

## KARAKTERISTIK TANIN DARI EKSTRAK KULIT KAYU LEDA (*Eucalyptus deglupta* Blume.)

H. M. Rakhmat Awaliyan<sup>1)</sup> Enih Rosamah<sup>2)\*</sup> dan Edi Sukaton<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Balai Pemantapan Kawasan Hutan (BPKH) Wilayah IV Samarinda, Kalimantan Timur

<sup>2)</sup> Fakultas Kehutanan Universitas Mulawarman, Samarinda, Kalimantan Timur

\* E-mail: enihros@yahoo.com

### ABSTRACT

Due to has a lot of potential that can be utilized and the increasing number and availability of sustainable wood bark, that was originally from wood industry waste, began to become the center of attention. Bark extracts (tanin) is one of the potentials contained in the bark that can be obtained by extraction. Wood bark may be used for various purposes such as preservatives, tannins, adhesives, dyes, pharmaceuticals or other industrial chemicals.

This study aims to determine the content of extracts (tannin) contained in the bark of *Eucalyptus deglupta* Blume and to determine the physical and chemical properties of extracts and the tannin reactivity.

The study used four different solvents to extract tannins. *E. deglupta* bark powder extracted with water, 0,5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solvent, 0,5% Urea solvent and black liquor solvent in which the ratio of solvent and bark powder of 1: 5. The result of extraction yielded the varied average value which of 9,650%; 16,543%; 9,675% and 28,137% respectively with the average value of solid content of 2,75%; 5,642%; 3,399% and 9,869% respectively.

The results of the measurement of Stiasny number for water solubility extracts, 0,5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soluble extracts, 0,8% Urea soluble extracts and black liquor soluble extracts obtained average value of 65,972%, 62,319%, 52,222% and 34,754%, respectively. Water soluble Extracts was the most reactive. It can also be seen on the solubility of tannins from the four types of solvents, on water soluble extract containing polyphenols of 14,6%, in the medium of three types of chemical solvents containing condensed tannins. The extracts component was identified by using thin layer chromatography, showed that in the extract of *E. deglupta* bark, it was suspected that the main component was a condensed tannin wherein with water solvent containing catechin, 0,5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solvent containing epicatechin-4-phloroglucinol, 0,5% Urea solvent containing galocatechin while in black liquor solvent contains phloroglucinol.

**Keywords:** Bark; *Eucalyptus deglupta*; extract; tannin

### ABSTRAK

Kulit kayu yang mulanya merupakan limbah industri perkerajinan mulai menjadi pusat perhatian. Hal ini dikarenakan kulit kayu banyak memiliki potensi yang dapat dimanfaatkan, selain jumlahnya yang kian meningkat juga ketersediaannya berkesinambungan. Ekstraktif merupakan salah satu potensi yang terkandung dalam kulit kayu yang dapat diperoleh dengan cara ekstraksi. Tanin dapat digunakan untuk berbagai keperluan seperti bahan pengawet, bahan penyamak, bahan perekat, bahan pewarna, bahan farmasi atau bahan industri kimia lainnya.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kandungan ekstrak yang terdapat pada kulit kayu *Eucalyptus deglupta* Blume dan untuk mengetahui sifat fisik dan kimia serta kereaktifan tanin yang dihasilkan.

Penelitian ini menggunakan 4 macam pelarut yang berbeda untuk menghasilkan ekstrak. Serbuk kulit *E. deglupta* diekstrak dengan menggunakan pelarut air, pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5%, pelarut Urea 0,5% dan pelarut lindi hitam dimana perbandingan pelarut dan serbuk kulit 1 : 5.

Hasil ekstraksi menghasilkan nilai rata-ran rendemen bervariasi yang nilainya berturut-turut sebesar 9,650%, 16,543%, 9,675% dan 28,137% dengan nilai rata-ran kadar padat berturut-turut sebesar 2,975%, 5,642%, 3,399% dan 9,869%.

Hasil pengukuran bilangan stiasny untuk pelarut air, pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5%, pelarut Urea 0,5% dan pelarut lindi hitam diperoleh nilai rata-ran bilangan stiasny berturut-turut sebesar 65,972%, 62,319%, 52,222% dan 34,754%, hal ini mencerminkan tanin yang diekstrak menggunakan pelarut air merupakan yang paling reaktif. Hal tersebut juga dapat dilihat pada kelarutan tanin untuk keempat jenis pelarut yaitu pada ekstrak yang menggunakan pelarut air mengandung komponen polifenol sebesar 14,6% sedang pada ketiga jenis pelarut kimia diduga mengandung tanin terkondensasi.

Ekstrak kulit *E. deglupta* yang diidentifikasi dengan menggunakan kromatografi lapisan tipis menunjukkan adanya kandungan yang diduga komponen utamanya tanin terkondensasi, dimana ekstrak dengan pelarut air mengandung katekin, dengan pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5% mengandung epikatekin-4-phloroglucinol, dengan pelarut Urea 0,5% mengandung galokatekin sedangkan dengan pelarut lindi hitam mengandung phloroglucinol.

**Kata kunci:** Kulit; *Eucalyptus deglupta*; ekstrak; tanin

### PENDAHULUAN

Hutan Tanaman Industri (HTI) dikembangkan dengan menanam jenis-jenis pohon

cepat tumbuh (*fast growing species*) seperti akasia, gmelina, leda dan sengon. Jenis-jenis ini memiliki daur hidup yang cukup pendek dimana pada umur 10-24 tahun saja sudah dapat dipanen.

Tujuan utama pembangunan Hutan Tanaman Industri adalah untuk mendapatkan bahan baku industri perkayuan dalam waktu pendek dengan potensi tinggi sehingga dapat memenuhi permintaan bahan baku kayu yang setiap tahunnya semakin meningkat.

Salah satu jenis kayu yang dianjurkan pemerintah untuk ditanam dalam pembangunan Hutan Tanaman Industri (HTI) adalah jenis leda (*Eucalyptus deglupta* Blume.). Jenis ini memiliki prospek yang cukup baik untuk dikembangkan dalam pembangunan HTI karena selain termasuk jenis yang cepat tumbuh, kayunya juga mudah untuk diolah. Sehingga diharapkan dapat memenuhi kebutuhan pasar akan bahan baku kayu meubel dan parket. Pemanfaatan kayu *E. deglupta* yang paling banyak dewasa ini adalah untuk industri kertas.

Industri-industri pengolahan kayu seperti industri pulp dan kertas, industri papan serat dan industri lainnya selalu menghindari adanya kulit kayu dalam proses produksinya. Kulit kayu memiliki kandungan ekstraktif yang relatif tinggi yang akan menghambat proses perekatan, menimbulkan warna hitam dan menurunkan kualitas produk. Pada industri pulp dan kertas, kulit kayu dapat menyebabkan kualitas kertas yang dihasilkan turun. Pada industri papan serat dapat menyebabkan menurunnya kualitas perekatan dan tingkat kecerahan papan serat yang dihasilkan.

Biasanya pihak pengusaha industri perkayuan berusaha memanfaatkan limbah kulit kayu sebagai bahan bakar bagi turbin uap yang digunakan. Seiring dengan perkembangan teknologi, dewasa ini telah mulai ditemukan pemanfaatan kulit kayu dalam banyak hal antara lain sebagai bahan industri, penutup permukaan tanah, bahan penyamak, pewarna, perekat, obat-obatan, kemungkinan digunakan sebagai sumber pakan kimia ternak dan pembuatan kompos. Kulit kayu yang berserat, walaupun berserat pendek dan rapuh bisa dimanfaatkan untuk pasak ubin, papan tiruan, bahan penyaring dalam pengeboran minyak, bahan tambahan pada keramik maupun pada industri semen beton (**Haygreen dan Bowyer, 1996**).

