

Senyawa Minyak Atsiri pada Kulit Jeruk (*Citrus sinensis*) yang Berpotensi sebagai Tabir Surya melalui Analisis TD-DFT (*Time Dependent-Density Functional Theory*)

Salmahaminati*

Program Studi Kimia, Universitas Islam Indonesia
Gedung FMIPA Kampus Terpadu UII Jl. Kaliurang Km 14,5 Sleman, Yogyakarta, 55584, Indonesia

*Alamat email penulis koresponden: salmahaminati@uii.ac.id

Abstrak

Telah dilakukan studi kimia komputasi menggunakan metode TD-DFT pada senyawa limonen dan antranilat yang diketahui sebagai sebagian besar senyawa yang terkandung pada kulit jeruk. Kajian dilakukan dengan membuat model molekul limonen dan antranilat yang dioptimasi geometri menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) dan dilanjutkan analisis spektrum menggunakan TD-DFT. Hasil kajian menunjukkan analisis spektrum antranilat dapat dimanfaatkan sebagai perisai alami UV B.

Kata Kunci: kulit jeruk, TD-DFT, tabir surya, antranilat

PENDAHULUAN

Sinar matahari merupakan sumber energi bagi kelangsungan hidup semua makhluk di bumi tetapi apabila terdapat paparan berlebih di kulit akan memberikan efek yang merugikan antara lain menyebabkan timbulnya eritema, pigmentasi dan penuaan dini. Sengatan matahari yang berlebihan juga dapat menyebabkan kelainan kulit dari dermatitis ringan sampai kanker kulit. Terjadinya kerusakan kulit tergantung pada intensitas dan lamanya sinar matahari mengenai kulit, atau sensitivitas seseorang (Affandi, 2009). Terkenanya sinar matahari yang singkat pada kulit dapat menyebabkan kerusakan kulit yang bersifat sementara. Sinar matahari dapat menyebabkan eritema ringan hingga luka bakar berat yang lebih parah. Intensitas penyinaran yang lama akan menyebabkan perubahan pertumbuhan pada jaringan pengikat kulit. Keadaan tersebut menyebabkan kulit akan menebal dan kehilangan kekenyalan sehingga terlihat tampak tua. Pada intensitas sinar matahari yang berlebihan, sistem dalam tubuh tidak mampu menahan sinar paparan tersebut, sehingga diperlukan perlindungan dari luar, yakni menggunakan bahan tabir surya.

Minyak kulit jeruk manis adalah minyak atsiri yang diperoleh dari hasil pemerasan kulit buah terluar jeruk manis (*Citrus sinensis*). Minyak ini berupa cairan yang berwarna kuning muda atau coklat kekuningan, memiliki bau khas aromatis. Komposisi isinya yaitu *d*-Limonen lebih dari 90%, dan 5% campuran sitral, sitronel dan metil ester dari asam

antranilat (Fatma, 2011). Terdapat pula glikosida-glikosida, hesperidina, isohesperidina, dan aurantiamarina, serta damar (Sarwono, 1995).

Kulit buah jeruk merupakan sampah organik yang keberadaannya cukup melimpah baik di perkotaan maupun pedesaan. Untuk mengatasi pencemaran sampah, maka alternatif yang bisa dilakukan adalah mendaur ulang sampah tersebut menjadi produk yang lebih berguna. Salah satu pemanfaatan kulit jeruk yaitu bisa diambil minyak atsirinya. Perlunya dilakukan pengkajian secara komputasi minyak atsiri kulit buah jeruk manis sehingga untuk mengetahui apakah dapat senyawa kandungan minyak kulit jeruk dapat dimanfaatkan sebagai bahan tabir surya.

