

**SINTESIS NANOPARTIKEL EMAS MENGGUNAKAN KULIT
JERUK SUNKIST (*Citrus sinensis*) DAN APLIKASINYA
UNTUK ELEKTRODA SENSOR HIDROKUINON
DALAM KRIM KOSMETIK**

***SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES USING SUNKIST
ORANGE PEEL (*Citrus sinensis*) AND APPLICATION OF
HYDROQUINONE SENSOR ELECTRODE
IN COSMETIC CREAM***

TESIS



INDAH ROHMAH WAHYU NINGRUM

NIM: 20923003

**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA YOGYAKARTA**

2022

**SINTESIS NANOPARTIKEL EMAS MENGGUNAKAN KULIT
JERUK SUNKIST (*Citrus sinensis*) DAN APLIKASINYA
UNTUK ELEKTRODA SENSOR HIDROKUINON
DALAM KRIM KOSMETIK**

***SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES USING SUNKIST
ORANGE PEEL (*Citrus sinensis*) AND APPLICATION OF
HYDROQUINONE SENSOR ELECTRODE
IN COSMETIC CREAM***

TESIS

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat mencapai gelar Magister Sains (M.Si)
Program Studi Magister Kimia, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu
Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia Yogyakarta



الجامعة الإسلامية
الاندونيسية

INDAH ROHMAH WAHYU NINGRUM

NIM: 20923003

**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA YOGYAKARTA**

2022

PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN

Yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Indah Rohmah Wahyu Ningrum

Tempat dan Tanggal Lahir : Pati, 09 Januari 1998

NIM : 20923003

Konsentrasi : Material Untuk Energi dan Lingkungan

Dengan ini menyatakan bahwa tesis saya dengan judul **SINTESIS NANOPARTIKEL EMAS MENGGUNAKAN KULIT JERUK SUNKIST (*Citrus sinensis*) DAN APLIKASINYA UNTUK ELEKTRODA SENSOR HIDROKUINON DALAM KRIM KOSMETIK** secara keseluruhan adalah hasil penelitian/karya saya sendiri, kecuali pada bagian-bagian yang dirujuk sumbernya. Apabila dikemudian hari terbukti bahwa tesis ini adalah hasil plagiasi, maka saya siap untuk dicabut gelar magister yang dianugerahkan dan mendapatkan sanksi sesuai ketentuan yang berlaku.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan sesungguhnya dan penuh tanggung jawab.

Yogyakarta, 26 Agustus 2022

Yang Menyatakan



Indah Rohmah Wahyu Ningrum

NIM. 20923003

**SINTESIS NANOPARTIKEL EMAS MENGGUNAKAN KULIT JERUK
SUNKIST (*Citrus sinensis*) DAN APLIKASINYA UNTUK ELEKTRODA
SENSOR HIDROKUINON DALAM KRIM KOSMETIK**

TESIS

Diajukan oleh:

INDAH ROHMAH WAHYU NINGRUM

NIM. 20923003

Telah dipertahankan dihadapan Panitia Penguji Tesis
Program Studi Magister Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia
Yogyakarta, 26 Agustus 2022

Dewan Penguji

Tanda Tangan

1. Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D.

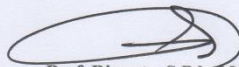
2. Prof. Dr. Is Fatimah, S.Si., M.Si.

3. Drs. Allwar, M.Sc., Ph.D.

Mengetahui,

Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Islam Indonesia



Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D.

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk sintesis nanopartikel emas menggunakan kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) dan aplikasinya untuk elektroda sensor hidrokuinon dalam krim kosmetik. Ekstrak kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) sebagai bioreduktor untuk mereduksi partikel-partikel ion Au^{3+} pada asam tetrakloroaurat (HAuCl_4) menjadi Au^0 . Hasil sintesis dikarakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Vis, PSA dan SEM-EDX. Hasil penelitian menunjukkan bahwa Au NPs telah berhasil disintesis dengan adanya perubahan warna larutan dari kuning menjadi ungu pada panjang gelombang 554,5 nm. Karakterisasi Au NPs hasil sintesis menggunakan PSA dan SEM-EDX menunjukkan bahwa Au NPs memiliki ukuran partikel 351,2 nm dan berbentuk bulat yang bergerombol dengan kandungan Au, C dan O masing-masing 52,47%, 40,28% dan 5,01%. Pembuatan elektroda GO/Au NPs dikarakterisasi dengan FTIR menunjukkan pergeseran bilang gelombang pada pita serapan 3158 cm^{-1} menjadi 3400 cm^{-1} adanya peregangan O-H. Sedangkan serapan 1633 cm^{-1} menjadi 1639 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ikatan C=O dan serapan dari 1050 cm^{-1} menjadi 1058 cm^{-1} adanya vibrasi ulur gugus C-O. Elektroda GO/Au NPs digunakan untuk penentuan hidrokuinon (HQ) pada krim kosmetik dalam larutan 0,1 M PBS pH 7,0 dengan teknik voltametri siklik. Hasil penelitian menunjukkan arus puncak oksidasi (I_{pa}) yang diperoleh meningkat secara linier dengan konsentrasi HQ berkisar antara 0-0,08 M pada persamaan regresi linier $y = 0,0035x + 0,0002$ ($R^2 = 0,9989$) serta diperoleh nilai LOD = 0,0018 M dan LOQ = 0,0592 M. Kandungan HQ yang diperoleh dalam sampel krim kosmetik adalah 3%. Kadar hidrokuinon dalam sampel melebihi ambang batas, karena kadar hidrokuinon terdeteksi >2%. Modifikasi elektroda (GO/Au NPs) telah berhasil diterapkan untuk penentuan HQ dalam sampel krim kosmetik.

Kata Kunci: Kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*), Au NPs, GO, Hidrokuinon

ABSTRACT

This research for synthesise gold nanoparticles from sunkist orange peel (Citrus sinensis) and its application for hydroquinone sensor electrodes in cosmetic cream. Sunkist orange peel extract (Citrus sinensis) as a bioreductant to reduce Au³⁺ ion particles in tetrachloroauric acid (HAuCl₄) to Au⁰. The synthesis results were characterized by UV-Vis, PSA and SEM-EDX Spectrophotometers. The results showed that Au NPs had been successfully synthesized, indicated by the color of the solution from yellow to purple at a wavelength of 554,5 nm. Characterization of synthesized Au NPs using PSA and SEM-EDX showed that Au NPs had a particle size of 351.2 nm and round in clusters containing Au, C and O, respectively 52.47%, 40.28% and 5.01%. The manufacture of GO/Au NPs electrodes characterized by FTIR showed a shift in the wave number in the absorption band from 3158 cm⁻¹ to 3400 cm⁻¹ due to O-H stretching. While the absorption from 1633 cm⁻¹ to 1639 cm⁻¹ showed the presence of C=O bond vibrations and absorption from 1050 cm⁻¹ to 1058 cm⁻¹ showed stretching vibrations of the C-O group. GO/Au NPs electrodes were used for the determination of hydroquinone (HQ) in cosmetic creams in 0.1 M PBS solution pH 7.0 with cyclic voltammetry technique. The results showed that the peak oxidation current (I_{pa}) obtained increased linearly with the HQ concentration ranging from 0-0.08 M in the linear regression equation $y = 0.0035x + 0.0002$ (R² = 0.9989) and the LOD value was obtained is 0.0018 M and LOQ is 0.0592 M. The HQ content obtained in the cosmetic cream samples was 3%. Hydroquinone levels in the sample exceeded the threshold, because hydroquinone levels were detected >2%. Modified electrodes (GO/Au NPs) have been successfully applied for the determination of HQ in cosmetic cream samples.

Keywords: *Sunkist orange peel (Citrus sinensis), Au NPs, GO, Hydroquinone*

KATA PENGANTAR

Assalaamu'alaikum Warahmatullaahi Wabarakaatuh

Dengan mengucapkan Syukur Alhamdulillah akhirnya tesis yang berjudul “Sintesis Nanopartikel Emas Menggunakan Kulit Jeruk Sunkist (*Citrus sinensis*) Dan Aplikasinya Untuk Elektroda Sensor Hidrokuinon Dalam Krim Kosmetik” dapat diselesaikan dengan baik. Tesis ini disusun sebagai salah satu syarat akademis yang harus dipenuhi untuk mendapatkan gelar Magister Sains pada Program Studi Magister Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Islam Indonesia Yogyakarta.