Dalam tahun-tahun terakhir kulit kayu telah beralih dengan cepat menjadi pusat perhatian, sejumlah studi mengenai struktur dan komposisinya maupun percobaan penggunaannya telah dilakukan. Salah satu bentuk pemanfaatan kulit kayu ialah dengan cara memanfaatkan taninnya. Tanin merupakan salah satu potensi yang terkandung dalam kulit kayu yang dapat

diperoleh dengan cara ekstraksi. Tanin dapat digunakan untuk berbagai keperluan seperti bahan pengawet, bahan penyamak, bahan perekat, bahan pewarna, bahan farmasi atau bahan industri kimia lainnya.

Beberapa jenis pelarut yang dapat digunakan dalam ekstraksi tanin, antara lain alkohol, benzen, air dan eter. Namun pada umumnya ekstraksi tanin secara komersial menggunakan pelarut air, selain ekonomis rendemen tanin yang diperoleh melalui pelarut ini cukup tinggi (**Browning, 1967**). Sebagai perekat, biasanya tanin direaksikan dengan formaldehid yang akan membentuk suatu resin yang mudah lengket.

Bahan perekat tanin terkondensasi flavonoid (katekin), berasal dari kayu acacia (Mimosa), Quebracho, dan Pinus (*Pinus radiata*), sudah banyak diproduksi oleh negara negara Afrika Selatan, Amerika Selatan, Australia, Jepang, dan sedikit oleh negara Eropa. Bahan perekat berbasis tannin, dalam aplikasinya merupakan substitusi sebagian (parsial) atau keseluruhan dari formulasi perekat fenol foemaldehida, tanin-heksamin atau tanin isosianat (**Bertaud, et al., 2010**).

## METODE

### A. Bahan dan Peralatan Penelitian

#### 1. Bahan penelitian

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit kayu leda (*Eucalyptus deglupta* Blume.) yang diambil dari Bukit Soeharto Kilometer 38 petak milik PT. Kiani Lestari.

Bahan-bahan kimia yang digunakan antara lain : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5%, Urea 0,5%, lindi hitam, HCl, formaldehid 37%, asam asetat, adsorbent TLC selulosa, toluen, klorofom, metanol, aseton, etil asetat, NaCl, amoniak, etanol, t-butanol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, air suling.

#### 2. Peralatan penelitian

Peralatan yang digunakan antara lain: mesin pembuat serbuk elektrik, gelas beaker, gelas ukur, erlenmeyer, labu bundar, termometer, digester, kain katun, mesin penyaring, almunium foil, water bath, pH meter digital, timbangan digital, botol timbang, tabung reaksi, pengaduk kawat besi, oven, stop watch, magnetic stirrer, biuret, pipet, labu pisah (separator), rotary vacuum evaporator, alat refluks, kelereng, microhaematocrit-tubes, TLC chamber, lampu UV, pompa vacuum, alat tulis dan kalkulator.

## B. Prosedur Penelitian

### 1. Pengambilan kulit *Eucalyptus deglupta*

Kulit *Eucalyptus deglupta* diambil langsung di lokasi dimana pohon ditebang dengan cara dikuliti sepanjang batang pohon dan kemudian dikeringkan hingga mencapai kadar air 10-20%.

### 2. Penggerindaan kulit kayu

Kulit *Eucalyptus deglupta* yang telah keringudarkan kemudian dibuat chip dengan ukuran kecil yang selanjutnya digiling dengan mesin pembuat serbuk elektrik sehingga menghasilkan serbuk untuk memudahkan dalam proses ekstraksi.

### 3. Ekstraksi kulit (Rosamah, 1997)

Ekstraksi kulit kayu dilakukan dengan empat macam bahan pelarut sebagai berikut :

- Dengan air, dimana serbuk kulit kayu dan air dengan perbandingan 1 : 5 berdasarkan serbuk kulit kayu dalam keadaan kering tanur.
- Dengan lindi hitam, dimana serbuk kulit kayu dan lindi hitam dengan perbandingan 1 : 5 berdasarkan serbuk kulit kayu dalam keadaan kering tanur.
- Dengan 0,5% Natrium Carbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), dimana serbuk kulit kayu dan larutan Natrium Carbonat dengan perbandingan 1 : 5

berdasarkan serbuk kulit kayu dalam keadaan kering tanur.

- Dengan 0,5% Urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) dimana serbuk kulit kayu dan larutan Urea dengan perbandingan 1 : 5 berdasarkan serbuk kulit kayu dalam keadaan kering tanur.

Ekstraksi menggunakan alat pemasak digester. Dimana kulit kayu dan larutan diekstraksi pada suhu  $100^\circ\text{C}$  selama 1 jam. Perbandingan kulit kayu dan larutan dijaga selalu konstan 1 : 5 selama ekstraksi. Setelah diekstraksi kemudian hasil ekstraksi disaring dengan kain katun menggunakan mesin penyaring. Hasil saringan tersebut akan dikeringkan dengan oven atau evaporator pada suhu  $60^\circ\text{C}$  untuk mendapatkan ekstrak dengan konsentrasi yang dikehendaki.

### 4. Analisa ekstrak kulit

- Penentuan kadar padat dan rendemen  
Untuk menentukan kadar padat, sebanyak 20 g ekstrak kulit kayu ditempatkan pada cawan petri dan dikeringkan pada water bath. Lalu ekstrak kulit yang telah kering ditempatkan pada oven pengering yang bersuhu  $105^\circ\text{C}$  hingga beratnya konstan. Kadar padat dan rendemen kemudian dihitung dengan menggunakan rumus berikut (Rosamah, 2003).

$$\text{Kadar padat (\%)} = \frac{\text{Berat ekstrak kering tanur (g)}}{20 \text{ g}} \times 100$$

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{Total berat padat dari ekstrak kulit (g)}}{\text{Berat kulit kayu kering tanur (g)}} \times 100$$

- Penentuan nilai pH  
Sampel tanin dibuat menjadi larutan 1,0%. Nilai pH diukur dengan menggunakan pH meter digital. Suhu pengukuran didasarkan pada suhu larutan sampel. Pengukuran dilakukan selama 4 menit dengan 3 kali ulangan.
- Penentuan Bilangan Stiasny  
Uji ini dilakukan untuk mengetahui kereaktifan tanin. Sebanyak 50 ml larutan ekstrak kulit kayu 1,0% dimasukkan ke dalam labu didih. Larutan formaldehid 37% sebanyak 10 ml dan HCl pekat (11,3 N) sebanyak 5 ml ditambahkan ke dalam larutan

tanin. Kemudian campuran ini dididihkan secara reflux selama 30 menit. Endapannya kemudian disaring menggunakan *sintered glass crucible (porosity 3)*, dimana sebelumnya telah dikeringkan dan ditimbang, dan ditaruh kedalam oven pada suhu  $105^\circ\text{C}$  hingga beratnya konstan. Bilangan stiasny dinyatakan sebagai persentase berat kering tanur endapan terhadap berat kandungan padat dari ekstrak kulit kayu (Rosamah, 2003) :

$$\text{Bilangan Stiasny} = \frac{\text{Berat endapan (g)}}{\text{Berat ekstrak sampel (g)}} \times 100$$

#### d. Penentuan waktu gelatinasi

Untuk menentukan waktu gelatinasi, sebanyak 10 g ekstrak kulit kayu (40% kadar padat) ditempatkan pada tabung reaksi (diameter 16 mm, panjang 125 mm) dan larutan formaldehid 37% sebanyak 5% (berdasar pada 40% larutan) ditambahkan ke dalam ekstrak. Tabung uji kemudian ditaruh ke dalam water bath yang bersuhu 90-92°C. Larutan kemudian diaduk dengan pengaduk kawat besi hingga terbentuk gel. Waktu yang dibutuhkan larutan untuk menjadi gel dinyatakan sebagai waktu gelatinasi. Prosedur ini kemudian diulangi dengan menggunakan formaldehid 37% sebanyak 10% dan 15% (berdasar pada 40% larutan) (Rosamah, 2003).

