

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Tinjauan Tentang Rumput Laut

2.1.1 Tinjauan Umum Rumput Laut⁽⁷⁾

Secara botanis, rumput laut tidak termasuk dalam keluarga rumput-rumputan, melainkan tergolong dalam kelompok ganggang atau alga yang hidup di laut. Dari segi morfologinya, rumput laut tidak memperlihatkan adanya perbedaan antara akar, batang, daun atau disebut *thallus*.

Sampai saat ini rumput laut yang tumbuh di Indonesia tercatat sekitar 555 jenis. Dari sekian jenis ada 5 jenis yang mempunyai nilai ekonomis tinggi yaitu rumput laut *Gracilaria*, *Gelidium*, *Gelidiella* dan *Hypnea*. Rumput laut yang sedang giat dibudidayakan di Indonesia yaitu rumput laut *Gracilaria sp* dan *Eucheuma sp*, sedangkan jenis lainnya masih tumbuh di perairan bebas.

2.1.2 Klasifikasi Rumput Laut *Gracilaria sp*⁽⁸⁾

Menurut Lanjouw (1956), klasifikasi rumput laut *Gracilaria sp* adalah sebagai berikut :

- Divisio : Rhodophyta
- Kelas : Rhodophyceae
- Sub kelas : Floridae
- Ordo : Gigartinales
- Famili : Gracilariaceae

Genus : *Gracilaria*

Species : *Gracilaria sp*

2.1.3 Kemotaksonomi Rumput Laut *Gracilaria sp*⁽⁹⁾

Rumput laut *Gracilaria sp* secara taksonomi termasuk dalam golongan rumput laut Rhodophyta. Kandungan senyawa dalam golongan ini antara lain pigmen, karbohidrat, lipid, selulose, minyak atsiri, brom-fenol, asam amino juga komponen anorganik (seperti Ca dan I).

2.1.4 Morfologi Rumput Laut *Gracilaria sp*⁽¹⁰⁾

Rumput laut *Gracilaria sp* mempunyai ciri umum berbentuk *thallus* memipih atau silindris, membentuk rumpun dengan tipe percabangan yang tidak teratur *dichotomous* (dua terus-menerus) *pinnate alternate*, atau *dichotomous divaricate*. *Thallus* menyempit pada bagian pangkal percabangan, bagian permukaan *thallus* halus berbintil-bintil dan ujung *thallus* umumnya meruncing. Diameter *thallus* berkisar antara 0,5-4 mm dan panjangnya mencapai 30 cm atau lebih. Substansi *thallus* bersifat cartilagenous (menyerupai tulang rawan). Warna *thallus* merah beragam mulai dari kuning kecoklatan, merah sampai hijau. Warna tersebut ditentukan oleh pigmen dan kedalaman air laut.

2.2. Tinjauan Tentang Tabir Surya

2.2.1 Radiasi dan Efek Radiasi Ultra Violet

Radiasi sinar matahari memberikan spektrum pada berbagai panjang gelombang. Energi sinar matahari yang mencapai kulit, 40 % sinar tampak (400-800 nm), 50 % panas atau radiasi IR (800-2500 nm), dan 10 % adalah UV A (320-400 nm) dan UV B (280-320 nm).⁽¹⁾

Penurunan jumlah ozon dalam stratosfir terlihat pengaruhnya dalam jangka waktu pendek, yaitu meningkatnya radiasi UV, khususnya pada panjang gelombang terpendek UV B dan UV C.⁽¹⁾

Radiasi matahari diterima kulit melalui aliran partikel elektromagnet (EM), atau foton yang dapat menyebabkan kulit tak terlindungi. Energi foton cenderung lebih berbahaya pada panjang gelombang yang lebih pendek. Secara berlawanan, penetrasi radiasi ke dalam kulit pada berbagai panjang gelombang; UV A terpenetrasi lebih jauh daripada UV B, foton sinar tampak terpenetrasi paling dalam.⁽¹⁾

Berbagai radiasi UV yang diserap oleh atmosfer bervariasi tergantung pada kedalaman lapisan atmosfer yang dilalui. Radiasi dalam range 280-320 nm memberikan efek eritema yang mendalam terhadap organisme manusia. Beberapa keuntungan dari radiasi UV yaitu untuk sintesis vitamin D, sumber panas dan energi serta untuk fototerapi kesehatan. Lainnya adalah merugikan seperti eritema,

kanker, fototoksitas, fotoalergi dan *fotoaging*. Panjang gelombang UV B juga menyebabkan kerusakan sistem kekebalan.⁽¹⁾ Pengaruh UV terhadap rambut yaitu rambut menjadi kasar dan rapuh, terjadinya dekomposisi triptofan, seperti pemecahan ikatan disulfida dan sistein, fotooksidasi kolesterol dan asam-asam lemak.⁽¹¹⁾

