati, yaitu intensitas puncak lebih kecil dibandingkan dengan spektrum rGO-1 dan rGO-3.



Gambar 4.8 Perbandingan spektrum FT-IR dari GO (ungu), rGO1 (merah), rGO2 (biru), dan rGO3 (hijau).

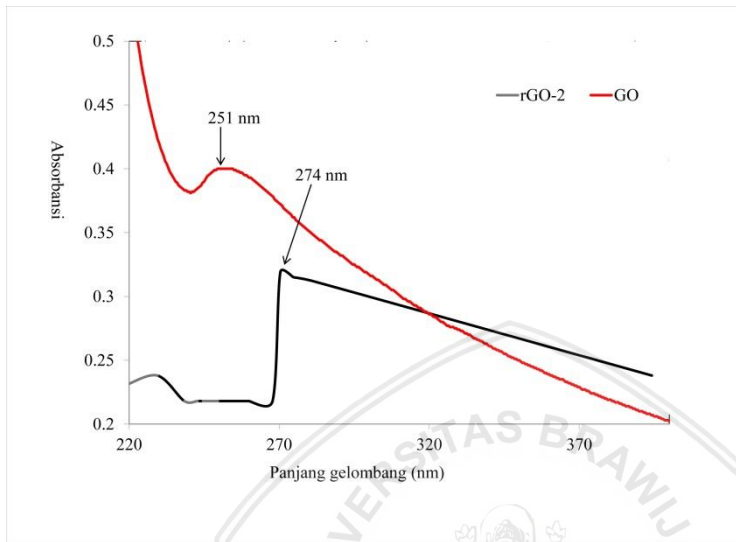
Tabel 4.3 Hasil interpretasi dari GO, rGO1, rGO2, rGO3, dan Agen pereduksi (ekstrak pekat bunga pinus).

Bilangan Gelombang cm^{-1}					Interpretasi
GO	rGO1	rGO2	rGO3	Agen pereduksi	
1576	1551	1578	1699	1613	C=C ulur
3374	-	-	3264	3389	O-H ulur
1717	1711	1705	-	1701	C=O ulur
1237	1210	1210	1217	1260	C-O ulur
1059	1163	1157	1157	1080	C-OH ulur

4.6.2 Karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis

Berdasarkan hasil karakterisasi dari FTIR bahwa hasil yang paling baik adalah r-GO2 maka hal tersebut juga didukung oleh hasil karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil karakterisasi ditunjukkan pada **Gambar 4.9**. Setelah dilakukan reduksi, panjang gelombang dari GO mengalami pergeseran λ_{maks} dari 251 nm menjadi 274 nm. Hal ini diprediksikan adanya transisi elektronik dari π ke π^* dari ikatan C=C. Adanya pergeseran dapat diindikasikan karena terjadi peningkatan absorpsi yang berkaitan dengan pulihnya konjugasi C=C akibat lepasnya dan/atau berkurang

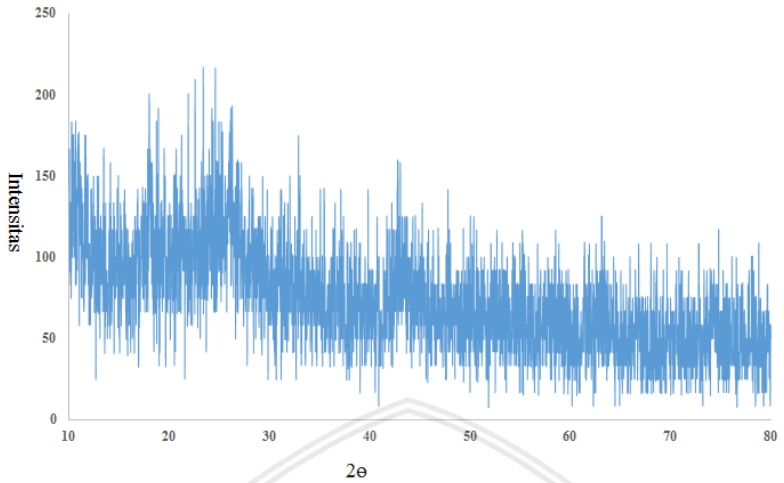
gugus oksigen setelah reaksi reduksi. Hal tersebut juga serupa dengan hasil dari laporan penelitian sebelumnya [10].