METODE PENELITIAN

Bahan

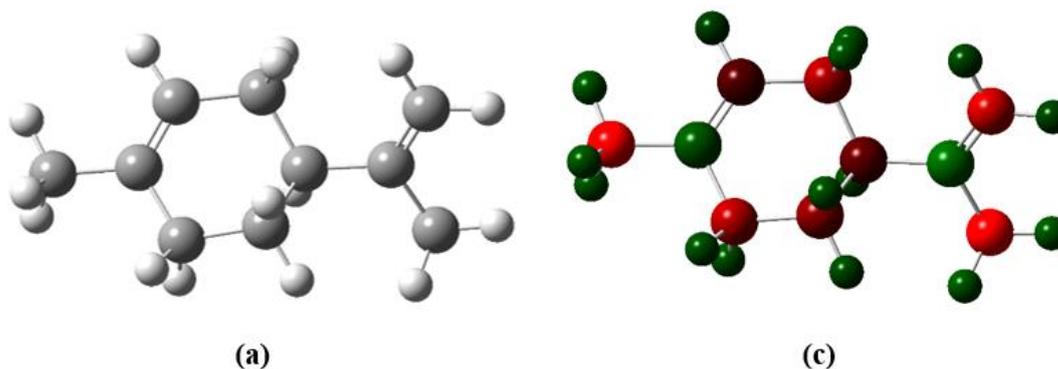
Penelitian ini menggunakan *Laptop* Fujitsu dengan spesifikasi 8 RAM, Windows 10, Software Gaussian 09W, GaussView versi 5, dan GaussSum.

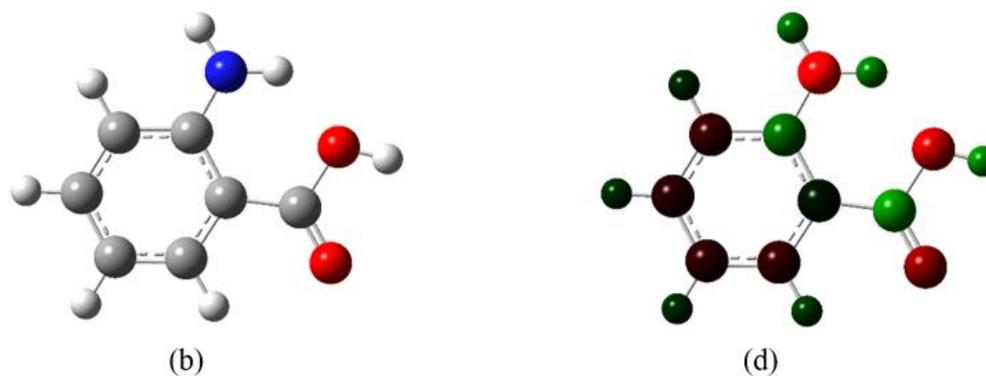
Metode

Senyawa limonen dan asam antranilat dibuat struktur 3D menggunakan GaussView dan dilanjutkan optimasi struktur menggunakan metode DFT (*Density Functional Theory*) dan *basis set* 6-31g. Kemudian dilakukan kalkulasi TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*) (Salmahaminati *et al.*, 2019; Salmahaminati *et al.*, 2021) dengan menginput *number of state* 40. Hasil *output file*-nya di-save dan dilanjutkan analisis dengan GaussSum dengan memilih *electronic transition* dan menentukan *range panjang gelombang* hasil spektrum.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi Geometri





Gambar 1. Hasil struktur optimasi senyawa limonen(a) dan asam antranilat(b) (warna atom: putih:H, Abu-abu: C, biru:N dan merah: O) dan warna muatan Mulliken atom pada limonen (c), asam antranilat (d).

Dari hasil optimasi senyawa struktur tersebut diperoleh bahwa struktur senyawa limonen terlihat asimetri dan tidak planar sedangkan struktur senyawa asam antranilat memiliki senyawa benzena dan gugus karboksil yang menyebabkan molekul berbentuk planar dan simetri. Dari hasil analisis muatan atomnya (hijau merupakan elektropositif dan merah merupakan elektronegatif), diperoleh bahwa limonen memiliki banyak muatan atom yang lebih negatif dibandingkan asam antranilat hal ini ditunjukkan dengan semakin banyak terang warna atom merahnya dibandingkan asam antranilat sehingga limonen lebih bersifat sebagai nukleofilik sedangkan asam antranilat sebagai elektrofilik.