Penulis menyadari bahwa keberhasilan dalam menyusun tesis ini karena adanya bimbingan, pengarahan, saran, serta motivasi dari berbagai pihak, sehingga penulis menyampaikan banyak terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

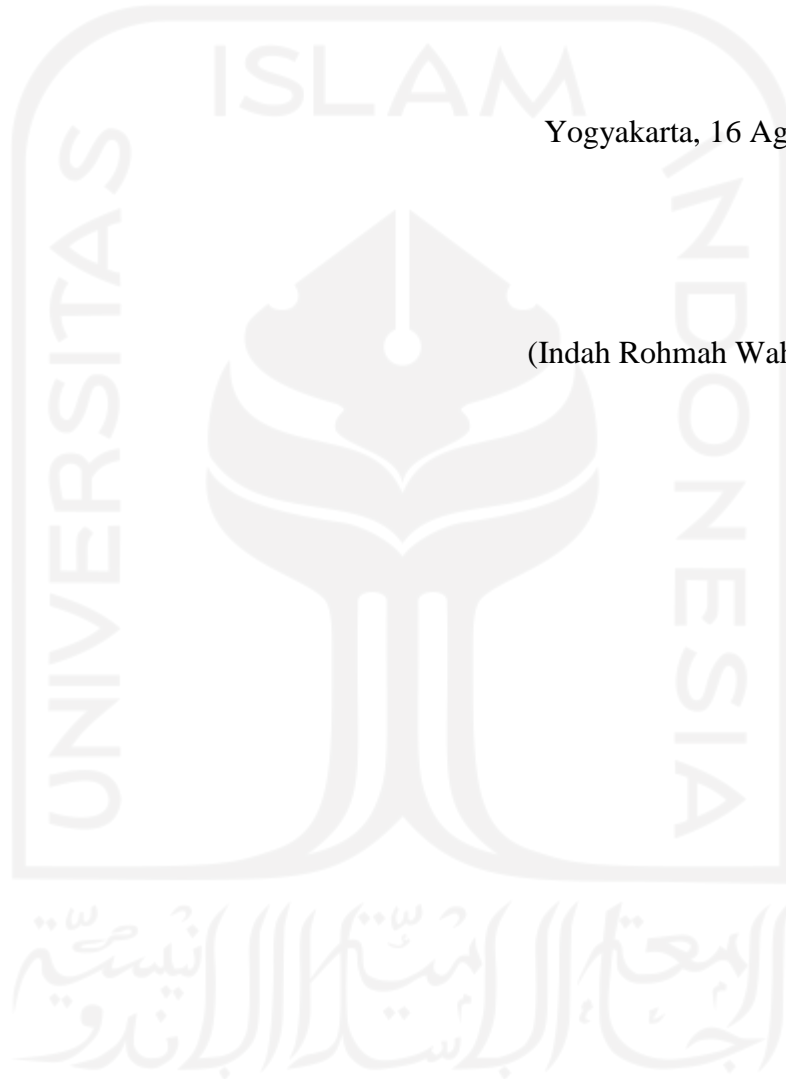
1. Allah SWT dan Nabi Muhammad SAW yang selalu memberikan kasih dan sayang serta petunjuk bagi Hamba-Nya.
2. Bapak Ali Zuhdi dan Ibu Ruminah orang tua yang selalu mendoakan, memberi bimbingan, dukungan, motivasi, semangat, serta sarana dan prasarana dalam menuntut ilmu.
3. Prof. Fathul Wahid, S.T., M.Sc., Ph.D. selaku Rektor Universitas Islam Indonesia.
4. Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D. selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia serta selaku Dosen pembimbing yang selalu memberikan ilmu dan bimbingannya.
5. Dr. Tatang Shabur Julianto, S.Si., M. Si. selaku Ketua Progran Studi Magister Kimia FMIPA Universitas Islam Indonesia.
6. Semua dosen dan laboran di Jurusan Magister Kimia FMIPA UII terima kasih atas semangatnya untuk mendorong terselesainya tesis ini.
7. Nadiya Irmasakti Fadilla, Riki Nur Saputra, Desi Fatimmatuz Zahro serta teman-teman Magister Kimia UII yang ikut mendukung, sabar dan memberi semangat selama proses penelitian sampai selesai.

Penulis menyadari bahwa tesis ini jauh dari kesempurnaan, masih banyak kekurangan. Oleh karena itu, diharapkan saran dan kritik yang dapat membangun untuk perbaikan serta kesempurnaan tesis dan diharapkan dengan adanya tesis ini dapat bermanfaat oleh pembaca.

Wassalaamu'alaikum Warahmatullaahi Wabarakaatuh

Yogyakarta, 16 Agustus 2022

(Indah Rohmah Wahyu Ningrum)



DAFTAR ISI

| | |
|--|------------|
| HALAMAN JUDUL | i |
| HALAMAN SAMPUL | ii |
| PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN | iii |
| HALAMAN PENGESAHAN | iv |
| ABSTRAK | v |
| KATA PENGANTAR | vii |
| DAFTAR ISI | ix |
| DAFTAR TABEL | xi |
| DAFTAR GAMBAR | xii |
| BAB I PENDAHULUAN | 1 |
| I.1 Latar Belakang..... | 1 |
| I.2 Rumusan Masalah..... | 5 |
| I.3 Tujuan Penelitian | 6 |
| I.4 Manfaat Penelitian | 6 |
| BAB II TINJAUAN PUSTAKA | 7 |
| II.1 Kajian Penelitian Terdahulu | 7 |
| II.2 Landasan Teori/Kerangka Teori | 10 |
| BAB III METODOLOGI PENELITIAN | 25 |
| III.1 Bahan dan Peralatan | 25 |
| III.2 Metodologi Penelitian | 25 |
| III.2.1 Preparasi Ekstrak Kulit Jeruk Sunkist (<i>Citrus sinensis</i>) | 25 |
| III.2.2 Biosintesis Au NPs | 25 |
| III.2.3 Karakterisasi Au NPs, GO, GO/Au NPs dan Ekstrak Kulit Jeruk Sunkist (<i>Citrus sinensis</i>)..... | 26 |
| III.2.4 Pembuatan Elektroda GO/Au NPs | 26 |
| III.2.5 Pengujian Sifat Elektrokimia GO/Au NPs | 26 |
| III.2.6 Pengukuran Elektrokimia Hidrokuinon Dengan GO/Au NPs | 26 |
| III.2.6.1 Pembuatan Larutan Standar Hidrokuinon 1 M | 26 |
| III.2.6.2 Pembuatan Larutan Kerja Hidrokuinon | 26 |

| | |
|---|-----------|
| III.2.6.3 Preparasi Sampel Krim Kosmetik | 27 |
| III.2.6.4 Pengukuran Elektrokimia Hidrokuinon | 27 |
| BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN | 28 |
| BAB V PENUTUP | 40 |
| DAFTAR PUSTAKA | 41 |
| LAMPIRAN | 58 |



DAFTAR TABEL

| | |
|---|----|
| Tabel 1. Sintesis Au NPs Dengan Berbagai Bioreduktor & Aplikasinya | 8 |
| Tabel 2. Sifat Fisik & Kimia Hidrokuinon | 10 |



DAFTAR GAMBAR

| | |
|---|----|
| Gambar 1. Reaksi Redoks Hidrokuinon | 9 |
| Gambar 2. Jeruk Sunkist (<i>Citrus sinensis</i>) | 12 |
| Gambar 3. Reaksi antara GO dan Au NPs..... | 15 |
| Gambar 4. Skema Spektrofotometer UV-Vis <i>Double-Beam</i> | 18 |
| Gambar 5. Skema PSA | 20 |
| Gambar 6. Skema SEM | 22 |
| Gambar 7. Skema FTIR | 23 |
| Gambar 8. Spektrum FTIR serbuk kulit jeruk sunkist(<i>Citrus sinensis</i>) | 28 |
| Gambar 9. Mekanisme Reaksi Biosintesis Nanopartikel Emas | 29 |
| Gambar 10. Ekstrak Kulit Jeruk Sunkist dan Koloid Au NPs | 29 |
| Gambar 11. Spektrum UV-Vis Ekstrak Kulit Jeruk Sunkist dan Au NPs..... | 31 |
| Gambar 12. Distribusi Ukuran Partikel Au NPs | 32 |
| Gambar 13. SEM Au NPs Perbesaran 5000x dan 10000x | 33 |
| Gambar 14. Spektra EDX dan Unsur dari Au NPs | 33 |
| Gambar 15. Spektrum FTIR GO dan GO/Au NPs | 34 |
| Gambar 16. Voltamogram Siklik $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ | 35 |
| Gambar 17. Voltamogram Siklik Standar HQ 1 M | 37 |
| Gambar 18. Voltamogram Siklik Sampel Krim Kosmetik | 38 |

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Pada zaman modern saat ini, kosmetik telah menjadi salah satu kebutuhan penting bagi masyarakat. Kebutuhan akan kosmetik ini tidak hanya diperuntukkan bagi wanita, bahkan saat ini pria pun juga menggunakannya. Kosmetik sendiri pada dasarnya merupakan sediaan yang diaplikasikan pada tubuh dengan tujuan untuk membersihkan dan memperbaiki penampilan. Semakin meningkatnya populasi penduduk maka perkembangan kosmetik juga semakin meningkat. Namun dengan besarnya peluang tersebut, menjadi celah yang dapat dimanfaatkan pelaku usaha untuk memproduksi kosmetik yang ilegal. Salah satunya yaitu kosmetik krim pemutih wajah. Kosmetik ilegal ini dipasarkan kepada masyarakat luas dengan harga yang relatif lebih murah dibandingkan dengan kosmetik legal yang berkualitas (Fahmi et al., 2019). Berdasarkan hasil pengawasan Badan POM pada tahun 2018, ditemukan kosmetik ilegal sebanyak lebih dari 126 miliar dan hampir separuh dari jumlah tersebut merupakan jenis kosmetik pemutih. Kosmetik pemutih ilegal ini dijual dalam bentuk satuan maupun dalam bentuk paket yang terdiri dari krim siang, krim malam, sabun cair dan toner (POM, 2018).