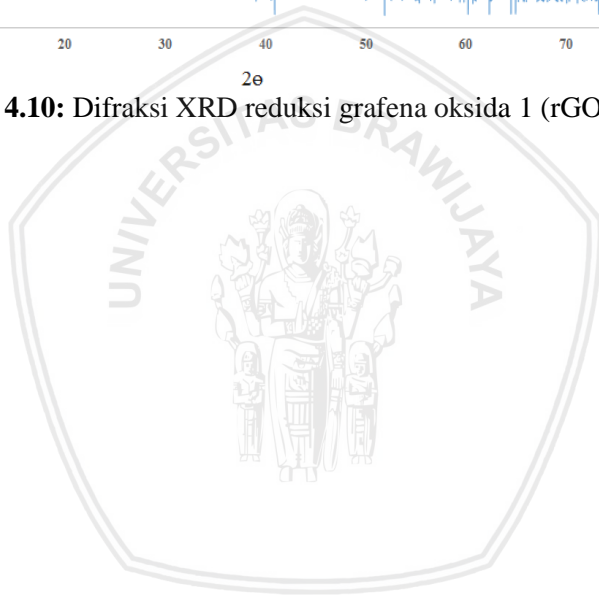
Gambar 4.9: Perbandingan spektrum UV-vis dari GO dan rGO

4.6.3 Karakterisasi menggunakan spektrofotometer XRD

Hasil karakterisasi uji reduksi grafena oksida 1 (rGO-1) menggunakan XRD dengan difraksi sinar x pada sudut $2\theta = 10^\circ-80^\circ$ dan λ Cu-K α 1.541874 Å seperti ditunjukkan pada **Gambar 4.10**. Teramati puncak dari reduksi grafena oksida adalah $24,38^\circ$ dengan d-spacing 0,85 nm. Jika dibandingkan dengan hasil dari difraksi grafena oksida ($10,58^\circ$ dengan d-spacing 0,36 nm) maka diprediksikan terjadinya pergeseran puncak kearah kanan yang disebabkan oleh berkurangnya gugus-gugus oksigen setelah direduksi oleh agen preduksi. Perubahan jarak d-spacing juga mendukung bahwa proses reduksi grafena oksida berjalan dengan baik. Hal ini sesuai dengan laporan hasil penelitian sebelumnya [23].



Gambar 4.10: Difraksi XRD reduksi grafena oksida 1 (rGO-1)





BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan, sebagai berikut:

1. Jumlah senyawa fenolik total yang terkandung dalam ekstrak bunga pinus adalah sebesar 2038,57 mg GAE/g.
2. Penambahan ekstrak bunga pinus (1, 2, dan 3 g) berpengaruh terhadap struktur dari grafena oksida hasil reduksi.
3. Karakter dari grafena oksida hasil reduksi berbentuk serbuk halus dan diperoleh sebanyak 0,0014 gram serbuk rGO-1, 0,0026 gram serbuk rGO-2 serta 0,0166 gram serbuk rGO-3. Analisis dengan FT-IR menunjukkan adanya perubahan intensitas puncak gugus-gugus C=O, OH, dan CO eter siklis pada GO dan grafena oksida tereduksi. Analisis dengan UV-Vis, adanya pergeseran λ_{maks} dari 251 nm menjadi 274 nm, serta hasil analisis dengan XRD menunjukkan adanya pergeseran sudut 2θ dan d-spacing yaitu dari $10,58^\circ$ dengan d-spacing 0,36 nm menjadi $24,38^\circ$ dengan d-spacing 0,85 nm. Hasil analisis menunjukkan karakter spesifik dari struktur grafena oksida hasil reduksi yang terbentuk.