Kulit memberi tanggapan yang berbeda pada panjang gelombang radiasi EM yang berbeda. Radiasi sinar tampak dan IR memberikan pemerahan warna kulit dalam waktu yang pendek dan segera terlihat, tapi cepat reda pada akhir penyinaran tanpa reaksi lebih lanjut. Radiasi pada UV dekat (320-390 nm) menyebabkan pigmentasi tetapi tanpa eritema (pemerahan kulit). Eritema disebabkan oleh radiasi antara 280-320 nm dan radiasi pada panjang gelombang yang lebih pendek.⁽⁵⁾

Diperoleh keterangan dari penelitian para ahli dermatologis bahwa orang dengan pembukaan terhadap sinar matahari lebih besar akan kelihatan lebih tua dan mempunyai kelebihan kerutan.⁽¹²⁾

2.2.1 Perlindungan Terhadap Radiasi UV

Pengobatan lokal yang bermanfaat untuk melindungi tubuh terhadap sinar matahari menggunakan bahan yang mengandung senyawa kimia yang mengabsorpsi sinar UV dinamai tabir surya, dan materi yang memantulkan cahaya dinamai penghalang sinar matahari.⁽¹³⁾

Penggunaan tabir surya yang dapat menyerap semua atau sebagian besar radiasi, terutama untuk mencegah efek UV pada panjang gelombang antara 280-320 nm.⁽¹⁴⁾

Bahan-bahan kimia organik yang digunakan sebagai filter sinar matahari kebanyakan dibangun oleh suatu inti aromatik. Shaath meninjau bahwa golongan sinamat, asam amino benzoat dan salisilat berperanan besar sebagai tabir surya.⁽¹¹⁾ Bahan-bahan anorganik seperti titanium dioksida dan sejumlah pigmen lain bertindak sebagai reflektor dan absorber energi UV.⁽⁶⁾ Distribusi melanin dalam epidermis memberikan faktor perlindungan penting terhadap kulit dari efek kronis akibat sinar matahari, seperti penuaan dini dan kanker kulit. Melanin termasuk kelas tabir surya lemah. Melanin meningkatkan efektivitas terdispersinya titanium dioksida.⁽¹⁵⁾

Beberapa tabir surya yang sudah dipakai dan diperdagangkan tercantum dalam tabel II.I

Tabel II.1. Frekwensi Penggunaan Tabir Surya Tahun 1996, Seperti Yang Tercatat Database Food and Drug Administration (18)

| Tabir Surya | Frekwensi/Tahun |
|----------------------------------|-----------------|
| Oktil metoksi sinamat | 688 |
| Benzophenon - 4 | 462 |
| Benzophenon - 3 | 408 |
| Oktil dimetil PABA | 327 |
| Oktil salisilat | 95 |
| DEA - metoksi sinamat | 56 |
| PABA | 42 |
| Butil metoksi benzoyl metan | 30 |
| Homosalat | 21 |
| Asam fenil benzimidazol sulfonat | 19 |
| Menthil antranilat | 13 |
| Benzophenon - 8 | 10 |
| Oktil crylen | 10 |
| TEA - Salisilat | 8 |

2.2.2 Sifat-sifat Senyawa Tabir Surya (6)

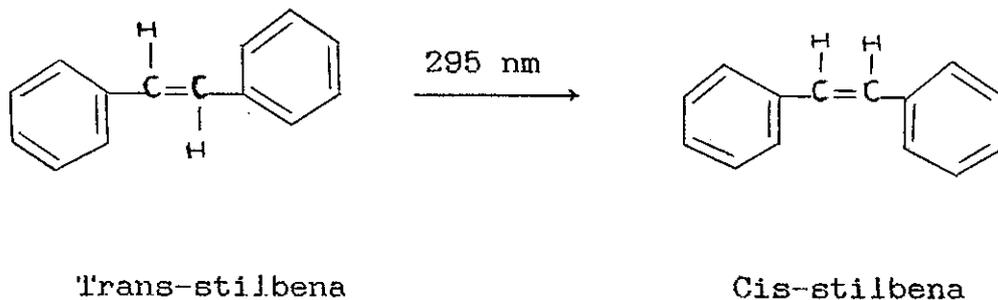
Ketika energi foton menumbuk molekul senyawa, energi akan diserap jika molekul dapat berada dalam dua keadaan. Perbedaan level energi antara dua struktur molekul harus dihubungkan terhadap perubahan elektronik yang diijinkan dan berhubungan juga dengan energi foton yang diserap.