Berdasarkan Peraturan Badan POM No. 23 Tahun 2019 tentang Persyaratan Teknis Bahan Kosmetika, bahan kosmetika harus memenuhi persyaratan teknis meliputi keamanan, kemanfaatan dan mutu. Bahan berbahaya yang paling sering ditemukan pada kosmetik pemutih ilegal antara lain hidrokuinon, merkuri, tretinoin atau asam retinoat dan steroid (BPOM, 2019). Berbagai artikel jurnal hanya membahas dampak bahayanya saja ketika bahan-bahan tersebut dicampurkan ke dalam kosmetik pemutih. Sedangkan pembahasan tentang modus kejahatan yang dilakukan dengan obyek kosmetik pemutih masih jarang (Sende et al., 2021).

Hidrokuinon (1,4-dihidroksibenzena) adalah senyawa organik aromatik yang diklasifikasikan sebagai senyawa fenolik yang digunakan dalam kosmetik

untuk pemutih kulit (Fahmi et al., 2019). Senyawa ini bersifat karsinogenik dan berperan dalam menghambat enzim *tirosinase* yang dapat menghasilkan melanin pada kulit, sehingga warna kulit menjadi putih (Gillbro & Olsson, 2011). Hidrokuinon yang digunakan dalam kosmetik dapat menyebabkan bahaya yang serius dan memiliki efek samping terhadap kesehatan bila digunakan secara berlebihan. Efek samping dari penggunaan hidrokuinon dalam kosmetik pemutih adalah iritasi kulit, kulit menjadi kemerahan, rasa terbakar, dan bercak hitam pada kulit. Sementara itu, efek samping hidrokuinon jangka panjang dapat menyebabkan kanker kulit, gangguan hati dan ginjal (Harsini et al., 2019). Di beberapa negara penggunaan hidrokuinon dibatasi atau bahkan dilarang karena efek toksisitas. Negara Eropa telah melarang penggunaan hidrokuinon dalam kosmetik (Desmedt et al., 2016). Indonesia melalui BPOM Nomor: HK.00.05.42.108 hanya mengizinkan hidrokuinon dalam cat kuku dan pewarna rambut sebesar 0,02 dan 0,3% (POM, 2018). Sementara itu, di Amerika *Food and Drug Administration* (FDA) mengizinkan hidrokuinon dalam berbagai produk kosmetik dengan kadar <2%. Meskipun hidrokuinon telah dilarang, hidrokuinon masih banyak ditemukan di berbagai kosmetik. Penggunaan kosmetik yang mengandung hidrokuinon di negara-negara Afrika Barat diketahui sebesar 26-67% (Gbetoh & Amyot, 2016). Sedangkan di Indonesia beberapa kosmetik mengandung hidrokuinon dengan konsentrasi 3–9% (Rahmayuni et al., 2018).

Berbagai metode telah dikembangkan untuk menentukan konsentrasi hidrokuinon dalam sampel kosmetik antara lain, *High-Performance Liquid Chromatography* (HPLC) (Arshad et al., 2021; Gao & Legido-Quigley, 2011), Spektrofotometri (Arifiyana et al., 2019) dan metode elektrokimia (Guo et al., 2012; Sun et al., 2013; Cotchim et al., 2020 & Marwati et al., 2020). Beberapa metode yang telah dikembangkan memiliki sensitivitas yang baik, namun memiliki tahapan persiapan sampel yang rumit dan biaya analisis yang relatif mahal. Oleh karena itu, perlunya untuk mendorong pengembangan metode analisis hidrokuinon yang lebih mudah, murah, cepat, dan lebih efisien, tetapi juga sensitif dan selektif. Hidrokuinon adalah senyawa elektroaktif yang dapat

mengalami reaksi oksidasi dan reduksi sehingga dapat dideteksi secara elektrometri (Zhou et al., 2014; Ahmad et al., 2018 & Xu et al., 2013).

Metode voltametri menarik untuk dikembangkan karena memiliki sensitifitas tinggi dan batas deteksi mencapai 1×10^{-8} M. Pengembangan analisis hidrokuinon menggunakan metode voltametri telah dilakukan dengan mengembangkan berbagai jenis elektroda kerja. Penentuan elektroda kerja dalam metode voltametri sangat penting, karena elektroda ini menghasilkan proses terjadinya reaksi reduksi dan oksidasi dari suatu sampel yang dikur, sehingga menghasilkan arus listrik yang terukur. Secara voltametri telah dikembangkan metode penentuan hidrokuinon secara voltametri denyut diferensial (*Differential Pulse Voltammetry*) menggunakan elektroda kerja berbasis karbon/grafit yang dimodifikasi dengan beberapa komposit (Mashhadizadeh et al., 2021; Lu et al., 2021; Wang et al., 2011; Guo et al., 2012 & Zhou et al., 2014).

Penelitian ini menggunakan GO sebagai elektroda kerja, karena memiliki luas permukaan spesifik yang besar, sifat konduktivitas dan biokompatibilitas (Xu et al., 2013). Selain itu, GO mudah dimodifikasi untuk pembentukan hibrida dengan struktur nano logam yang dapat meningkatkan sifat elektrokatalitik (Lee et al., 2018). Nano logam yang dapat dimodifikasi dengan GO anatara lain seperti perak (Das et al., 2013) dan emas (Bas, 2015). Nanopartikel emas memiliki toksisitas yang lebih rendah dibandingkan dengan nanopartikel perak (Ag NPs) (Korani et al., 2011) dan permukaan yang mudah dimodifikasi (Tiwari et al., 2011). Selain itu, kelebihan dari Au NPs adalah memiliki kinerja yang sangat baik, sintesis mudah, dan stabilitas kimia yang baik, serta sebagai katalis yang dapat memberikan luas permukaan yang aktif pada sensor untuk menempelkan molekul (Zheng et al., 2018). Hal inilah Au NPs banyak diaplikasikan dalam berbagai bidang seperti biomedisinal, farmasetik, biosensor dan kosmetik (Clarance et al., 2020).

Nanopartikel emas merupakan material metal inorganik berbentuk larutan suspensi yang mengalami proses pengecilan ukuran partikel menjadi bentuk nano berkisar 5-400 nm (Rad et al., 2011). Secara umum terdapat dua metode untuk memperoleh Au NPs yaitu secara *Top down* (fisika) dan *Bottom-up* (kimia)

(Ariningsih, 2016). Metode *Top down* (fisika) merupakan pemecahan ukuran partikel *bulk* menjadi partikel kecil berbentuk nano tanpa mengubah sifat bahan. Sedangkan metode *Bottom-up* (kimia) merupakan metode yang diawali dengan atom-atom atau molekul-molekul yang akan membentuk partikel berukuran nano (Herizchi et al., 2016). Pada metode ini, Au NPs dapat disintesis melalui proses reduksi kimia dengan menggunakan agen pereduksi seperti formaldehida, hidrazin, hidroksilamin, poliol, asam sitrat dan oksalat, hidrogen peroksida dan asetilena. Beberapa jenis zat penstabil biasanya ditambahkan untuk menghindari agregasi partikel, seperti trisodium sitrat dihidrat, ligan belerang (khususnya tiolat) dan ligan fosfor (Herizchi et al., 2016). Namun, metode menggunakan pelarut yang beracun, menghasilkan limbah yang berbahaya dan konsumsi energi yang tinggi (Thakkar et al., 2010).

Metode *green synthesis* inilah yang banyak diminati di bidang penelitian, karena menggunakan ekstrak bahan alam sebagai reduktan dan zat penstabil untuk sintesis nanopartikel emas. Pendekatan sintesis hijau memberikan kemajuan dibandingkan metode lain karena hemat biaya, sederhana, ramah lingkungan dan sintesisnya mudah. Prinsip metode *green synthesis* nanopartikel emas ialah memanfaatkan bahan alam atau mikroorganisme sebagai agen pereduksi. Mikroorganisme yang digunakan adalah jamur, khamir, dan bakteri (Shrivastava et al., 2016). Penggunaan mikroorganisme memiliki kelemahan seperti pemeliharaan kultur yang sulit dan waktu sintesis yang lama. Pemanfaatan tumbuhan atau bahan alam lainnya sebagai bioreduktor menjadi alternatif dalam sintesis nanopartikel emas. Jenis tumbuhan yang mengandung bahan reduktor ini cukup melimpah dan mudah didapatkan di wilayah Indonesia. Nanopartikel emas telah berhasil disintesis menggunakan ekstrak daun *Sansevieria roxburghiana* (Kumar et al., 2019), ekstrak daun *Jasminum auriculatum* (Balasubramanian et al., 2020), air mawar (Tabrizi & Varkani, 2014) dan buah jeruk (*Citrus limon*, *Citrus reticulata* & *Citrus sinensis*) (Sujitha & Kannan, 2013).

Pada skala dunia, sekitar 40% dari produksi jeruk digunakan dalam pengolahan jus jeruk, sehingga dapat menghasilkan sejumlah besar limbah kulitnya dengan massa rata-rata 0,5 kg/kg jeruk (Smeriglio et al., 2019). Namun,

sekarang ini kulit jeruk dapat dijadikan sebagai molekul biokompatibel dalam metode sintesis hijau. Jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) memiliki aktivitas antioksidan paling kuat dibandingkan dengan jeruk purut (*Citrus hystrix*), jeruk nipis (*Citrus aurantifolia*), jeruk bali (*Citrus maxima*) dan jeruk garut (*Citrus nobilis*) (Dadang et al., 2011). Aktivitas antioksidan inilah dari sumber senyawa bioaktif dari jeruk sunkist seperti senyawa fenolik, flavonoid, vitamin C, karotenoid dan serat (Zou et al., 2016). Senyawa fenolik utama dalam senyawa kulit *Citrus sinensis* adalah naringin (31,75%), hesperidin (10,1%), vicienin II (6,61%) (El-Beltagi et al., 2022). Safdar et al., (2017) menemukan bahwa naringin adalah flavonoid glikosida flavanon yang dominan pada kulit jeruk. Reagen dari ekstrak kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) berperan menyumbangkan sifat reduksi dari kandungan metabolitnya. Kemampuan reduksi ekstrak kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) disebabkan oleh adanya gugus-gugus fungsi aktif dari tanaman seperti alkenil (C=C), fenolik (O-H) dan karboksilat (-COOH) yang berasal dari metabolit sekunder tanaman sebagaimana dari beberapa senyawa teridentifikasi seperti katekin, gingerol dan flavonoid (Fatimah, 2017).