5.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya perlu dilakukan penelitian terkait lama waktu reaksi reduksi terhadap grafena oksida, dan teknik untuk meningkatkan kuantitas grafena oksida hasil reduksi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Corryanti., & Rahmawati, R. (2015). *Terobosan Memperbanyak Pinus (Pinus merkusii)*. Puslitbang Perum Perhutani Cepu: Jawa Tengah.
2. Senjaya, Y. A., & Surakusumah, W. (2008). *Potensi ekstrak daun pinus (pinus merkusii jungh. Et de vriese) sebagai bioherbisida penghambat perkecambahan echinochloa colonum l. Dan amaranthus viridis.(potencies of pine leaf extract (pinus merkusii jungh. Et de vriese) as bioherbicides for germination inhibitor of echinochloa colonum l. And amaranthus viridis)*. *Jurnal Perennial*, 4(1), 1–5.
3. Azkiya, N. I., Masruri, M., & Ulfa, S. M. (2018). *Green Synthesis of Silver Nanoparticles using Extract of Pinus merkusii Jungh & De Vriese Cone Flower*. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 299, 012070. doi:10.1088/1757-899X/299/1/012070
4. Masruri, M., Pangestin, D. N., Ulfa, S. M., Riyanto, S., Srihardyastutie, A., & Rahman, M. F. (2018). *A Potent Staphylococcus Aureus Growth Inhibitor Of A Dried Flower Extract Of Pinus Merkusii Jungh & De Vriese And Copper Nanoparticle*. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 299, 012072. doi:10.1088/1757-899X/299/1/012072
5. Vermerris, W., & Nicholson, R. (2006). *Phenolic Compound Biochemistry*. Dordrech: Springer.
6. Wijayanto, A., Dumarçay, S., Gérardin-Charbonnier, C., Sari, R. K., Syafii, W., & Gérardin, P. (2015). *Phenolic and lipophilic extractives in Pinus merkusii Jungh. et de Vries knots and stemwood*. *Industrial Crops and Products*, 69, 466–471. doi:10.1016/j.indcrop.2015.02.061
7. Masruri, M. F. Rahman, and B. N. Ramadhan, (2016) *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* vol. 107, p. 012060.

8. Bhattacharya, G., Sas, S., Wadhwa, S., Mathur, A., McLaughlin, J., & Roy, S. S. (2017). *Aloe vera assisted facile green synthesis of reduced graphene oxide for electrochemical and dye removal applications*. *RSC Advances*, 7(43), 26680–26688. doi:10.1039/C7RA02828H
9. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, I. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. *Science* 306, 666-669. doi: 10.1126/science.1102896
10. Zaid, R. M., Chong, F. C., Teo, E. Y. L., Ng, E.-P., & Chong, K. F. (2015). *Reduction of graphene oxide nanosheets by natural beta carotene and its potential use as supercapacitor electrode*. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(4), 560–569. doi:10.1016/j.arabjc.2014.11.036
11. Syakir, N., Nurlina, R., Anam, S., Aprilia, A., & Hidayat, S. (2015). *Kajian Pembuatan Oksida Grafit untuk Produksi Oksida Grafena dalam Jumlah Besar*. *Jurnal Fisika Indonesia*, 19(55), 26-29.
12. Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2010). *Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426–6432. doi:10.1021/jp100603h
13. Siregar, U. J. (2013). *Keragaman Genetik Pinus merkusii Jungh. et de Vriese Strain Tapanuli Berdasarkan Penanda Mikrosatelit, (4) 2*. *Jurnal Silvikultur Tropika*; 88-99.
14. Siregar, U. J., & Diputra, I. M. M. M. (2015). *Diversity of Pinus merkusii Jungh. et de Vriese of Tapanuli Strain based on Microsatellite Markers*. *Jurnal Silvikultur Tropika*, 4(2).
15. Kementerian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi. (2017). *Sisi Medis dan Ekonomis The Kantong Bunga Pinus*. Info-IPTEK-DIKTI, diakses pada tanggal 22 Februari 2018 <https://www.ristekdikti.go.id/sisi-medis-dan-ekonomis-teh-kantong-bunga-pinus/>