#### 5. Pemisahan komponen ekstrak (tanin) dengan kromatografi lapis tipis (KLT)

Seluruh sampel ekstrak dibuat menjadi larutan 1,0%. Larutan yang telah diperoleh kemudian dianalisa dengan menggunakan kromatografi lapis tipis 1-dimensi pada plat TLC selulosa. Larutan ekstrak diteteskan dengan menggunakan micropipet ke atas plat TLC selulosa yang sebelumnya telah diberi penanda jarak tempuh, plat tersebut kemudian dimasukkan ke dalam chamber yang berisi eluen yang telah dijenuhkan. Campuran pelarut yang dapat dicoba sebagai eluen ada beberapa macam campuran, antara lain:

- t-butanol-asam asetat-air (3:1:1)
- Asam asetat 6%
- Butan-2-ol-asam asetat-air (14:1:5)
- Aseton-asam asetat (98:2)
- Metanol-air (1:1)
- Kloroform-asam asetat-air (50:45:5)
- Metanol-kloroform-air (12:8:2)
- Toulen-metanol (98:2)

$$\text{Kelarutan} = \frac{\text{Berat fraksi terlarut dalam etil asetat (g)}}{\text{Berat sampel awal (g)}} \times 100\%$$

#### 7. Pengukuran Kapasitas Buffer (Buffer Capacity)

Sampel ekstrak sebanyak 20 ml dengan kadar padat sekitar 1% dimasukkan ke dalam gelas beaker 50 ml yang berada di atas stirrer. Kemudian ekstrak (tanin) tersebut dititrasi dengan larutan NaOH untuk larutan tanin asam, sedangkan larutan tanin basa dititrasi dengan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sampai pH larutan mendekati 7,0.

Plat diangkat bila eluen telah mencapai titik penanda jarak tempuh. Nilai R<sub>f</sub> dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$R_f = \frac{\text{Jarak yang ditempuh spot (cm)}}{\text{Jarak yang ditempuh eluen (cm)}}$$

Nilai R<sub>f</sub> yang diperoleh selanjutnya akan disesuaikan dengan nilai standar R<sub>f</sub> dari komponen ekstrak (tanin) pada Tabel 1 berikut untuk mengidentifikasi komponen-komponen utama dari tanin tersebut :

**Tabel 1.** Nilai R<sub>f</sub> dari TLC Satu Dimensi (Karchesy et al., 1989 dan Rosamah, 1997)

Komponen	R <sub>f</sub>
1. Epigallocatechin	
2. Epicatechin	0,197
3. Gallocatechin	0,531
4. Catechin	0,438
5. Phloroglucinol	0,625
6. Epicatechin-4-Phloroglucinol	0,875
7. Catechin-4-Phloroglucinol	0,500
8. Epigallocatechin-4-Phloroglucinol	0,563
9. Gallocatechin-4-Phloroglucinol	0,344

#### 6. Pemisahan ekstrak berdasarkan kelarutan

Sampel ekstrak sebanyak 2 g dilarutkan dalam 15 ml air hangat. Fraksi yang tidak larut ditambah dengan garam NaCl, kemudian dilarutkan kembali dalam 10 ml etil asetat. Fraksi yang larut dalam etil asetat, kaya dengan kandungan tanin terkondensasi, dikeringkan dan ditimbang bobotnya. Kandungan tanin terkondensasi diperoleh dengan melakukan pembagian bobot sampel. Percobaan ini dilakukan dengan 2 kali ulangan.

#### D. Pengolahan Data

Pada penelitian ini data yang diperoleh dari hasil penelitian akan diolah dan dilakukan analisis dan disajikan dalam bentuk tabel dan grafik untuk memudahkan dalam penganalisaan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### A. Sifat Fisika Tanin

Data penelitian sifat fisika tanin dari ekstrak kulit kayu *Eucalyptus deglupta* yang meliputi warna, kadar padat, rendemen dan waktu gelatinasi yang telah dilakukan secara keseluruhan dengan berbagai bahan pelarut, yaitu : Air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 %, Urea 0,5% dan lindi hitam disajikan sebagai berikut.

**Tabel 2.** Warna dan nilai rata-rata pH dari ekstrak kulit *E. deglupta*

Medium Ekstrak	Warna	Nilai pH Pada saat pengamatan
Air	Coklat muda	4,56
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,5%	Coklat kehitaman	6,27
Urea 0,5%	Coklat tua	7,28
Lindi Hitam	Hitam	6,86

Medium ekstraksi yang berbeda menghasilkan ekstrak yang berbeda pula, kulit *Eucalyptus deglupta* yang diekstrak menggunakan pelarut air memiliki warna coklat muda, ekstrak yang menggunakan pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5% berwarna coklat kehitaman, ekstrak yang menggunakan pelarut urea 0,5% berwarna coklat tua, sedang kulit *Eucalyptus deglupta* yang diekstrak menggunakan pelarut lindi hitam memiliki warna hitam.

Perbedaan warna tanin juga dapat disebabkan oleh perbedaan spesies, berbeda spesies berbeda pula warna tanin yang dihasilkan.

Selain itu pengaruh lama penyimpanan kulit juga mempengaruhi warna tanin yang dihasilkan. Sejalan dengan pendapat **Browning (1967)** yang menyatakan bahwa kondisi kulit dapat mempengaruhi tanin yang dihasilkan, kulit yang segar akan menghasilkan tanin yang lebih baik dari kulit yang kering yang telah lama disimpan. Karena pengaruh waktu dan lama penyimpanan maka tanin akan teroksidasi sehingga ekstraknya berwarna lebih gelap.

Faktor lain yang menyebabkan perubahan pada warna tanin adalah logam besi, penggunaan logam besi dalam proses ekstraksi tanin dapat menyebabkan ekstrak yang dihasilkan berwarna hitam. Tanin juga akan menjadi gelap apabila terkena cahaya langsung atau dibiarkan terbuka.

*Eucalyptus* merupakan salah satu sumber bahan pewarna alami yang sangat penting, menghasilkan warna coklat kekuningan. *Eucalyptus* memiliki tanin dan polyfenol berkisar antara 10% hingga 12% (**Vankar, 2007**).

### 1. Warna

Pada masing-masing hasil ekstraksi dengan pelarut berbeda diperoleh warna ekstrak/tanin yang berbeda pula (Tabel 2). Warna ekstrak dari masing-masing pelarut tersaji pada tabel berikut. Pada masing-masing hasil ekstraksi dilakukan pengukuran pH dengan kadar padat yang sama untuk setiap hasil ekstraksi yaitu 1,0% dimana nilai pH air pada saat pengukuran adalah 6,9.

Komponen zat pewarna dari kulit *Eucalyptus* adalah quersetin, yang juga berfungsi sebagai anti oksidan, dan sudah digunakan sebagai pewarna makanan dengan sifat antioksidan yang kuat (**Mongkhorrattanasit, 2013**). Daun *Eucalyptus* mengandung 11% komponen utama (mayor) tanin (asam galik dan asam elagik) dengan flavonoid (quercetin, rutin dsb.) sebagai komponen minor (**Burkinshaw dan Kumar, 2008**).

### 2. Kadar padat & rendemen

Nilai kadar padat berbanding lurus dengan rendemen, dikarenakan rendemen merupakan total padatan dari ekstrak tanin yang dihasilkan. Rendemen tertinggi diperoleh pada pemasakan dengan medium ekstrak lindi hitam dan yang terendah pada pemasakan dengan medium ekstrak air. Nilai rata-rata kadar padat dan rendemen secara lengkap tersaji pada Tabel 3 berikut.