Oleh karena itu, ekstrak kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) dapat dimanfaatkan sebagai agen bioreduktor, biosintesis dan *capping agent* pada biosintesis Au dengan pertimbangan yang ramah lingkungan, sederhana dan tidak menghasilkan limbah berbahaya bagi lingkungan.

I.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut rumusan masalah pada penelitian ini adalah:

1. Bagaimana proses sintesis dan uji karakterisasi Au NPs menggunakan kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*)?
2. Bagaimana formulasi elektroda kerja GO/Au NPs terhadap konsentrasi hidrokuinon dalam sampel krim kosmetik?
3. Bagaimana respon elektroda kerja GO/Au NPs terhadap konsentrasi hidrokuinon dalam sampel krim kosmetik?
4. Berapa konsentrasi hidrokuinon dalam sampel krim kosmetik yang terukur secara elektrokimia menggunakan elektroda kerja GO/Au NPs?

I.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mengetahui proses sintesis dan uji karakterisasi Au NPs menggunakan kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*).
2. Mengetahui formulasi elektroda kerja GO/Au NPs terhadap konsentrasi hidrokuinon dalam sampel krim kosmetik.
3. Mengetahui respon elektroda kerja GO/Au NPs terhadap konsentrasi hidrokuinon dalam sampel krim kosmetik.
4. Mengetahui konsentrasi hidrokuinon dalam sampel krim kosmetik yang terukur secara elektrokimia menggunakan elektroda kerja GO/Au NPs.

I.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberi manfaat sebagai berikut:

1. Dapat menambah wawasan serta pengalaman bagi para peneliti sendiri maupun bagi yang lainnya.
2. Dapat memecahkan suatu masalah yang baru, baik bagi para peneliti maupun orang-orang atau instansi yang menerapkan hasil penelitian tersebut.
3. Dapat mengetahui dengan jelas sistem kerja dari objek-objek yang menjadi sampel penelitian.
5. Dapat memberikan referensi bagi peneliti selanjutnya.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Kajian Penelitian Terdahulu

Kulit jeruk merupakan salah satu sumber limbah padat yang dapat menyebabkan pencemaran lingkungan atau dapat digunakan sebagai tetes tebu untuk pakan hewan (Gavahian et al., 2019). Namun semakin majunya Ilmu Pengetahuan dan Teknologi (IPTEK), kulit jeruk dapat dimanfaatkan peneliti-peneliti sebagai bioreduktor dan *capping agent* ion logam emas menjadi nanopartikel dengan prinsip *green chemistry* (Chellapandian et al., 2019 & Ahmed et al., 2016). Au NPs dapat digunakan sebagai elektroda kerja, karena menunjukkan konduktivitas dan katalitiknya yang baik (Liu et al., 2015). Partikel-partikel ini disintesis dengan reduksi asam tetrakloroaurat (HAuCl_4) yang mereduksi ion Au^{3+} menjadi Au^0 (Mashhadizadeh et al., 2021) hasil menunjukkan terbentuknya warna ungu (Hosny et al., 2021). Namun, Au NPs dapat membentuk agregasi selama persiapan dan penyimpanan. Oleh karena itu, untuk mengembangkan sensor hidrokuinon perlu adanya modifikasi elektroda kerja Au NPs agar mencegah terjadinya agregasi (Chiu et al., 2020). GO merupakan senyawa turunan dari grafena yang mudah untuk dimodifikasikan dengan logam yang membentuk ikatan π - π , sehingga dapat meningkatkan sifat elektrokatalitik (Lee et al., 2018), luas permukaan spesifik yang besar, konduktivitas tinggi dan biokompatibilitas (Xu et al., 2013). Elektroda kerja (GO/Au NPs) pada sensor elektrokimia dapat memfasilitasi transfer elektron dengan difusi bebas spesies redoks (Nazarpour et al., 2020).

Chen & Zheng, (2021) melakukan penelitian membuat nanokomposit dari polianilin (PANI)-grafena oksida (GO)-nanopartikel emas (Au NPs) (GO-PANI-Au NPs) dengan metode sintesis hidrotermal untuk sensor nitrit (NO_2^-). Sensor menunjukkan nilai (LOD) yang terukur adalah 0,17 M. Lee et al., (2018) melakukan penelitian membuat elektroda hibrida yang dimodifikasi dengan nanokomposit terdiri dari oksida graphene tereduksi (RGO) dan Au NPs untuk deteksi dopamin, asam askorbat dan asam urat menggunakan metode

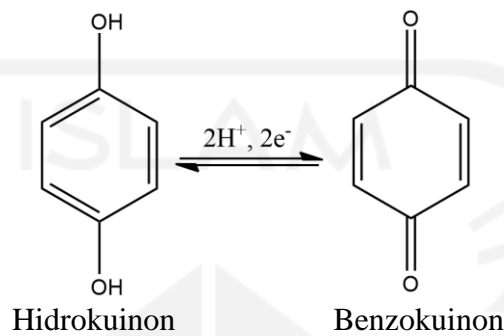
elektrokimia. Dalam kondisi rentang potensial menggunakan -1,5-0,8 V dengan scan rate 10 mV/s untuk 3x pengulangan. Elektroda modifikasi nanokomposit RGO/Au NPs menunjukkan respon amperometrik yang stabil untuk dopamin, asam askorbat dan asam urat masing-masing memiliki batas deteksinya (LOD) diperkirakan 0,14; 9,5 dan 25 μ M. Ada beberapa peneliti yang sintesis Au NPs menggunakan berbagai bioreduktor dan aplikasinya yang dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Beberapa Penelitian Sintesis Au NPs Dengan Berbagai Bioreduktor & Aplikasinya

| Bioreduktor | Ukuran Partikel (nm) | Aplikasi | Referensi |
|--|-----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| <i>Gordonia amarae</i> | 15 – 40 | Sensor ion tembaga | (Bennur et al., 2016) |
| Ekstrak Daun <i>Sansevieria roxburghiana</i> | 57 | Katalis | (Kumar et al., 2019) |
| Air Mawar | 10 – 50 | Sensor Glukosa | (Tabrizi & Varkani, 2014) |
| Buah jeruk (<i>Citrus limon</i> , <i>Citrus reticulata</i> & <i>Citrus sinensis</i>) | 32,2; 43,4 dan 56,7 | Sebagai Pereduksi Penstabil dan | (Sujitha & Kannan, 2013) |
| Ekstrak Daun <i>jasminum auriculatum</i> | 8 - 37 | Katalis, anti-mikroba dan anti-kanker | (Balasubramanian et al., 2020) |

Zhou et al., (2014) telah melakukan penelitian yang membuktikan hidrokuinon merupakan senyawa fenolik yang dapat mengalami reaksi oksidasi dan reduksi sehingga dapat dideteksi dengan metode elektrometri. Reaksi oksidasi dan reduksi hidrokuinon dapat dilihat pada Gambar 1. Gambar 1 menunjukkan

hidrokuinon jika reaksinya mengalami oksidasi maka akan melepaskan 2 elektron dan 2H^+ yang akan membentuk senyawa benzokuinon. Begitupun sebaliknya jika mengalami reaksi reduksi benzokuinon mengikat 2 elektron dan 2H^+ akan membentuk senyawa hidrokuinon.



Gambar 1. Reaksi Redoks Hidrokuinon (Xie et al., 2014)

Cotchim et al., (2020) melakukan penelitian analisis hidrokuinon dalam produk farmasi menggunakan elektroda grafena yang difungsikan asam karboksilat (Gr-COOH) dan dimodifikasi dengan elektroda karbon kaca (GCE) (Gr-COOH/GCE). Gr-COOH pada GCE digunakan sebagai adsorben dalam voltametri pengupasan anodik adsorptif (AdASV). Dalam kondisi optimum, respon arus puncak meningkat secara linier dengan konsentrasi hidrokuinon dalam kisaran 0,1–40,0 $\mu\text{mol/L}$ dengan $R^2 = 0,999$. Menunjukkan nilai batas deteksi (LOD) sebesar 0,04 mol/L. Elektroda ini menghasilkan pengulangan, akurasi dan presisi yang baik.

Marwati et al., (2020) telah melakukan penelitian elektroda yang termodifikasi polieugenol-grafit (GEEU) untuk penentuan hidrokuinon (HQ) dalam kosmetik pada 1,0 M larutan penyangga fosfat (PBS) pH 7,0 dengan teknik voltametri siklik (CV). Dalam percobaan, arus puncak oksidasi (I_p) meningkat secara linier dengan persamaan regresi linier dari $I_p = 3.86C + 355.20$ ($R^2 = 0.9989$). Dari persamaan tersebut diperoleh konsentrasi HQ berkisar 1,42-101,07 μM .