Analisis TD-DFT

Mengikuti hasil optimasi geometri keadaan dasar pada gambar 1 (a) dan (b) selanjutnya menghitung transisi elektronik singlet-singlet menggunakan TD-DFT. Metode ini memberikan energi eksitasi vertikal, probabilitasnya pada kekuatan osilator, dan jenis orbitalnya (Luca, 2016). Penggunaan program seperti GaussSum memudahkan analisis *file* luaran dan penggambaran hasil spektrum analisisnya.

Tabel 1-2 dan Gambar 2 adalah hasil analisis TD-DFT, plot spektrum serapan limonen (Gambar 2a) dan asam antranilat (Gambar 2b). dan visualisasi orbital transisi terpilih yang memberikan kontribusi besar (Gambar 2c-d). Dari hasil pada Tabel 1, Gambar 2a dan 2c hasil senyawa limonen, pada transisi 1 menunjukkan transisi singlet-singlet S1 memiliki panjang gelombang maksimum sekitar 197 nm yang dapat menyerap sinar UV C, sedangkan nilai kekuatan osilator tertinggi di S4 pada panjang gelombang 164 nm sehingga mampu menyerap sinar UV C dengan intensitas yang cukup besar. Pada analisis orbital transisi yang terjadi pada S1 adalah transisi $\pi_{alkene}\pi^*_{CO}$ dan $\sigma_c\sigma^*_c$.

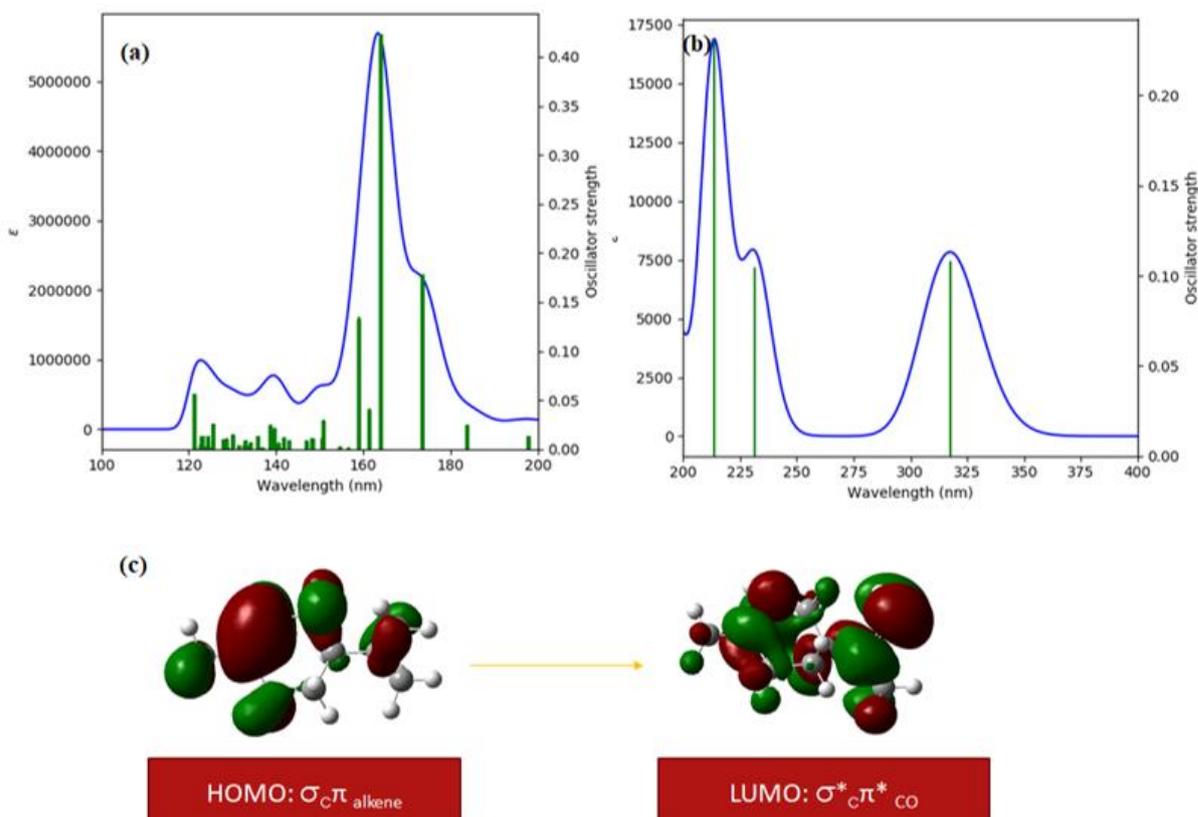
Tabel 1. Hasil analisis *spectra* TD-DFT senyawa limonen