**Tabel 3.** Nilai rata-rata kadar padat (%) dan rendemen (%) dari ekstrak kulit *E deglupta*

Medium Ekstrak	Kadar Padat (%)	Rendemen (%)
Air	2,975	9,650
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,5%	5,642	16,543
Urea 0,5%	3,399	9,675
Lindi Hitam	9,869	28,137

Ekstrak yang menggunakan pelarut air dan lindi hitam setelah proses pengeringan pada oven

dan evaporator yang bersuhu 60°C memberikan hasil ekstrak yang kental, tidak menggumpal dan mudah untuk dilakukan proses analisa dan pemindahan, sebaliknya ekstrak yang menggunakan pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5% dan Urea 0,5% yang juga dikeringkan pada oven dan evaporator yang bersuhu 60°C menghasilkan ekstrak yang kental dan menggumpal sehingga sukar untuk dilakukan proses analisa dan pemindahan.

Perbedaan pelarut yang digunakan sangat mempengaruhi rendemen dan kadar padat tanin yang dihasilkan. Hal ini dibuktikan dari bervariasinya nilai rendemen dan kadar padat pada medium ekstraksi yang berbeda. Hasil ini sesuai dengan yang dikemukakan **Suomi** dan **Linberg (1984)**, bahwa hasil ekstrak dipengaruhi oleh pelarut yang digunakan.

Hal serupa juga dikemukakan **Fengel** dan **Wegener (1984)** secara lebih jelas, bahwa metode ekstraksi merupakan faktor yang menyebabkan variasi pada kandungan dan komposisi zat ekstraktif.

Rendemen yang diperoleh pada ekstrak yang menggunakan pelarut air merupakan yang paling rendah di antara keempat macam pelarut yang digunakan, yaitu sebesar 9,650%. Pelarut Urea 0,5% menghasilkan rendemen terendah kedua dengan nilai 9,675%. Sedangkan nilai rendemen pada penggunaan pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5% sebesar 16,543%, nilai ini lebih besar daripada rendemen yang dihasilkan pelarut air dan Urea 0,5%. Nilai rendemen tertinggi diperoleh pada penggunaan pelarut lindi hitam yaitu sebesar 28,137%. Hal ini sesuai dengan pernyataan **Suomi** dan **Linberg (1984)** yang menyatakan rendemen yang diperoleh dari penggunaan pelarut air rendah. Sedang penggunaan bahan kimia sebagai pelarut seperti basa atau alkali, dapat meningkatkan rendemen ekstrak.

Tingginya nilai kadar padat dan rendemen yang diperoleh pada pemasakan dengan pelarut lindi hitam diduga karena lindi hitam yang diperoleh pada pemasakan dengan proses kraft sudah mengandung sejumlah besar zat ekstraktif serta lignin. Zat ekstraktif serta lignin dalam lindi hitam bercampur dengan zat ekstraktif dari kulit *E. deglupta* sehingga meningkatkan rendemen dan kadar padat yang dihasilkan. Hasil penelitian **Paula et al. (2013)**, menunjukkan kadar total fenolik dan tanin maksimum sebesar 20 g per kg kulit *Eucalyptus globules*, atau 2,5 g per liter ekstrak.

Nilai rendemen yang diperoleh dari ekstrak kulit *E. deglupta* dengan penggunaan pelarut air

lebih rendah jika dibandingkan dengan hasil penelitian **Achmadi** dan **Darmawan (1991)** untuk tanin *Acacia mangium* yang diekstrak dengan penggunaan pelarut yang sama yaitu sekitar 13-22%. Sedangkan hasil penelitian **Bertaud et al. (2010)** memberikan hasil rendemen yang rendah dari ekstraksi kulit *Eucalyptus* menggunakan pelarut aseton:air (70:30), yakni sebesar 6.5%.

Rendemen yang diperoleh pada ekstrak kulit *Eucalyptus deglupta* yang menggunakan pelarut air juga memiliki nilai yang lebih rendah daripada rendemen tanin kulit *Rhizophora* yang diteliti oleh **Roffael** dan **Ayla (1982)** dengan penggunaan pelarut yang sama dimana rendemen dari kulit *rhizophora* sebesar 15,6%.

Hal tersebut menunjukkan bahwa perbedaan spesies juga mempengaruhi rendemen tanin yang dihasilkan, berbeda spesies berbeda pula kandungan taninnya.

Perbedaan ini diduga karena jumlah sel parenkim sebagai tempat menyimpan tanin yang terdapat pada masing-masing jenis pohon berbeda-beda. Semakin banyak sel parenkim yang terdapat pada pohon, semakin besar pula rendemen tanin yang dihasilkan, begitu pula sebaliknya. Sedangkan umur pohon berbanding lurus dengan kandungan tanin pada pohon, kandungan tanin yang terdapat pada pohon yang lebih tua lebih banyak daripada yang terdapat pada pohon yang masih muda. Hal ini disebabkan jumlah sel parenkim yang terdapat pada pohon yang lebih tua lebih banyak jumlahnya dibandingkan pohon yang masih muda.

Sejalan dengan pernyataan **Suharyati (1991)** bahwa semakin bertambah umur pohon maka rendemen tanin yang dihasilkan makin tinggi. Hal ini diperkuat pula oleh pernyataan **Prayitno (1982)**, yang menyatakan bahwa dengan bertambahnya umur pohon maka sel-sel parenkim pada jaringan kulit kayu akan selalu bertambah sehingga kandungan tanin pada kulit kayu akan selalu meningkat mengikuti garis lurus searah pertumbuhan umur pohonnya.

Selain pengaruh perbedaan spesies dan umur pohon, rendemen tanin dipengaruhi pula oleh letak kulit pada batang. Tanin yang terdapat pada kulit yang terletak di pangkal batang memiliki kandungan tanin paling besar, semakin ke ujung kandungan taninnya akan semakin turun. Hal ini dikarenakan kulit bagian pangkal mengalami pertumbuhan lebih awal dibanding pertumbuhan kulit batang bagian ujung, sehingga kulit bagian pangkal akan lebih banyak mengandung sel parenkim yang merupakan penyimpan tanin. Hal tersebut didukung

**Suharyati (1991)**, yang menyatakan bahwa kulit yang terletak pada pangkal ke ujung batang akan menghasilkan rendemen tanin semakin rendah. **Prayitno (1982)** memperkuat hal ini dengan menyatakan bahwa suatu pohon, kulit bagian pangkalnya mempunyai kadar tanin lebih tinggi daripada bagian ujungnya.

Sejalan juga dengan hasil penelitian **Hamidah (2007)** yang memperlihatkan nilai rendemen dan kadar tanin kulit kayu api-api (*Avicennia marina* Vierth) yang dihasilkan sangat dipengaruhi oleh ukuran diameter pohon dan bagian batang. Rendemen dan kadar tanin kulit kayu api-api (*A. marina*) meningkat dengan semakin meningkatnya diameter pohon. Sebaliknya semakin ke ujung batang rendemen dan kadar tanin kulit kayu api- api (*A. marina*) semakin menurun. Kulit kayu api-api (*A. marina*) menghasilkan rendemen tanin rata-rata

sebesar 24,50% dengan kisaran antara 19,50% - 28,28%, sedangkan rata-rata kadar tanin kulit kayu api-api (*A. marina*) adalah sebesar 19,96% dengan kisaran antara 13,73% - 26,22%.

### 3. Waktu gelatinasi

Waktu gelatinasi adalah parameter yang digunakan untuk menduga umur pakai dari perekat. Umur pakai (pot life) juga dipengaruhi oleh viskositas karena viskositas yang tinggi akan mengurangi umur pakai bahan perekat. Viskositas sendiri dipengaruhi oleh polimerisasi dan konsentrasi tanin dalam campuran perekat.

Waktu gelatinasi yang diperoleh dari tanin (sekitar 40% kadar padat) dengan medium ekstraksi air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5%, Urea 0,5% dan lindi hitam, dimana konsentrasi formaldehid sebanyak 5%, 10%, dan 15% dari kadar padat dapat dilihat pada Tabel 4.