Harisha et al., (2018) melakukan penelitian analisis katekol dan hidrokuinon dengan elektroda pasta karbon termodifikasi poli(glisin) (MCPE) menggunakan voltametri siklik dan teknik voltametri pulsa diferensial. Hasil

menunjukkan konsentrasi hidrokuinon dan katekol dikisaran 20–180 μM . Batas deteksi (LOD) hidrokuinon sebesar 0,16 μM dan katekol sebesar 0,20 μM .

Ahmad et al., (2018) melakukan penelitian untuk mendeteksi hidrokuinon (HQ) menggunakan elektroda pasta *multiwall* karbon nanotube (MWCNT) yang dimodifikasi dengan Zn berlapis hidroksida ferulat (ZLHF). Pada kondisi optimal respon voltametri gelombang persegi (SWV) menunjukkan garis linier untuk konsentrasi HQ dalam kisaran $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-3}$ M, batas deteksi (LOD) diperoleh $5,7 \times 10^{-6}$ M dan koefisien korelasinya sebesar 0,9957.

II.2 Landasan Teori/Kerangka Teori

II.2.1 Hidrokuinon

Hidrokuinon diklasifikasikan sebagai senyawa fenolik yang digunakan dalam kosmetik untuk pemutih kulit (Fahmi et al., 2019). Hidrokuinon dapat larut dalam air, metanol, dan eter. Namun, memiliki kelarutan yang lebih sedikit dalam air daripada 2-dihidroksibenze lainnya. Hal ini berarti hidrokuinon memiliki afinitas yang lebih kecil terhadap pelarut hidrofilik (Enguita & Leitão, 2013). Sifat fisik dan kimia hidrokuinon dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Sifat Fisik Dan Kimia Hidrokuinon (MenKes RI, 2014)

| Sifat Fisik dan Kimia | Keterangan |
|-----------------------|--|
| Rumus Kimia | $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ |
| Sinonim | 1,4-dihidroksibenzena (<i>hydroquinone</i>) |
| Berat Molekul (BM) | 110,11 g/mol |
| Titik Lebur | 172 – 174 °C |
| Bentuk dan warna | Berbentuk jarum halus dan berwarna putih |

Hidrokuinon banyak digunakan pada produk kosmetik, karena sifatnya sebagai antioksidan dan berperan dalam proses untuk menghambat produksi melanin pada kulit, sehingga menyebabkan kulit menjadi putih (Lin et al., 2007). Namun demikian, tetap tidak bisa merubah kosmetik berbahaya menjadi layak digunakan dengan pengaruh positifnya tersebut. Penggunaan hidrokuinon dalam

kosmetika dapat merusak kulit. Saat pertama menggunakan krim pemutih, hasilnya memang memuaskan. Kulitnya yang semula agak gelap berubah menjadi terang. Namun, lama-kelamaan kulit akan terasa panas dan memerah. Pemakaian hidrokuinon dalam kosmetik dapat membuat kulit menjadi kusam dan timbul bercak-bercak hitam, karena tidak semua melanosit hancur oleh hidrokuinon. Sisa-sisa melanosit yang tidak hancur akan membentuk pertahanan hingga kebal terhadap hidrokuinon (Tranggono & Latifah, 2014). Penggunaan hidrokuinon pada kadar yang berlebih dan dalam jangka panjang dapat menyebabkan iritasi dermatitis parah, sensasi terbakar, peradangan parah, pengelupasan kulit dan membahayakan janin pada wanita hamil (Erogul et al., 2015 & Matsumoto et al., 2016).

II.2.2 Jeruk Sunkist (*Citrus sinensis*)

Buah jeruk adalah buah yang paling banyak dikonsumsi di dunia, karena memiliki manfaat pada kesehatan yang dihasilkan dari sumber nutrisi yang baik dengan jumlah vitamin C yang cukup. Selain itu, buah-buahan kaya akan nutrisi makro lainnya, termasuk gula, makanan serat, kalium, folat, kalsium, thiamin, niasin, vitamin B6, fosfor, magnesium, tembaga, riboflavin dan asam pantotenat (Lv et al., 2015). Diantara varietas jeruk, jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) merupakan varietas jeruk yang paling populer, karena memiliki nilai ekonomi yang baik dan banyak dibudidayakan di negara-negara seperti Iran, Cina, India, AS, dan Brasil (Faostat, 2018). Bentuk dan wujud buah jeruk sunkist dapat dilihat pada Gambar 2.

Kulit jeruk juga memiliki sifat fungsional sebagai sumber senyawa bioaktif yang penting bagi dunia medis. Sumber senyawa bioaktif berasal dari kandungan asam fenolik dan flavonoidnya yang cukup tinggi. Flavonoid dapat berfungsi sebagai pelindung jantung, antikanker dan antiinflamasi. Senyawa flavonon terbanyak dalam kulit jeruk adalah narangin, karena memiliki aktivitas sebagai anti-inflamasi, antioksidan dan antikanker yang cukup kuat. Kulit jeruk juga telah dimanfaatkan sebagai obat tradisional radang kulit, infeksi saluran pernafasan, nyeri otot, hipertensi dan kurap (Singh et al., 2020).



Gambar 2. Jeruk Sunkist (*Citrus sinensis*)

Kulit jeruk mengandung kadar air yang cukup tinggi yaitu sekitar 75-90%, sehingga sangat mudah rusak pada masa penyimpanan (Torre et al., 2019). Oleh karena itu, perlu adanya pengawetan agar dapat digunakan di masa mendatang. Pengawetan ini biasanya dilakukan dengan cara pengeringan untuk mengurangi tingginya kadar air pada kulit jeruk dan dapat dilakukan pada suhu yang berbeda dan kondisi kelembaban yang relatif (Samadi et al., 2018).

Selama beberapa tahun terakhir, kulit jeruk telah digunakan sebagai *Essential Oil* (EO) sebagai aktivitas biologis (misalnya, aktivitas antioksidan, anti inflamasi, anti penuaan, antibakteri, antijamur dan anti aflatoksinogenik) (Barreca et al., 2017; Celano et al., 2019 & Kamal et al., 2013) komponen yang sangat terkait terhadap EO adalah hidrokarbon, alkohol, ester dan aldehid (Geraci et al., 2017). Selain itu, kulit jeruk juga dapat dimanfaatkan sebagai agen biosintesis, bioreduktor dan *capping agent* (Ahmed et al., 2016).

II.2.3 Nanopartikel Emas (Au NPs)

Nanoteknologi adalah salah satu bidang penelitian yang paling berkembang di bidang ilmu material modern. Salah satu perkembangannya yaitu nanopartikel, karena memiliki sifat fisika dan kimia yang lebih unggul dan unik dibandingkan dengan *bulk*-nya (Ariningsih, 2016). Karakteristik spesifik dari nanopartikel tersebut bergantung pada ukuran, distribusi, morfologi, fasanya (It, 2005) dan potensi penerapannya dapat dikembangkan ke berbagai dimensi dalam ilmu bioteknologi dan biomedis. Beberapa kelebihan nanopartikel memiliki kemampuan untuk menembus ruang-ruang antar sel yang dapat ditembus oleh

partikel koloidal. Selain itu, nanopartikel fleksibel untuk dikombinasikan dengan berbagai teknologi lain. Kemampuan ini membuka potensi luas untuk dikembangkan pada berbagai keperluan dan target. Kelebihan lain adalah adanya peningkatan afinitas dari sistem karena peningkatan luas permukaan kontak pada jumlah yang sama (Buzea et al., 2007).

Nanopartikel adalah partikel berukuran 1-100 nanometer dan kebanyakan metode menyarankan sebaiknya ukuran diameter partikel antara 200 dan 400 nm. Nanopartikel bertujuan untuk mengatasi kelarutan zat aktif yang sukar larut, memperbaiki bioavailabilitas yang buruk, meningkatkan stabilitas zat aktif dari degradasi lingkungan (penguraian enzimatik, oksidasi, hidrolisis), memperbaiki absorpsi suatu senyawa makromolekul, dan mengurangi efek iritasi zat aktif pada saluran cerna (Mohanraj & Chen, 2006).

Nanopartikel dapat disintesis dengan metode kimia seperti reduksi (Balantrapu & Goia, 2009) dan metode elektrokimia (Rodriguez & Schaufeli, 2008). Penggunaan reagen yang bersifat toksik dan mahal pada metode sintesis secara konvensional dapat menyebabkan terbatasnya penggunaan dan pemanfaatan dari nanopartikel (Herizchi et al., 2016). Hal inilah yang menjadi para peneliti untuk mengembangkan metode sintesis nanopartikel. Metode sintesis yang digunakan yaitu dengan prinsip "*green synthesis*" baik secara fisika, biologi dan kimia dengan memanfaatkan sumber bahan pereduksi, stabilisasi yang tidak toksik serta biokompatibel (seperti bahan alam).

Emas adalah unsur kimia dalam tabel periodik memiliki simbol Au dan nomor atom 79 dengan konfigurasi elektronnya yaitu $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$. Au memiliki massa atom relatif 197 g/mol dan bersifat diamagnetik. Au dapat berada pada berbagai bilangan oksidasi, yaitu 0, +1 dan +3. Au dengan bilangan oksidasi 0 berbentuk padat dan telah banyak digunakan untuk perhiasan dan kosmetik. Bilangan oksidasi Au yang stabil dalam media *aqueous* dan sistem biologis adalah +1 dan +3 (Farrel, 1999).