16. Cong-Cong, XU., Bing W., Yi-Qiong, PU., Jiang-Shenh, TAO., & Tong Z. (2017). *Advances in Extraction and analysis of phenolic compounds from plant materials*. Chinese Journal of Natural Medicines 2017, 15 (10); 0721-0731. doi: 2095-6975(2017)10-0721-11
17. Azwanida, NN. (2015). *A Review on the Extraction Methods Use in Medicinal Plants, Principle, Strength and Limitation: Medicinal & Aromatic Plants*, 04(03). doi:10.4172/2167-0412.1000196
18. Michalak, A. (2006). *Phenolic compounds and their antioxidant activity in plants growing under heavy metal stress*. Polish Journal of Environmental Studies, 15(4), 523-530
19. Wang, X., Li, X., Zhao, Y., Chen, Y., Yu, J., & Wang, J. (2016). *The influence of oxygen functional groups on gas-sensing properties of reduced graphene oxide (rGO) at room temperature*. RSC Advances, 6(57), 52339–52346.
20. Rafitasari, Y., Suhendar, H., Imani, N., Luciana, F., Radean, H., & Santoso, I. (2016). *Sintesis Graphene Oxide Dan Reduced Graphene Oxide*. (pp.SNF2016-MPS-95-SNF2016-MPS-98). doi:10.21009/0305020218
21. Irdhawati, I., & Taufantri, Y. (2016). *Sintesis Dan Karakterisasi Grafena Dengan Metode Reduksi Grafit Oksida Menggunakan Pereduksi Zn*. Jurnal Kimia VALENSI, 2(1), 17-23. doi:10.15408/jkv.v2i1.2233
22. Ren, P.-G., Yan, D.-X., Ji, X., Chen, T., & Li, Z.-M. (2011). *Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate*. Nanotechnology, 22(5), 055705. doi:10.1088/0957-4484/22/5/055705
23. Dachriyanus, D. (2017). *Analisis Struktur Senyawa Organik Secara Spektroskopi*. Lembaga Pengembangan Teknologi Informasi dan Komunikasi (LPTIK) Universitas Andalas. doi:10.25077/car.3.1

24. Setiabudi, A., Hardian, R., & Muzakir, A. (2012). *Prinsip dan Aplikasinya dalam Penelitian Kimia*, 146. UPI PRESS; Bandung.
25. Momeni, S. S., Nasrollahzadeh, M., & Rustaiyan, A. (2016). *Green synthesis of the Cu/ZnO nanoparticles mediated by Euphorbia prolifera leaf extract and investigation of their catalytic activity*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 472, 173–179. doi:10.1016/j.jcis.2016.03.042
26. Qodri, U. L., Masruri, M., & Utomo, E. P. (2014). *Skrining fitokimia metabolit sekunder ekstrak metanol dari kulit batang mahoni (swietenia mahagony jacq.)*. *Jurnal Ilmu Kimia Universitas Brawijaya*, 2(2), 480–484.
27. Riza Marjoni, M., Afrinaldi, A., & Devi Novita, A. (n.d.). *Kandungan Total Fenol Dan Aktivitas Antioksidan Ekstrak Air Daun Kersen (Muntingia Calabura L.)*. *YARSI medical Journal*, 23(3), 187–196.
28. Arum, Y. (2012). *Isolasi dan uji daya antimikroba ekstrak daun kersen*, 9. *Jurnal MIPA*, 35(2), 165-174.
29. Ingrid, H. M., & Santoso, H. (2014). *Ekstraksi Antioksidan dan Senyawa Aktif dari Buah Kiwi (Actinidia deliciosa)*, 43. Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Katolik Parahyangan. journal.unpar.ac.id/index.php/rekayasa/article/download/1253/1232. diakses, 1 Juli 2018
30. Pangesti, P.A., (2017). *Mempelajari Ultrasonikasi dalam "Green Synthesis" Nanopartikel Tembaga dan Seng Oksida dengan Ekstrak Bunga Pinus merkusii Jungh & De Vriese dan Pengujian Aktivitas Antibakteri*. *Skripsi*, Fakultas Matematika dan IPA, Universitas Brawijaya, Malang.
31. Suwandana, R.F., & Diah Susanti., (2015). *Analisis Pengaruh Massa Reduktor Zinc terhadap Sifat Kapasitif Superkapasitor Material Graphene*. *Jurnal Teknik ITS*. 4(1); 2337-3539.
32. Loryuenyong, V., Totepvimarn, K., Eimburanaprat, P., Boonchompoo, W., & Buasri, A. (2013). *Preparation and*

Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods. Advances in Materials Science and Engineering, 2013, 1–5. doi:10.1155/2013/923403.