**Tabel 4.** Nilai Rataan Waktu Gelatinasi dari Ekstrak Kulit *Eucalyptus deglupta*

Formaldehid	Waktu Gelatinasi (menit)			
	Ekstrak Air	Ekstrak Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,5%	Ekstrak Urea 0,5%	Ekstrak Lindi Hitam
5%	1'33"	0'36"	4'25"	23'36"
10%	1'16"	0'30"	4'15"	19'39"
15%	0'34"	0'23"	3'30"	17'02"

Waktu gelatinasi merupakan salah satu penduga umur perekat atau pot life. Waktu gelatinasi yang panjang menunjukkan umur perekat yang panjang, begitu pula sebaliknya.

Waktu gelatinasi yang diperoleh pada ekstrak tanin yang menggunakan pelarut lindi hitam merupakan yang paling panjang dibandingkan dengan ekstrak tanin yang menggunakan pelarut lainnya, diikuti tanin dengan pelarut Urea 0,5%. sedangkan tanin yang memiliki waktu gelatinasi paling singkat adalah tanin dengan pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5%. Berbeda tipis dengan tanin dengan pelarut air.

Laju gelatinasi dipengaruhi oleh viskositas larutan ekstrak. Semakin besar viskositas semakin singkat waktu gelatinasi yang diperoleh dan semakin kecil viskositas semakin panjang pula waktu gelatinasi yang diperoleh. Hal ini karena viskositas yang tinggi menyebabkan penggumpalan yang cepat terjadi. Penggumpalan yang cepat ini menyebabkan perekat mudah dan cepat mengeras sehingga waktu gelatinasi semakin pendek.

Viskositas sangat mempengaruhi mutu perekatan karena viskositas yang tinggi akan mengurangi pot life bahan perekat dan viskositas

yang terlalu rendah akan menyebabkan kayu lapis kurang tahan terhadap kelembaban.

Viskositas sendiri dipengaruhi oleh derajat polimerisasi. Semakin besar derajat polimerisasi semakin tinggi viskositasnya, begitu pula sebaliknya. Hal ini diperkuat pernyataan **Porter dan Hemingway (1989)** yang menyatakan bahwa viskositas dipengaruhi oleh derajat polimerisasi, viskositas yang rendah yang teramati pada polimer prosianidin *Theobroma cacao* disebabkan oleh derajat polimerisasinya lebih kecil dibandingkan dengan derajat polimerisasi polimer prosianidin dari *Chaenomeles speciosa*.

Selain itu waktu gelatinasi juga dipengaruhi oleh berat molekul pada komponen senyawa tanin. Bobot molekul besar menyebabkan tanin memiliki viskositas tinggi dan waktu gelatinasi yang pendek. Waktu gelatinasi pendek disebabkan oleh banyaknya komponen senyawa tanin yang berbobot molekul besar.

Nilai pH sistem juga mempengaruhi waktu gelatinasi, pH tinggi mengakibatkan waktu gelatinasi semakin pendek. Hal ini didukung pernyataan **Kreibich dan Hemingway (1985)**, yang menyatakan naiknya pH akan mengakibatkan naiknya viskositas tanin.

## B. Sifat Kimia Tanin

Data penelitian sifat kimia tanin dari ekstrak kulit kayu *E. deglupta* dengan berbagai bahan pelarut, yaitu : Air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 %, Urea 0,5% dan lindi hitam yang meliputi analisa ; bilangan stiasny, pemisahan tanin berdasarkan kelarutan, pemisahan komponen tanin dengan kromatografi, dan kapasitas buffer yang telah dilakukan secara keseluruhan.

### 1. Bilangan Stiasny dan pemisahan tanin berdasarkan kelarutan

Bilangan Stiasny adalah nilai yang menunjukkan kandungan polifenol dalam suatu ekstrak dan kereaktifan tanin dengan formaldehid,

semakin tinggi Bilangan Stiasny maka kemungkinan semakin tinggi pula reaktifitas tanin dengan formaldehid.

Kereaktifan tanin dengan medium ekstrak air merupakan yang paling tinggi dibanding tanin dengan medium ekstraksi lainnya. Berturut-turut nilai bilangan stiasny dari yang tinggi ke rendah adalah tanin dengan medium ekstraksi air kemudian diikuti Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5% , Urea 0,5% dan yang terendah tanin dengan medium ekstraksi lindi hitam. Nilai rata-rata bilangan stiasny tanin dari kulit *Eucalyptus deglupta* secara lengkap dapat dilihat pada Tabel 5.

**Tabel 5.** Nilai Rataan Bilangan Stiasny dari Ekstrak Kulit *Eucalyptus deglupta*

Medium Ekstrak	Bilangan Stiasny	Kelarutan Tanin (%)
Air	65,972	14,6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,5%	62,319	Menggumpal
Urea 0,5%	52,222	Terlarut
Lindi Hitam	34,754	Terlarut

### Bilangan Stiany

Perbedaan penggunaan pelarut dapat berpengaruh pada bilangan stiasny atau kadar polifenolik yang dihasilkan. Pada Tabel 5 terlihat nilai bilangan stiasny pada ekstrak menggunakan pelarut air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5%, Urea 0,5% dan lindi hitam berturut-turut 65,972%, 62,319%, 52,222% dan 34,754%. Hal ini sesuai dengan pernyataan **Suomi dan Linberg (1984)**, yang menyatakan bahwa pelarut dan metode ekstraksi sangat mempengaruhi rendemen dari ekstrak tanin dan kandungan polifenolik dari ekstrak (Bilangan Stiasny).

Bilangan stiasny yang tinggi pada ekstrak dengan pelarut air menunjukkan bahwa ekstrak dengan pelarut air memiliki kereaktifan yang tinggi terhadap formaldehid. Kereaktifan dengan formaldehid ini memiliki kesamaan fungsi dengan perekat sintetik. Dalam hal ini kemampuan tanin untuk beraksi dengan formaldehid sangat diinginkan dalam proses perekatan.

Ekstrak yang menggunakan pelarut air memiliki kadar polifenolik lebih tinggi daripada ekstrak yang menggunakan pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5%, Urea 0,5% dan lindi hitam, hal ini menunjukkan bahwa ekstrak dengan menggunakan pelarut air memiliki kereaktifan yang lebih tinggi daripada ekstrak dengan menggunakan pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5%, Urea 0,5% dan lindi hitam. Sejalan dengan pendapat **Achmadi dan Darmawan (1991)** yang

menyebutkan bahwa ekstraksi tanin dengan menggunakan pelarut air memberikan hasil yang terbaik bila dibandingkan dengan tanin yang diekstraksi dengan etanol dan natrium bisulfit.

Penggunaan pelarut kimia, seperti Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5%, Urea 0,5% dan lindi hitam menyebabkan zat ekstraktif lain maupun konstituen lain dalam kulit kayu ikut larut. Zat-zat tersebut menghambat tanin bereaksi dengan formaldehid sehingga bilangan stiasny yang dihasilkan rendah.

Selain itu pH juga mempengaruhi kereaktifan tanin yang dihasilkan, pH tinggi menyebabkan bilangan stiasny yang dihasilkan rendah. Hal ini dibuktikan dengan bilangan stiasny yang lebih rendah pada penggunaan pelarut Urea 0,5% yang memiliki nilai pH paling tinggi. Hal ini sesuai dengan pernyataan **Achmadi dan Aryetti (1993)** yang menyatakan bahwa pada pH tinggi terjadi penataulangan struktur tanin yang menurunkan reaktifitasnya.

Khusus pada pelarut lindi hitam yang memiliki bilangan stiasny paling rendah diantara pelarut lainnya. Hal tersebut selain dikarenakan pH yang tinggi juga dikarenakan lindi hitam, yang merupakan sisa bahan pemasak proses pulping, sudah mengandung sejumlah besar lignin dan zat ekstraktif serta Na<sub>2</sub>S dan NaOH yang merupakan basa kuat. Hal tersebut mengganggu proses bereaksinya tanin dengan formaldehid.