Keterlibatan energi dalam range eritema yang sempit, berkaitan dengan energi resonansi elektronik dari berbagai senyawa aromatik, heterosiklik dan senyawa organik alifatik terkonjugasi. Ini adalah tipe struktur kimia dalam transisi elektronik yang memerlukan energi berkaitan

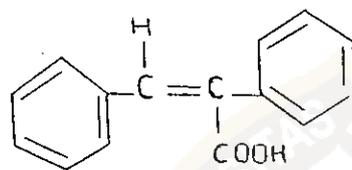
dengan sangat tertutupnya energi foton dalam range eritema.

Pergeseran elektronik yang disebabkan oleh penyerapan energi foton elektromagnet menghasilkan eksitasi komponen, yaitu senyawa berada pada tingkat energi yang lebih tinggi daripada struktur mula-mula. Struktur tereksitasi ini sering tidak stabil dan perlahan-lahan melepaskan energi yang diserap, kembali ke struktur dan tingkat energi mula-mula. Energi yang dilepaskan dengan laju lambat menghasilkan pergeseran energi ke panjang gelombang yang lebih panjang dan energi yang dikeluarkan berada pada *range* tampak atau infra merah, berupa fluoresensi atau panas.

Jika molekul tereksitasi stabil, struktur molekul pengabsorpsi berubah secara tetap ke bentuk yang tidak bisa mengabsorpsi panjang gelombang yang lebih panjang pada pengabsorpsian berikutnya. Contohnya *trans*-stilben mengabsorpsi kuat pada 295 nm dan diubah ke bentuk *cis*-stilben yang lebih stabil dan hanya mengabsorpsi pada 280 nm.



Senyawa trans- tersebut bisa berguna sebagai tabir, dengan cepat diubah menjadi senyawa stabil yang tidak berguna. Derivat 1,2 difeniletilen -1- asam karboksilat (suatu stilbena tersubstitusi) mempunyai struktur yang lebih terintang terhadap pengaruh isomerisasi fotoinduksi oleh adanya gugus substituen. Dan bentuk trans- dengan mudah berubah ke bentuk cis-. Derivat ini kemudian lebih berguna sebagai tabir karena lebih stabil terhadap radiasi UV daripada trans-stilbena tak tersubstitusi.

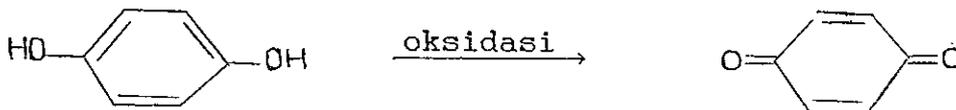


1,2 difeniletilen -1-asam karboksilat

Beberapa tabir surya bisa berubah secara fotokimia menjadi senyawa lain yang lebih efektif sebagai tabir daripada senyawa mula-mula. Contohnya gliseril mono-p-amino benzoat pada irradiasi dengan UV 296,7 nm teroksidasi menjadi senyawa azo yang menyerap kuat dalam daerah tampak dan dapat menodai kain. Senyawa terirradiasi lebih efisien 6-10 % sebagai absorber UV dalam range eritema daripada senyawa mula-mula.

Bentuk molekul tereksitasi secara kimia lebih reaktif daripada molekul keadaan dasar. Jika bereaksi dengan oksigen atau dengan bahan lain yang berada pada kulit atau

vehicle, bisa dengan cepat berubah menjadi derivat senyawa kimia yang tidak aktif. Vitamin C digunakan untuk menstabilkan hidroquinon (suatu tabir surya dengan efisiensi sedang), melawan percepatan fotooksidasi quinon.



Hidroquinon

Quinon

Disamping dari kelayakan struktur elektronik pada penetapan panjang gelombang absorpsivitas maksimum dalam *range* eritema, keberhasilan bahan pelindung harus juga mempunyai pemenggalan cukup tajam terhadap UV sehingga dapat mentransmisikan panjang gelombang di atas *range* eritema. Senyawa harus resisten pada perubahan kimia dan fotokimia dalam struktur, serta cenderung larut dalam *vehicle* yang diijinkan tetapi relatif tak larut dalam air dan keringat. Seharusnya senyawa bebas dari sifat toksik, iritasi atau sensitif dan *self-plasticizing* dalam pemakaian.