Au NPs merupakan salah satu material yang dapat disintesis dengan metode "*green synthesis*". Sintesis Au NPs dengan mereduksi ion emas Au^{3+} menjadi Au^0 tidak bermuatan yang kemudian akan ditambahkan agen penstabil

untuk menghindari terjadinya agregasi partikel (Chen et al., 2009; Kumar & Philip, 2007). Reduktor dan stabilisator merupakan agen terpenting dalam proses sintesis Au NPs untuk menghindari agregasi partikel. Au NPs hasil sintesis tersebut diperkirakan secara pemanfaatannya menjadi semakin luas, karena yang lebih *eco-friendly* dan *costfriendly* (Herizchi et al., 2016).

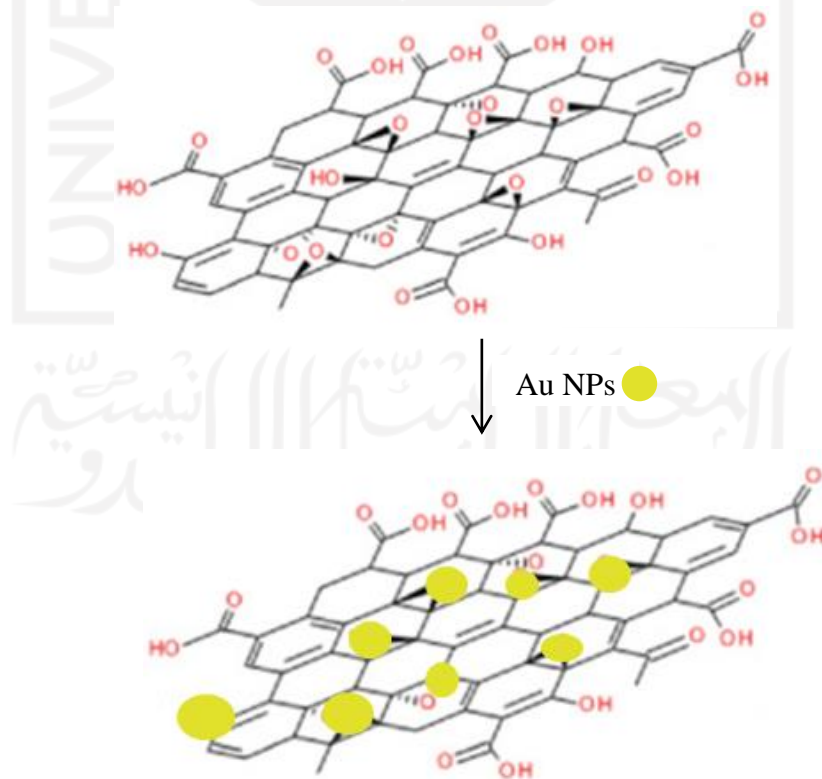
II.2.4 Grafena Oksida (GO)

Grafena adalah lapisan atom tunggal dua dimensi (2D) terdiri dari atom karbon yang berikatan sp^2 . Sejak tahun 2004, grafena telah menarik perhatian yang meningkat oleh para peneliti (Novoselov et al., 2004), karena memiliki luas permukaan yang besar (Stoller et al., 2008), transmisi optik yang tinggi (Zheng et al., 2011), kekuatan mekanik yang kuat (Lee et al., 2008), termal yang sangat baik (Balandin et al., 2008) dan konduktivitas listrik (Lu et al., 2013). Grafena memiliki potensi besar untuk perencanaan dan pendekatan baru dalam berbagai aplikasi seperti kapasitor (Stoller et al., 2008), sel bahan bakar (Xin et al., 2011 & Marinkas et al., 2015), katalis (Zhao et al., 2015), sensor dan biosensor (Hu et al., 2015 & Hasan et al., 2015).

GO merupakan turunan dari grafena dan biasanya diproduksi dari pengelupasan kimia dari grafit dengan menggunakan zat pengoksidasi kuat. Struktur GO terdiri dari gugus hidroksil, karboksil, karbonil, fenol, lakton, epoksi pada bidang dasar GO, kuinon di tepi GO dan memiliki atom karbon hibrid sp^2 dan sp^3 (Eda & Chhowalla, 2010). Gugus fungsi oksigen di GO berikatan kovalen yang dapat memengaruhi sifat optik, elektronik, elektrokimia (Chen et al., 2012 & Zheng et al., 2014), memiliki sifat kekuatan mekanik yang luar biasa (Robinson et al., 2008).

Sintesis GO dapat dilakukan dengan membentuk grafit oksida terlebih dahulu. Secara sederhana grafit dioksidasi menjadi grafit oksida, kemudian lembaran-lembaran grafit oksida tersebut dapat dikelupas (*exfoliated*) dalam air hingga terbentuk GO. Konsentrasi oksigen dalam GO dapat direduksi hingga kadar oksigen berkurang dan terbentuk lapisan grafena. GO diyakini dapat menjadi material awal yang menjanjikan untuk produksi grafena dalam skala besar (Syakir et al., 2015).

Sifat-sifat dari GO tersebut memiliki keuntungan yaitu dapat digunakan sebagai bahan yang menjanjikan untuk berbagai aplikasi di bidang (bio) elektrokimia dan elektroanalisis. Selain itu, GO mudah dimodifikasi untuk pembentukan hibrida dengan struktur nano logam yang dapat meningkatkan sifat elektrokatalitik (Lee et al., 2018). Nanopartikel logam yang dapat dimodifikasi dengan GO antara lain seperti emas (Bas, 2015), perak (Das et al., 2013), tembaga (Kumar et al., 2021) dan oksida besi (Tiwari et al., 2015). Penggunaan nanopartikel logam dapat memberikan banyak keuntungan seperti rasio permukaan terhadap volume yang besar, aktivitas permukaan yang besar dan kemampuan adsorpsi yang kuat dalam aplikasi sensor dan biosensor (Liu et al., 2013 & Li et al., 2010). Selain itu, bahan hibrida baru dapat disiapkan dengan kombinasi GO dan nanopartikel logam untuk meningkatkan sifat yang ada dengan efek sinergis. Penggunaan bahan kombinasi tersebut dapat menunjukkan respon yang sangat sensitif dan selektif terhadap zat target dalam media. Reaksi yang terjadi antara GO dan Au NPs dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Interaksi GO dan Au NPs

II.2.5 Cyclic Voltammetry (CV)

Cyclic voltammetry (CV) adalah teknik elektroanalitik multiguna untuk mempelajari spesies elektroaktif yang melibatkan reaksi redoks dengan rentang potensial yang luas (Beshahwored, 2020). Teknik ini mampu memberikan informasi mengenai termodinamika proses reduksi-oksidasi dan kinetika transfer elektron yang terjadi dipermukaan elektroda. Pada voltametri siklik respon arus diukur sebagai fungsi potensial, dimana pemberian potensial dilakukan secara bolak-balik, sehingga informasi reduksi dan oksidasi dapat teramati dengan baik. Larutan elektrolit yang semula dioksidasi pada sapuan potensial maju (*forward scan*) akan direduksi setelah sapuan potensial balik (*reverse scan*) (Syafindra et al., 2017). Scan potensial versus densitas arus dengan berbagai kecepatan scan akan menghasilkan voltammogram siklik. Voltammogram siklik menghasilkan nilai dari parameter-parameter penting seperti potensial puncak anoda (E_{pa}), potensial puncak katoda (E_{pc}), puncak arus anoda (i_{pa}), puncak arus katoda (i_{pc}), potensial setengah katoda ($E_{p/2}$) dan potensial setengah gelombang ($E_{1/2}$) (Riyanto, 2013).

Teknik voltametri terdapat tiga jenis elektroda yang biasa digunakan antara lain adalah elektroda kerja (*Working Electrode/WE*), elektroda pembanding (*Reference Electrode/RE*) dan elektroda bantu (*Counter Electrode/CE*). Elektroda kerja sendiri memiliki peran penting dalam teknik voltametri, karena berfungsi sebagai tempat untuk terjadinya reaksi kimia, dimana reaksi kimia disini merupakan reaksi reduksi dan oksidasi (redoks). Pemilihan elektroda kerja meliputi tiga hal yaitu morfologi permukaan, jenis bahan dan juga desain dari elektroda kerja yang akan digunakan. Elektroda kerja yang biasa digunakan dalam suatu analisis dengan teknik voltametri adalah emas (Au), *glassy carbon* (C), platinum (Pt), dan perak (Ag). Elektroda pembanding merupakan elektroda yang sudah diketahui nilai potensial reduksinya. Elektroda pembanding yang paling umum digunakan adalah Ag/AgCl, namun elektroda Ag/AgCl ini mudah rusak apabila dalam keadaan kering. Oleh karena itu, perlu adanya perawatan dan rutin diperiksa dengan cara disimpan dalam larutan NaCl 3 M apabila sedang tidak digunakan sehingga selalu dalam keadaan basah. Sedangkan elektroda bantu

merupakan elektroda yang bekerja melewati semua arus yang dibutuhkan untuk menyeimbangkan arus yang terdapat di elektroda kerja (Riyanto, 2013).