Selain pengaruh penggunaan bahan pelarut, kereaktifan tanin juga dipengaruhi oleh spesies.



Bilangan stiasny dari ekstrak dengan pelarut air nilainya lebih rendah jika dibandingkan nilai bilangan stiasny kulit *Acacia mangium* pada hasil penelitian **Rosamah (1997)**, dimana tanin *Acacia mangium* yang diekstrak dengan penggunaan pelarut yang sama sebesar 76,5. Nilai bilangan stiasny tersebut juga lebih rendah dari penelitian **Sujanto (1995)**, dimana nilai bilangan stiasny tanin quebracho dan mimosa berturut-turut sebesar 85,3 dan 78,2.

Hal ini didukung pernyataan **Rosamah (1997)** yang menyatakan bahwa beberapa faktor yang mempengaruhi reaktifitas tanin secara keseluruhan adalah spesies, umur pohon dan lokasinya, iklim, musim penen kulit, prosedur ekstraksi dan usia ekstrak.

Faktor lain yang mempengaruhi bilangan stiasny adalah suhu ekstraksi dan lamanya ekstraksi, suhu yang tinggi dapat menyebabkan tanin teroksidasi dan menjadi senyawa yang tidak larut dalam air. Sedangkan **Mota (2012)** mengekstrak kulit kayu *Eucalyptus globules*, yang menghasilkan ekstrak dengan kadar fenolik total sebesar 32% (yang setara dengan 2% berat kulit kayu) dicapai dengan pelarut etanol 52%, suhu 82,5°C, selama 264 min. Kondisi ini hampir mencapai nilai maksimum bagi senyawa tanin dengan aktivitas antioksidan (AA) 2.1 mmol<sub>AAE</sub>/g<sub>extract</sub> dan proantosianidin (Pac) 14% ( $W_{MEE}/W_{extract}$ ), total karbohidrat (TC) dan Bilangan Stiasny (SN) berturut-turut 22.7% ( $W_{TC}/W_{extract}$ ) dan 37.

**Pari (1990)** mengemukakan bahwa dalam ekstraksi tanin faktor yang mempengaruhi kualitasnya antara lain : suhu ekstraksi, jenis pelarut yang digunakan, ukuran partikel, jumlah tahap ekstraksi, dan lamanya ekstraksi.

### Pemisahan tanin berdasarkan kelarutan

Ekstrak tanin yang menggunakan pelarut air dapat dengan mudah larut, begitu pula tanin yang diekstrak dengan pelarut Urea 0,5% dan lindi hitam, namun pada kedua jenis pelarut ini tidak terjadi pemisahan. Hanya pada Urea 0,5% terjadi sedikit perubahan kekentalan. Sedang pada ekstrak tanin yang menggunakan pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5% sangat sukar larut dan terjadi perubahan kekentalan yang besar sehingga menyebabkan penggumpalan.

Viskositas tinggi tersebut diduga karena berat molekul yang tinggi dari ekstrak tanin, selain adanya ikatan-ikatan hidrogen dan elektrostatis dalam senyawa tanin. Hal ini didukung oleh pernyataan **Rosamah (1997)** yang menyatakan bahwa beberapa faktor yang

menyebabkan viscositas yang tinggi pada larutan encer tanin terkondensasi adalah :

1. Adanya berat molekul yang tinggi dari getah hidrokoloid dari ekstrak tanin. Tingginya viscositas sebanding dengan jumlah getah di dalam ekstrak. Gula-gula sederhana malah dapat menurunkan viscositas dari ekstrak tanin.
2. Adanya ikatan hidrogen dan ikatan elektrostatis antara tanin dan tanin, antara tanin dan getah, dan antara getah dan getah. Ekstrak larutan tanin encer bukan merupakan larutan sebenarnya, tetapi merupakan koloid suspensi.
3. Adanya berat molekul yang tinggi dari ekstrak tanin.

Kemudian ditambahkan oleh **Fengel dan Wegener (1984)** bahwa perubahan kelarutan setelah diekstraksi dengan larutan basa atau alkali kemungkinan disebabkan oleh penyusunan kembali molekul di bawah kondisi basa.

Prosedur yang dipakai pada pengujian kelarutan ini adalah prosedur pemisahan polimer polifenol sehingga menghasilkan pemisahan warna pada tanin air sebesar 14,6% dimana diduga merupakan komponen prosianidin. Pada tanin yang diekstrak menggunakan pelarut kimia lainnya tidak ada pemisahan warna namun hanya terlarut dimana diduga merupakan tanin terkondensasi yang dikandungnya.

Hasil ini sesuai dengan **Fengel dan Wegener, 1984** yang menyatakan bahwa polifenol yang terdapat dalam kulit diklasifikasikan menurut berat molekulnya dan kelarutannya. Prosianidin (proantosianidin) mempunyai berat molekul paling rendah yaitu di-dan tri- flavanol. Sedang tanin terkondensasi (flobafena) mempunyai kemiripan struktur tetapi berat molekulnya lebih tinggi dengan berat molekul berkisar antara 1000 (tetramer) sampai 3000 (undekamer).

Kelarutan tanin di dalam air umumnya dipengaruhi oleh tingginya berat molekul atau tingginya derajat kondensasi. Namun, selain itu ketidaklarutan dari tanin terkondensasi juga dipengaruhi struktur hidrophobik. Hal ini sejalan dengan pernyataan **Lewin dan Goldstein (1994)** yang menyatakan bahwa dalam beberapa kasus, tidak hanya perbedaan berat molekul dan derajat kondensasi yang berpengaruh pada ketidaklarutan dari tanin terkondensasi (flobafena) tetapi juga dipengaruhi oleh bagian dari struktur hidrophobik.

Ekstraksi kulit *Eucalyptus globules* dengan metanol: air (50:50) memberikan hasil ekstrak terbaik untuk aktivitas antioksidan yang memiliki

korelasi linear positif dengan kadar total fenol (Vazquez et al., 2008).

## 2. Pemisahan komponen tanin dengan kromatografi

Pemisahan komponen tanin dengan kromatografi ditujukan untuk dapat menduga komponen utama yang dimiliki tanin *Eucalyptus deglupta* dengan menggunakan pelarut air, pelarut  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5% , pelarut Urea 0,5% dan pelarut lindi hitam.

Komponen ini dilihat dengan menggunakan lampu ultraviolet gelombang pendek dalam kromatografi lapis tipis 1-dimensi dengan menggunakan fase berjalan. Komponen-komponen tersebut dapat diduga jenisnya berdasarkan nilai  $R_f$  yang diperoleh dalam percobaan.

Nilai  $R_f$  untuk eluen asam asetat 6% pada masing-masing tanin dapat dilihat pada Tabel 6 berikut.

**Tabel 6.** Nilai  $R_f$  ekstrak *E. deglupta* dengan Eluen berbeda pada Gelombang Pendek

Medium Ekstrak	Warna	Eluen			
		Asam Asetat 6%	t-Butanol : Asam Asetat : Air (3:1:1)	Kloroform : asam asetat : air (50:45:5)	metanol : kloroform : air (12:8:2)
		$R_f$	$R_f$	$R_f$	$R_f$
Air	Coklat	0,700	0,957	0,670	0,740
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0,5%	Coklat	0,313	0,500	0,430	0,470
Urea 0,5%	Coklat	0,288	0,400	0,400	0,410
Lindi Hitam	Coklat	0,388	0,800	0,780	0,860

Untuk identifikasi dari komponen tanin dilakukan dengan membandingkan nilai  $R_f$  yang diperoleh dari pemisahan titik spot pada kromatografi lapisan tipis yang kemudian dilihat pada sinar Ultra Violet gelombang pendek.