- Keseimbangan absorpsi ultra violet

Keseimbangan antara absorptivitas di dalam daerah eritematogenik dan daerah pigmentasi menjadi pertimbangan penting dalam memilih tabir. Obat-obatan pelindung UV sering tidak layak pakai karena disamping mencegah *sunburn*

tetapi pada waktu yang sama juga mendukung *tanning*.

- Stabilitas kimia dan fotokimia

Suatu absorber UV seperti stilbena pada iradiasi cepat berubah ke bentuk yang stabil, secara fotokimia tidak stabil dan merupakan tabir yang tidak memuaskan.

senyawa-senyawa p-aminobenzoat, sinamat tersubstitusi dan salisilat dapat berubah menjadi produk stabil pada udara dengan radiasi UV kuat dalam waktu lama pada uji stabilitasnya didalam pernis, plastik, atau *wood finishing*. Bahan-bahan tersebut memiliki stabilitas lemah bila dibandingkan dengan benzofencn yang sangat stabil terhadap cahaya, aktivitasnya tahan selama beratus-ratus jam di bawah kondisi uji. Stabilitas yang ekstrim tidak diperlukan dalam kosmetik. Tabir surya yang efektif dalam kosmetik bila cukup stabil pada paparan sinar matahari selama periode 4-12 jam.

- Kelarutan

Media yang biasa untuk tabir surya adalah *lotion* hidroalkoholik, emulsi air dalam minyak atau minyak dalam air dan *oily lotion*. Hal yang terpenting bahwa senyawa tabir surya akan melarut atau terdispersi dengan mudah dan tetap dalam *vehicle*. Senyawa akan terbentang diatas kulit membentuk *continuous film* dan akan menutup permukaan kulit serta tahan terhadap keringat dan pencelupan di dalam air tawar atau air garam.

Senyawa tabir dengan kelarutan terbatas di dalam *vehicle* bisa mengkristal sendiri selama penyimpanan atau keluar dari larutan selama pengiriman melalui daerah bercuaca dingin, Kelarutan tabir dalam keringat atau air biasanya menunjukkan bahwa film mudah dibersihkan dari kulit dengan resiko kehilangan perlindungan.

- Self-plasticizing tabir surya

Senyawa tabir surya yang diinginkan dalam pemakaian adalah memiliki titik leleh relatif rendah. Jika tabir dapat meleleh diatas kulit membentuk *continuous liquid film* perlindungan menjadi sempurna dan seragam. Tabir kristalin seperti benzofenon dan aminobenzoat yang bertitik leleh tinggi siap mengkristal diatas kulit dan tidak membentuk *continuous film* atau tidak terbentang cukup baik untuk perlindungan yang memuaskan. Senyawa amil dimetil aminobenzoat meleleh dibawah -50°C tidak dapat mengkristal pada kondisi normal dan merupakan *plasticizing agent* yang tidak dikehendaki.

2.3. Metode Pemisahan

2.3.1 Ekstraksi Pelarut⁽⁴⁷⁾

Prinsip ekstraksi pelarut yaitu distribusi zat terlarut dengan perbandingan tertentu antara 2 pelarut yang tidak saling campur seperti benzena, karbon tetraklorida atau kloroform, dengan batasan zat terlarut dapat ditransfer pada jumlah yang berbeda dalam kedua fase

pelarut. Kegunaan ekstraksi pelarut untuk preparatif, pemurnian, pemekatan, pemisahan atau analisis pada semua skala kerja.

Prinsip dasar ekstraksi pelarut yaitu hukum distribusi Nernst :

$$K_D = \frac{X_2}{X_1}$$

dimana : K_D = tetapan distribusi

X_1 = zat terlarut pada fase 1

X_2 = zat terlarut pada fase 2

2.3.2 Kromatografi Lapisan Tipis⁽¹⁹⁾

Stahl telah menunjukkan bahwa kromatografi lapisan tipis dapat digunakan untuk keperluan yang luas dalam pemisahan.

Larutan cuplikan dalam pelarut yang mudah menguap diletakkan di atas lapisan dengan menggunakan pipet atau alat penyuntik. Bila noda telah kering plat diletakkan secara vertikal dalam bejana yang sesuai dengan tepi yang bawah dicelupkan dalam fasa bergerak yang terpilih. Maka pemisahan kromatografi penaikan akan diperoleh. Pada akhir pengembangan, pelarut dibiarkan menguap dari plat dan noda-noda yang terpisah dilokalisasi dan diidentifikasi dengan cara-cara fisika atau kimia.