Elektrolit yang digunakan dalam suatu analisis elektrokimia dengan menggunakan voltametri siklik sangat berpengaruh terhadap hasil uji selain elektroda. Elektrolit merupakan suatu senyawa yang lelehan atau larutannya dalam air dapat menghantarkan arus listrik. Elektrolit mengandung molekul-molekul positif (kation) dan molekul negatif (anion), sehingga dapat menghantarkan arus listrik dengan baik seperti asam, basa dan juga garam. Syarat yang harus diperhatikan dalam pemilihan bahan sebagai elektrolit yang akan digunakan dalam analisis elektrokimia yaitu elektrolit tersebut tidak mudah mengalami oksidasi atau reduksi, memiliki sifat konduktor yang baik serta tidak mudah bereaksi (Riyanto, 2013).

II.2.6 Spektrofotometer Ultra Violet – Visible (UV–Vis)

Spektrofotometer UV-Vis merupakan alat untuk mengukur transmitansi dan absorbansi suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Spektrofotometer berfungsi untuk menghasilkan sinar dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer sebagai alat pengukur intensitas cahaya yang diabsorpsi. Absorbansi dan transmitansi dalam spektrofotometer UV-Vis dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif suatu zat kimia. Spektrofotometer UV-Vis banyak digunakan dalam praktek analisis makanan, obat-obatan, penelitian lingkungan, industri farmasi dan institusi biokimia (Purwaningsih & Supriyanto, 2017). Spektrofotometer UV-Vis mempunyai kelebihan yaitu memiliki batas deteksi yang rendah serta memiliki tingkat akurasi, presisi yang tinggi menggunakan pelarut yang sedikit dan memberikan cara sederhana untuk menetapkan kuantitas zat yang sangat kecil serta angka yang terbaca langsung oleh detector. Spektrofotometer UV-Vis memiliki panjang gelombang UV 200–400 nm dan panjang gelombang Visible 400–700 nm. Pemilihan kedua panjang gelombang tersebut didasarkan pada keterbacaan absorbansi suatu analit (Pratama et al., 2018).

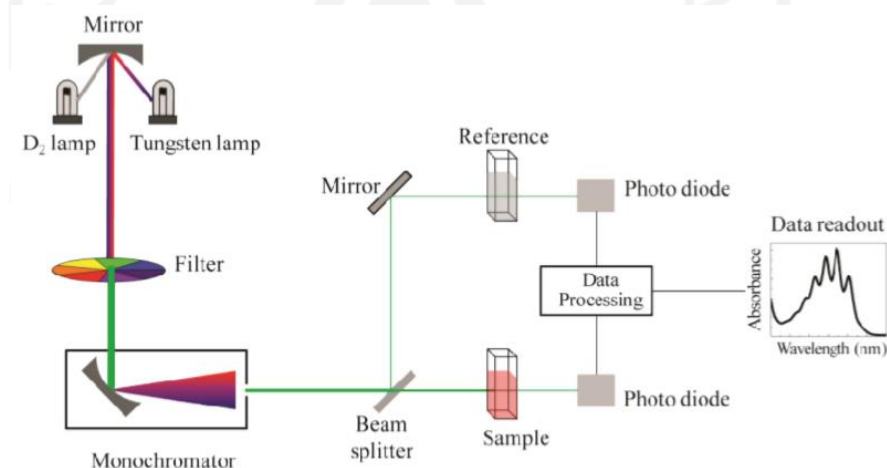
Hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi dapat ditentukan dengan hukum Lambert-Berr dimana sinar yang digunakan harus monokromatik.

Pengukuran yang dilakukan dengan spektrofotometer UV-Vis akan menghasilkan spektrum, sehingga dapat diketahui absorbansi (serapan) dari sampel. Dari hubungan antara absorbansi dan konsentrasi ini kemudian dimasukkan kedalam persamaan hukum Lambert-Beer seperti persamaan di bawah ini:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

Dengan A adalah absorbansi, ϵ adalah absorptivitas molar ($M^{-1}cm^{-1}$), b adalah tebal kuvet (cm) dan C adalah konsentrasi larutan (M).

Double-beam instrument mempunyai dua sinar yang dibentuk oleh potongan cermin yang berbentuk V yang disebut pemecah sinar. Sinar pertama melewati larutan blangko dan sinar kedua secara melewati sampel, mencocokkan foto detektor yang keluar menjelaskan perbandingan yang ditetapkan secara elektronik dan ditunjukkan oleh alat pembaca (Skoog et al., 2014). Sumber sinar polikromatis, untuk sinar UV adalah lampu deuterium, sedangkan sinar Visibel atau sinar tampak adalah lampu wolfram. Monokromator pada spektrofotometer UV-Vis digunakan lensa prisma dan filter optik. Sel sampel berupa kuvet yang terbuat dari kuarsa atau gelas dengan lebar yang bervariasi. Detektor berupa detektor foto atau detektor panas atau detektor dioda foto, berfungsi menangkap cahaya yang diteruskan dari sampel dan mengubahnya menjadi arus listrik (Suhartati, 2017). Diagram spektrofotometer UV-Vis *Double-beam* dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Skema Spektrofotometer UV-Vis *Double-Beam*

Gambar 4 menunjukkan spektrofotometer UV-Vis *double-beam* dengan prinsip prinsip kerjanya yaitu sampel akan menyerap cahaya yang diukur sebagai absorbansi, kemudian cahaya akan ditranmisikan oleh materi dan ditangkap oleh detektor. Detektor berfungsi untuk menangkap cahaya yang diteruskan dari sampel dan mengubahnya menjadi arus listrik yang kemudian akan dibaca oleh komponen spektrofotometer yaitu read out dimana panjang gelombang dapat terlihat. Pada pengukuran absorbansi dan tranmitansi dalam spektroskopis dan dengan garis kalibrasi konsentrasi senyawa amonia dapat diketahui (Ida, 2009).

II.2.7 Particle Size Analyzer (PSA)

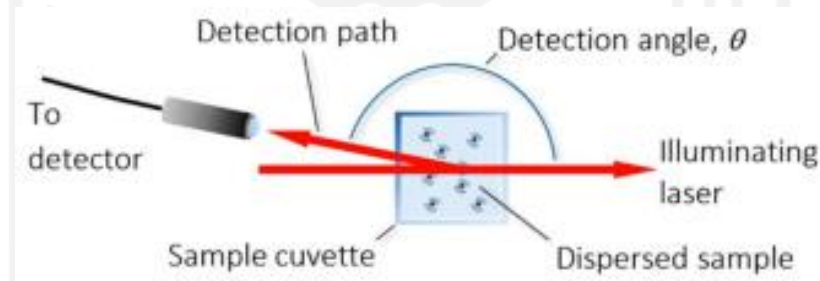
Particle size analyzer (PSA) adalah salah satu instrumen yang dapat digunakan untuk mengukur distribusi ukuran dalam suatu sampel yang berukuran nanometer. Bentuk dari hasil pengukuran adalah berupa distribusi, sehingga kondisi hasil pengukuran sampel yang diambil dapat diasumsikan sudah menggambarkan keseluruhan kondisi sampel (Hoten et al., 2020). Data ukuran partikel yang didapatkan berupa tiga distribusi yaitu *intensity*, *number*, dan *volume distribution*, sehingga dapat diasumsikan menggambarkan keseluruhan kondisi sampel (Nikmatin et al., 2010). Indek polidispersitas merupakan ukuran lebarnya distribusi ukuran partikel. Nilai sumbu y pada grafik menunjukkan banyaknya partikel yang terukur pada alat PSA dan sumbu x menunjukkan rentang ukuran dari sampel yang diuji (Teh et al., 2017).

Prinsip kerja PSA (Gambar 5) yaitu ketika cahaya (laser) dihamburkan oleh kumpulan partikel. Sudut cahaya hamburan berbanding terbalik dengan ukuran partikel. Semakin besar sudut hamburan maka semakin kecil ukuran partikel. Metode analisis ukuran partikel kurang dari 0,5 μm adalah menggunakan metode *Dynamic Light Scattering* (DLS) (Nengsih et al., 2013). *Dynamic Light Scattering* (DLS) disebut juga dengan *Quasi Elastic Light Scattering* (QELS) atau *Photon Correlation Spectroscopy* (PCS) adalah teknik pengukuran yang non-invasif dan dapat dengan baik mengukur distribusi molekul dan partikel di wilayah submikron dengan teknologi terbaru bisa lebih rendah dari 1nm. DLS digunakan untuk mempelajari difusi makromolekul dalam larutan.

Aplikasi DLS ini meliputi kategorisasi partikel, emulsi atau molekul yang telah didistribusikan atau didispersikan dalam cairan. Sinar laser tersebar pada intensitas yang berbeda karena gerakan acak partikel atau molekul dalam suspensi. Perbedaan intensitas ini dianalisis untuk mendapatkan kecepatan gerak *Brown* dan menentukan ukuran partikel menggunakan hubungan *Stokes-Einstein* (Akurat & Ilsaotom, 2020). Saat suatu berkas cahaya mengenai suatu partikel, berkas cahaya tersebut terhambur ke berbagai sudut sehingga intensitas cahaya yang diteruskan berkurang. Peristiwa ini diistilahkan sebagai hamburan cahaya atau light scattering (Anindya, 2018). Adapun persamaan Stokes-Einstein sebagai berikut:

$$\frac{\chi}{2t} = D = \frac{RT}{6\pi\eta rN}$$

Dimana D adalah koefisien difusi atau mobilitas partikel terdispersi, yang terukur dari kecepatan perpindahan suatu partikel pada jarak x dalam waktu t. N merupakan bilangan Avogadro, dan r adalah ukuran partikel dan η merupakan viskositas cairan sampel, (Murdock et al., 2008).