Diduga komponen utama pada tanin yang menggunakan pelarut air adalah katekin. Komponen utama pada tanin yang menggunakan pelarut  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5% adalah epikatekin-4-phloroglusinol. Pada tanin yang menggunakan pelarut urea 0,5% adalah galokatekin sedang komponen utama pada tanin yang menggunakan pelarut lindi hitam adalah phloroglusinol

Hasil ini dapat dilihat dari empat metode yang digunakan, antara lain kromatografi lapis tipis dengan menggunakan eluen Asam asetat 6%.

Hasil dari identifikasi komponen tanin ini menunjukkan bahwa tanin *Eucalyptus deglupta* yang diperoleh dengan menggunakan pelarut air, pelarut  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5%, pelarut urea 0,5% dan pelarut lindi hitam komponen utamanya adalah tanin terkondensasi atau flobafena. Hal ini sejalan dengan pernyataan Fengel dan Wegener (1984) yang menyatakan bahwa tanin terkondensasi mengandung komponen antara lain katekin (flavan-3-ol) dan leukoantosianidin (flavan-3-4-diol) yang termasuk senyawa flavonoid.

Lebih lanjut Fengel dan Wegener (1984) menyatakan bahwa flavonoid dapat diturunkan dari flavon yang diinterpretasikan sebagai 2-fenil benzopiron. Monomer yang terbentuk dapat berupa kombinasi dari gugus fungsi pada cincin A

yaitu phloroglusinol atau resorsinol dan cincin B yaitu pirogalol dan katekol.

Fengel dan Wegener (1984) menambahkan bahwa kandungan tanin terkondensasi dalam kulit sangat bervariasi dari 5-50%. Polifenol tersebut terdiri atas katekin, gallokatekin dan flavanol lain, terdapat juga flafanon dan kalkon.

## 3. Nilai pH dan Kapasitas buffer (*buffer capacity*)

Pada hasil ekstraksi dilakukan pengukuran pH dengan menggunakan pH meter digital. Ekstrak yang dipoleh dengan menggunakan medium air mempunyai nilai pH dibawah tujuh, untuk medium ekstrak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5% dan lindi hitam juga mempunyai nilai pH di bawah tujuh, sedangkan tanin dengan medium ekstrak Urea 0,5% nilai pH-nya di atas tujuh. Nilai rata-rata pH yang diperoleh pada ekstrak dengan pelarut air sebesar 3,72 yang berarti tanin murni bersifat asam karena dengan pelarut air murni menghasilkan pH dibawah 7. Hal tersebut dikarenakan gugus hidroksil yang dikandungnya menyebabkan tanin dalam air bersifat asam.

Dengan pelarut kimia lainnya, pH tanin meningkat. Untuk pelarut garam  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5% nilai rata-ratanya sebesar 5,92 , pelarut Urea 0,5% 7,42. Sehingga hasil ini menunjukkan bahwa dengan pelarut yang mengandung garam dapat meningkatkan pH tanin, kenaikan pH tanin ini seiring dengan peningkatan konsentrasi garam yang digunakan untuk mengekstraknya. Sedang

pada pelarut lindi hitam nilai rataannya sebesar 6,87, naiknya pH tanin pada pelarut lindi hitam dikarenakan pelarut lindi hitam mengandung NaOH yang merupakan basa kuat.

Dari hasil penelitian disimpulkan bahwa perbedaan pelarut mempengaruhi nilai pH yang

**Tabel 7.** Nilai Kapasitas Buffer (*Buffer Capacity*) dari Ekstrak Kulit *E. deglupta*

Medium Ekstrak	pH	Buffer Capacity
Air	3,72	150 mmol NaOH/100 g tanin
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,5%	5,92	21 mmol NaOH/100 g tanin
Urea 0,5%	7,42	10,75 mmol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /100 g tanin
Lindi Hitam	6,87	2,25 mmol NaOH/100 g tanin

Buffer merupakan larutan penyangga yang dapat mengendalikan kondisi pH tanin. Kapasitas buffer adalah jumlah asam atau basa yang dapat diberikan terhadap larutan buffer tanpa mengubah nilai pHnya. Dalam penelitian ini kapasitas buffer dinyatakan sebagai jumlah NaOH (mmol) dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mmol) yang ditambahkan ke dalam larutan sehingga pH larutan ekstrak mencapai 7.

Tanin yang menggunakan pelarut air mempunyai nilai pH 3,75, tanin yang menggunakan pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5% sebesar 5,92, pelarut urea 0,5% mempunyai nilai pH sebesar 7,42 sedang tanin yang menggunakan pelarut lindi hitam nilai pH-nya sebesar 6,87.

Dari tabel terlihat bahwa semakin rendah nilai pH, maka kapasitas buffernya semakin tinggi (untuk kondisi asam).

Pengendalian pH tanin diperlukan karena pH berpengaruh pada reaksi dan efektivitas ekstrak. Seperti diungkapkan Achmadi dan Aryetti (1993) bahwa dengan adanya sifat fenolik, pH dapat mempengaruhi efektivitas ekstrak.

Nilai pH yang terlalu rendah dikhawatirkan dapat merusak ekstrak tanin demikian pula halnya dengan pH tanin yang terlalu tinggi, pH tanin yang terlalu tinggi dapat menyebabkan menurunnya reaktivitas tanin akibat terjadinya penataulangan struktur tanin. Hal ini didukung pernyataan Achmadi dan Aryetti (1993) yang menyatakan bahwa pada pH tinggi terjadi penataulangan struktur tanin yang menurunkan reaktivitasnya.

Sujanto (1995) melakukan penelitian pengaruh pH basa 8-13 dengan satu satuan pH. Larutan NaOH 50% digunakan untuk mengendalikan kondisi pH tersebut. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa naiknya pH perlakuan mengakibatkan naiknya viskositas, dan

dihasilkan. Sejalan dengan Suomi dan Linberg (1984), yang menyatakan bahwa hasil ekstraksi dipengaruhi oleh pelarut yang digunakan.

Nilai kapasitas buffer (*buffer capacity*) yang dihasilkan oleh masing-masing tanin dapat dilihat pada Tabel 7 berikut.

naiknya pH juga menurunkan waktu gelatinasi. Viskositas yang tinggi menyebabkan penggumpalan yang cepat terjadi, penggumpalan yang cepat ini mengakibatkan larutan segera mengeras sehingga waktu gelatinasi semakin pendek.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pembahasan dan analisa data pada hasil penelitian analisa sifat fisik dan kimia tanin dari ekstrak kulit kayu Leda (*Eucalyptus deglupta* Blume.) dapat ditarik beberapa kesimpulan dan saran sebagai berikut.

1. Perbedaan pelarut yang digunakan untuk mengekstrak tanin berpengaruh nyata terhadap sifat fisik dan sifat kimia tanin yang dihasilkan.
2. Tanin yang dihasilkan pada pemasakan serbuk kulit *Eucalyptus deglupta* dengan pelarut air dan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5% memiliki nilai pH rendah atau bersifat asam sedangkan tanin dengan pelarut Urea 0,5% dan lindi hitam nilai pH-nya mendekati normal.
3. Rendemen tertinggi diperoleh pada pemasakan serbuk kulit *Eucalyptus deglupta* dengan pelarut lindi hitam sebesar 28,137%, diikuti pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5% dengan rendemen sebesar 16,543%, Urea 0,5% dengan rendemen sebesar 9,675% dan yang terendah pelarut air dengan rendemen sebesar 9,650%.
4. Nilai rendemen berbanding lurus dengan kadar padat dimana kadar padat tertinggi diperoleh pada pemasakan serbuk kulit *Eucalyptus deglupta* dengan pelarut lindi hitam yaitu sebesar 9,869%, diikuti pelarut Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5% dengan kadar padat sebesar 5,642%, Urea 0,5% dengan kadar padat