Dalam KLT, dua sifat penting dari penyerap adalah besar partikel dan homogenitasnya, karena adhesi terhadap penyokong sangat tergantung pada mereka. Besar partikel

yang biasa digunakan adalah 1-25 mikron. Partikel yang butirannya sangat kasar tidak akan memberikan hasil yang memuaskan dan salah satu alasan untuk menaikkan hasil pemisahan adalah menggunakan penyerap yang butirannya halus.

Pemilihan fasa bergerak dalam KLT tergantung pada sifat kelarutannya. Sebaiknya menggunakan campuran pelarut organik yang polaritasnya rendah. Hal ini untuk mengurangi serapan dari setiap komponen dalam campuran pelarut.

Identifikasi dari senyawa-senyawa yang terpisah dapat menggunakan harga Rf. Harga Rf ini didefinisikan sebagai :

$$\text{Harga Rf} = \frac{\text{Jarak yang ditempuh senyawa dari titik asal}}{\text{Jarak yang ditempuh pelarut dari titik asal}}$$

Harga-harga Rf yang diperoleh hanya berlaku untuk campuran tertentu dari pelarut dan penyerap yang digunakan.

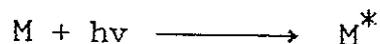
2.3. Metode Analisis

Uji pendahuluan terhadap komponen tabir surya paling banyak dan dengan mudah diselesaikan dengan metode spektrofotometri. Metode yang sama bisa digunakan untuk mengontrol pada uji kandungan absorber UV dari obat pencoklatan kulit akibat sinar matahari (tanning).⁽⁶⁾

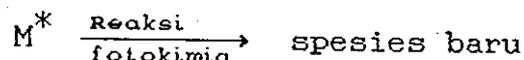
2.3.1 Analisis Spektroskopis UV

Spektrofotometri UV dapat digunakan untuk keperluan analisis kualitatif dan kuantitatif. Absorbansi spesies ini berlangsung dalam 2 tahap :

i. Eksitasi spesies akibat absorpsi foton



ii. Relaksasi



Puncak absorpsi (λ optimal) dapat dihubungkan dengan jenis ikatan-ikatan yang ada dalam spesies. Spektroskopi absorpsi berguna untuk mengkarakterisasikan gugus fungsi dalam suatu molekul. ⁽¹⁷⁾

Adanya ikatan rangkap terkonjugasi akan ditunjukkan dengan serapan pada spektrofotometri UV. Senyawa tidak berwarna diukur pada 200-400 nm, dan senyawa berwarna diukur pada 200-700 nm. Untuk spektra UV dapat diukur dalam larutan yang sangat encer dengan pembanding blanko pelarut serta menggunakan spektrofotometer yang merekam secara otomatis. ⁽¹⁸⁾

Pelarut yang banyak digunakan untuk spektrofotometri UV adalah etanol 95 % karena kebanyakan golongan senyawa larut dalam pelarut tersebut. Pelarut lain yang sering digunakan adalah air, metanol, eter minyak bumi dan eter. ⁽¹⁸⁾

2.3.2 Analisis Spektroskopis IR

Analisis spektroskopi infra merah (IR) digunakan untuk mengidentifikasi adanya gugus fungsional senyawa yang dianalisis, khususnya senyawa organik. Radiasi IR hanya terbatas pada perubahan energi setingkat molekul.

Untuk tingkat molekul, perbedaan dalam keadaan vibrasi dan rotasi digunakan untuk mengabsorpsi sinar IR. Jadi untuk mengabsorpsi molekul harus memiliki perubahan momendipol sebagai akibat dari vibrasi. Berarti radiasi medan listrik yang berubah-ubah akan berinteraksi dengan molekul dan akan menyebabkan perubahan amplitudo salah satu gerakan molekul. Senyawa seperti O_2 dan N_2 tidak memiliki perubahan momendipol dalam vibrasi maupun rotasinya, sehingga tidak dapat mengabsorpsi sinar IR.⁽¹⁷⁾

Spektra IR dapat dinyatakan dalam satuan frekwensi (det^{-1} atau Hz) atau bilangan gelombang (cm^{-1}) atau panjang gelombang (μm). Daerah pengukuran spektrum biasanya dari $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. Senyawa yang dianalisis dapat berupa gas, cairan atau padatan. Cuplikan dapat dilarutkan dalam pelarut seperti karbon tetraklorida, karbon disulfida atau kloroform.⁽²⁰⁾