No.	Wavelength (nm)	Osc. Strength	Major contribs
1	197	0.0129	HOMO->LUMO (86%), HOMO->L+1 (11%)
2	184	0.0252	H-1->LUMO (24%), H-1->L+1 (64%)
3	174	0.1766	HOMO->L+1 (72%)
4	164	0.4189	H-1->LUMO (54%), H-1->L+1 (27%)

Dari hasil pada Tabel 2 Gambar 2b dan 2d, pada transisi 1 menunjukkan transisi singlet-singlet S1 memiliki panjang gelombang maksimum sekitar 325 nm yang dapat menyerap sinar UV B, sedangkan nilai kekuatan osilator tertinggi di S4 pada panjang gelombang 213 nm sehingga mampu menyerap sinar UV C dengan intensitas yang cukup besar. Pada analisis orbital transisi yang terjadi pada S1 adalah transisi $n_{NH_2} \pi_{benzene} \pi_{CO}^*$.

Tabel 2. Hasil analisis *spectra* TD-DFT senyawa asam antranilat

No.	Wavelength (nm)	Osc. Strength	Major contribs
1	317.41	0.108	HOMO->LUMO (95%)
2	255.36	0.0001	H-2->LUMO (96%)
3	231.62	0.1048	H-1->LUMO (72%), HOMO->L+1 (24%)
4	213.58	0.2308	H-1->LUMO (20%), HOMO->L+1 (60%),





Gambar 2. Hasil TD-DFT senyawa limonen (a) dan asam antranilat (b) dan transisi analisis pada limonen (c), asam antranilat (d)

KESIMPULAN

1. Senyawa asam antranilat mampu mengabsorpsi UV B karena adanya transisi analisis $n\pi^*$ sehingga dapat digunakan manfaatnya sebagai senyawa tabir surya UV B.
2. Senyawa Limonen mampu mengabsorpsi UV C tetapi karena UV C memiliki energi yang tinggi dan tidak sampai ke bumi sehingga kurang manfaatnya jika digunakan sebagai tabir surya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada DPPM UII dengan Nomor kontrak: 001 /Dir/DPPM/70/Pen.Pemula/III/2021

DAFTAR PUSTAKA

- Affandi, Andi. 2009. Penentuan nilai SPF (Sun Protection Factor) in vitro krim tabir surya ekstrak rumput laut *Eucheuma spinosum*. *Skripsi*. Fakultas Farmasi Universitas Hasanuddin. Makassar.
- Dewi, F. 2011. Uji Efektifitas Minyak Atsiri Kulit Buah Jeruk Manis (*Citrus sinensis*) Sebagai Tabir Surya Secara Spektrofotometer UV-Vis. *Skripsi*. Fakultas Ilmu Kesehatan UIN Alauddin Makassar. Makassar.
- Garino, C.; Terenzi, A., Barone, G., & Salassa, L. 2016. Teaching Inorganic Photophysics and Photochemistry with Three Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes: A Computer-Based Exercise. *J. Chem. Educ.*, 93(2), pp. 292–298.
- I Purnama, M. Abe, M. Hada, Y. Kubo, & J. Y. Mulyana. Factors influencing the photoelectrochemical device performance sensitized by ruthenium polypyridyl dyes. *Dalton Transactions*, 48(2), pp. 688-695

Salmahaminati, M. Abe, I. Purnama, J. Y. Mulyana, & M. Hada. Density Functional Study of Metal-to-Ligand Charge Transfer and Hole-Hopping in Ruthenium (II) Complexes with Alkyl-Substituted Bipyridine Ligands. *ACS omega*, 6(1), pp. 55-64

Sarwono, B. 1995. *Jeruk dan kerabatnya cetakan 6*. PT Penebar Swadaya. Jakarta.