- sebesar 3,399% dan yang terendah pelarut air dengan kadar padat sebesar 2,975%.
- Waktu gelatinasi terlama diperoleh pada pemasakan serbuk kulit *Eucalyptus deglupta* dengan pelarut lindi hitam, diikuti pelarut Urea 0,5%, pelarut air dan yang tercepat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5%.
  - Sifat kimia dari ekstrak tanin menunjukkan bahwa tanin yang diekstrak dengan menggunakan pelarut air lebih reaktif daripada tanin yang diekstrak dengan menggunakan pelarut lainnya. Hasil ini dapat dilihat pada besarnya bilangan stiasny dari ekstrak menggunakan pelarut air,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5%, Urea 0,5% dan lindi hitam berturut turut 65,972%, 62,319%, 52,222% dan 34,754%.
  - Pada besarnya kelarutan tanin untuk keempat jenis pelarut yaitu tanin yang menggunakan pelarut air mengandung polifenol prosianidin sebesar 14,6% sedang pada ketiga jenis pelarut kimia hanya terlarut tidak ada pemisahan warna yang diduga merupakan tanin terkondensasi.
  - Komponen tanin yang diidentifikasi dengan menggunakan kromatografi lapisan tipis, diduga bahwa tanin *E. deglupta* mengandung komponen utama tanin terkondensasi (flobafena) dimana dengan pelarut air mengandung katekin, pelarut  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5% mengandung epikatekin-4-phloroglusinol, pelarut urea 0,5% mengandung galokatekin sedangkan pada pelarut lindi hitam mengandung phloroglusinol.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Kami menyampaikan penghargaan dan ucapan terima kasih kepada PT. Kiani Lestari yang telah berkenan memberikan bantuan bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini, berupa kulit kayu leda (*Eucalyptus deglupta* Blume.) yang diambil dari Bukit Soeharto Kilometer 38.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Achmadi, S.S., dan A.S. Darmawan. 1991.** Tanin dari Hutan Tanaman Industri sebagai Pencampur Perekat Sintetik Fenol Formaldehide. Lembaga Penelitian IPB.
- Achmadi, S.S., dan Aryetti. 1993.** Keragaan Tanin *Acacia mangium* Dibandingkan Tanin Mimosa sebagai Perekat Kayu Lapis. Lembaga Penelitian IPB.
- Bertaud, F., S. Tapin-Lingua, A. Pizzi, P. Navarrete, M. Petit-Conil. 2010.** Characterisation of industrial barks for their tannin contents further green-wood based adhesives applications. InTech Fiber. Research in Fiber. COST FP0901-Hamburg.
- Browning, B. L. 1967.** Methods of Wood Chemistry Volume 1. Interscience Publishers A Division of John Wiley and Sons New York, London. Sidney.
- Burkinshaw, S. M. and N. Kumar. 2008.** "A tannic acid/ferrous sulfate aftertreatment for dyed nylon 6,6," Dyes and Pigments, vol. 79, no. 1, pp. 48–53.
- Fengel, D. dan Wegener, G. 1984.** Kayu; Kimia, Ultrastruktur, Reaksi (Terjemahan). Gadjah Mada University Press. Yogyakarta.
- Hamidah, S. dan E.D. Iskanawati. 2007.** Rendemen dan Kadar Tanin Kulit Kayu Api-Api (*Avicennia marina* Vierh) melalui Metode Ekstraksi Air Panas *Jurnal Hutan Tropis Borneo Volume 08 No. 21, September 2007*
- Haygreen, J.G. dan J.L Bowyer. 1996.** Hasil Hutan dan Ilmu Kayu (Suatu Pengantar) Gadjah Mada University Press. Yogyakarta.
- Karchesy, J.J., Scott, L.C., Helm, R.F., Foo, L.Y. 1989.** Chromatography of Proanthocyanidins. In Hemingway, R.W and Karchesy J.J. (Ed.). Chemistry and Significance of Condensed Tannins. Proceedings of The First North American Tannin Conference. Plenum Press. New York and London. Pp 139 – 155.
- Kreibich, R.E. and Hemingway, R.W. 1985.** Condensed Tannin Resorsinol Adducts in Laminating Adhesives. Forest Product Journal 35 (3): 23-25.
- Lewin, M. and Golstein, L.S. 1991.** Wood Structure and Composition. International Fiber Science and Technology series. Dekker, New York.
- Mongkhorrattanasit, R, C. Klaichoi, N. Rungruangkitkrai, N. Punrattanasin, K. Sriharuksa, and M. Nakpathom . 2013.** Dyeing Studies with Eucalyptus, Quercetin, Rutin, and Tannin: A Research on Effect of Ferrous Sulfate Mordant. Journal of Textiles. Volume 2013 (2013), Article ID 423842, 7 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/423842>
- Mota, I., P. C. Rodrigues Pinto, C. Novo, G. Sousa, O. Guerreiro, A. R. Guerra, M.**

- F. Duarte, and A. E. Rodrigues. 2012.** Extraction of Polyphenolic Compounds from *Eucalyptus globulus* Bark: Process Optimization and Screening for Biological Activity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51 (20), pp 6991–7000. DOI: 10.1021/ie300103z. American Chemical Society.
- Pari, G. 1990.** Beberapa Sifat Fisik dan Kimia Ekstrak Tanin. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan* Volume 6, No. 8 pp. 482-492, Bogor.
- Paula C. R. Pinto, Gabriel Sousa, Filipe Crispim, Armando J. D. Silvestre, and Carlos Pascoal Neto. 2013.** *Eucalyptus globulus* Bark as Source of Tannin Extracts for Application in Leather industry. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2013, 1 (8), pp 950–955. DOI: 10.1021/sc400037h. Publication Date (Web): May 2, 2013. Copyright © 2013 American Chemical Society.
- Porter, L. J. and Hemingway, R.W. 1989.** Significance of The Condensed Tannin. In Rowe, J.W., (Ed). *Natural Products of Woody Plants II*. Springer-Verlag.
- Prayitno, T.A. 1982.** Pengaruh Umur terhadap Kadar Tanin dalam Pohon. *Duta Rimba* 8 (55):43-44
- Roffael, E., dan Ch. Ayla. 1982.** Evaluation of The Possibilities of Using Mangrove Extract as a Binding Agent in Wood-Based Panels. *Technical Cooperation Between Malaysia and The Federal Republic of Germany*.
- Rosamah, E. 1997.** The Utilization of Tannin from Bark of *Acacia mangium* Willd. as Adhesive Constituent. Thesis. Faculty of Forestry and Ecology. Georg-August University Goettingen. Gottingen.
- Rosamah, E. 2003.** Einige Aspekte der Tanninverleimung. Dissertation an der Universitat Gottingen. Cavillier Verlag. Gottingen.
- Suomi, L. dan Linberg. 1984.** Bark Extracts and their use in Plywood Bonding. Research Report. Technical Research Centre of Finland. Espoo. Finland.
- Suharyati. 1991.** Studi Pengaruh Umur Pohon, Letak Kulit pada Batang dan Ukuran Serbuk yang Berbeda dalam Isolasi Tanin Kulit *Akasia mangium*. Universitas Mulawarman. Samarinda.
- Sujanto. 1995.** Evaluasi Tannin *Mangium*, *Mimosa* dan *Quebracho* Sebagai Campuran Perekat Kayu Lapis. Thesis sarjana. Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. IPB. Bogor. Tidak dipublikasikan.
- Vankar, P. S., V. Tiwari, and J. Srivastava. 2007.** “Extracts of steam bark of *eucalyptus globules* as food dye with high antioxidant properties,” *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, vol. 6, no. 11, pp. 2550–2556. View at Google Scholar · View at Scopus
- Vázquez, G. , E.Fontenla, J.Santos, M.S.Freire, J.González-Álvarez, G.Antorrena. 2008.** Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (*Castanea sativa*) shell and *eucalyptus (Eucalyptus globulus)* bark extracts. *Industrial Crops and Products*. Vol 28, Issue 3, Pages 279-285. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.03.003>Get rights and content.