Gambar 5. Skema PSA

Keuntungan menggunakan DLS, yaitu jumlah sampel yang dianalisis sangat sedikit (<3 μ L), pengukuran ukuran partikel dapat dicapai dalam waktu satu atau dua menit dengan pengukuran yang akurat, pengukuran ukuran molekul dalam kisaran 10 μ m hingga <1nm, pengukuran konsentrasi partikel dapat diperoleh dengan tanpa melakukan kalibrasi, sampel yang keruh dapat dianalisis secara langsung serta dapat digunakan untuk penentuan berat molekul <1000Da. Sedangkan kekurangan metode DLS adalah harus digunakan larutan partikel yang sangat encer, mudah berubah dan terbentuk agregat besar bahkan dalam jumlah kecil, karena sangat sensitif terhadap variasi suhu dan viskositas pelarut, serta

tidak dapat membedakan molekul yang berikatan kuat (misalnya monomer dan dimer) karena merupakan metode resolusi rendah (Akurat & Ihsatoham, 2020).

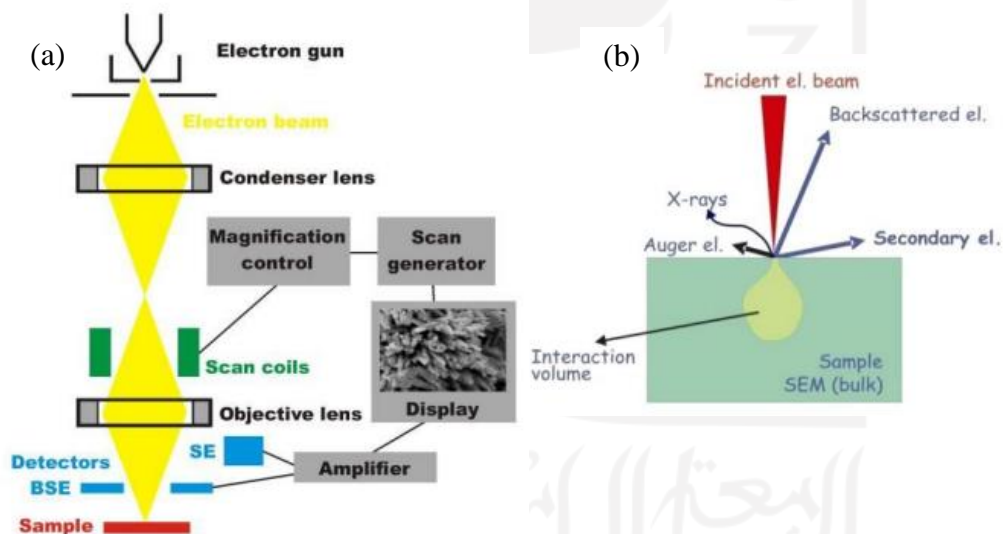
II.2.8 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan salah satu tipe mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menggambarkan bentuk permukaan dari sampel yang dianalisis. Elektron ini mempunyai resolusi lebih tinggi dibandingkan cahaya. Resolusi pada elektron mencapai 0,1–0,2 nm sedangkan pada cahaya hanya mencapai 200 nm. Elektron berinteraksi dengan atom-atom sehingga menyebabkan spesimen menghasilkan sinyal yang mendapatkan informasi tentang topografi permukaan spesimen, komposisi dan karakteristik lainnya yaitu konduktivitas listrik (Wijayanto, 2016).

Komponen utama instrumen SEM ada tiga, yaitu yang pertama adalah terpasang lensa elektromagnetik yang digunakan untuk memfokuskan berkas elektron menjadi sebuah titik kecil. Semakin kecil berkas yang difokuskan maka semakin besar pula resolusi lateral yang dicapai. Kedua yaitu sumber elektron, dimana sumber elektron ini biasanya berupa jarum dari paduan Lantanum Hexaboride LaB_6 atau Cerium Hexaboride CeB_6 atau berupa filamen dari bahan kawat tungsten yang digunakan untuk menyediakan berkas elektron yang teoretis dengan memiliki energi tunggal (monokromatik). Ketiga merupakan *imaging detector* untuk mengubah sinyal elektron menjadi gambar. Detektor di dalam SEM terdapat dua jenis berdasarkan jenis elektronnya yaitu detektor BSE (*Backscattered Electron*) dan detektor SE (*Secondary Electrons*) (Sujatno et al., 2017).

Prinsip kerja yang digunakan SEM (Gambar 6) yaitu prinsip Scanning, dimana sebuah pistol elektron memproduksi sinar elektron dan dipercepat dengan anoda. Kemudian lensa magnetik akan memfokuskan elektron yang menuju ke sampel. Sinar elektron yang terfokus tersebut akan memindai (*scan*) keseluruhan sampel yang diarahkan oleh koil pemindai. Ketika elektron mengenai sampel maka sampel akan mengeluarkan elektron baru yang akan diterima oleh detektor dan dikirim ke monitor CRT (*Cathode-Ray Tube*) (Kekerasan, 2014). Interaksi tersebut mengakibatkan terjadinya sebagian besar berkas elektron berhasil keluar

kembali, elektron-elektron tersebut disebut sebagai *Backscattered Electrons* (BSE). Kemudian sebagian kecil elektron masuk ke dalam bahan yang memindahkan sebagian besar energi pada elektron atom, sehingga terpental ke luar permukaan bahan disebut sebagai *Secondary Electrons* (SE). Pembentukan elektron-elektron sekunder selalu diikuti proses munculnya X-ray yang karakteristik untuk setiap elemen, sehingga dapat digunakan untuk mengukur kandungan elemen yang ada di dalam bahan yang dianalisis. Adapun perbedaan gambar yang dihasilkan dari kedua pantulan tersebut adalah pada sinyal *backscattered electron* dihasilkan gambar akan lebih cerah dengan berat atom molekul yang tinggi daripada berat atom molekul yang rendah. Sedangkan sinyal elektron sekunder dihasilkan topografi dari sampel yang dianalisis dengan permukaan yang tinggi akan berwarna lebih cerah daripada permukaan yang rendah (Sujatno et al., 2017).



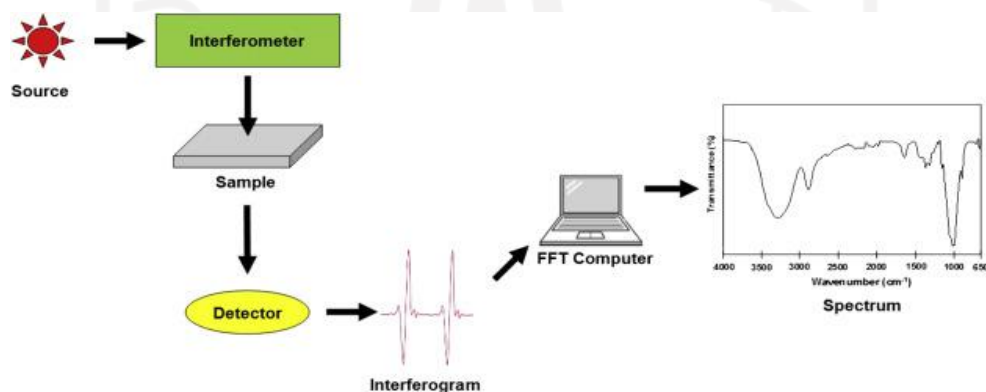
Gambar 6. (a) Blok Skema SEM; (b) Skema Interaksi Antara Bahan Dan Elektron Di Dalam SEM (Sujatno et al., 2017)

Komposisi kimia pada permukaan suatu sampel dapat diketahui menggunakan instrument SEM yang dilengkapi dengan adanya kemampuan *Energy Dispersive X-ray* (EDX). EDX ini dihasilkan dari Sinar X karakteristik, yaitu dengan menembakkan sinar X pada posisi yang ingin diketahui komposisinya, yang nantinya akan muncul puncak-puncak tertentu yang dapat mewakili suatu unsur yang terkandung pada sampel. Unsur yang terkandung pada

sampel secara otomatis akan terbaca oleh perangkat lunak (*software*) yang biasa disebut juga dengan *element identification*. EDX juga bisa digunakan untuk menganalisa secara kuantitatif dari persentase kandungan masing-masing elemen (Cahyana & Marzuki, 2014).

II.2.9 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Spektroskopi *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) adalah suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0.75–1.000 μm atau pada bilangan gelombang 13.000–10 cm^{-1} . Komponen utama spektroskopi FTIR adalah interferometer Michelson yang mempunyai fungsi menguraikan (mendispersi) radiasi inframerah menjadi komponen-komponen frekuensi. Metode spektroskopi inframerah merupakan suatu metode yang meliputi teknik serapan (*absorption*), teknik emisi (*emission*), teknik fluoresensi (*fluorescence*). Komponen medan listrik yang banyak berperan dalam spektroskopi umumnya hanya komponen medan listrik seperti dalam fenomena transmisi, pemantulan, pembiasan, dan penyerapan. Penyerapan gelombang elektromagnetik dapat menyebabkan terjadinya eksitasi tingkat-tingkat energi dalam molekul. Dapat berupa eksitasi elektronik, vibrasi, atau rotasi (Yudhapratama, 2010).

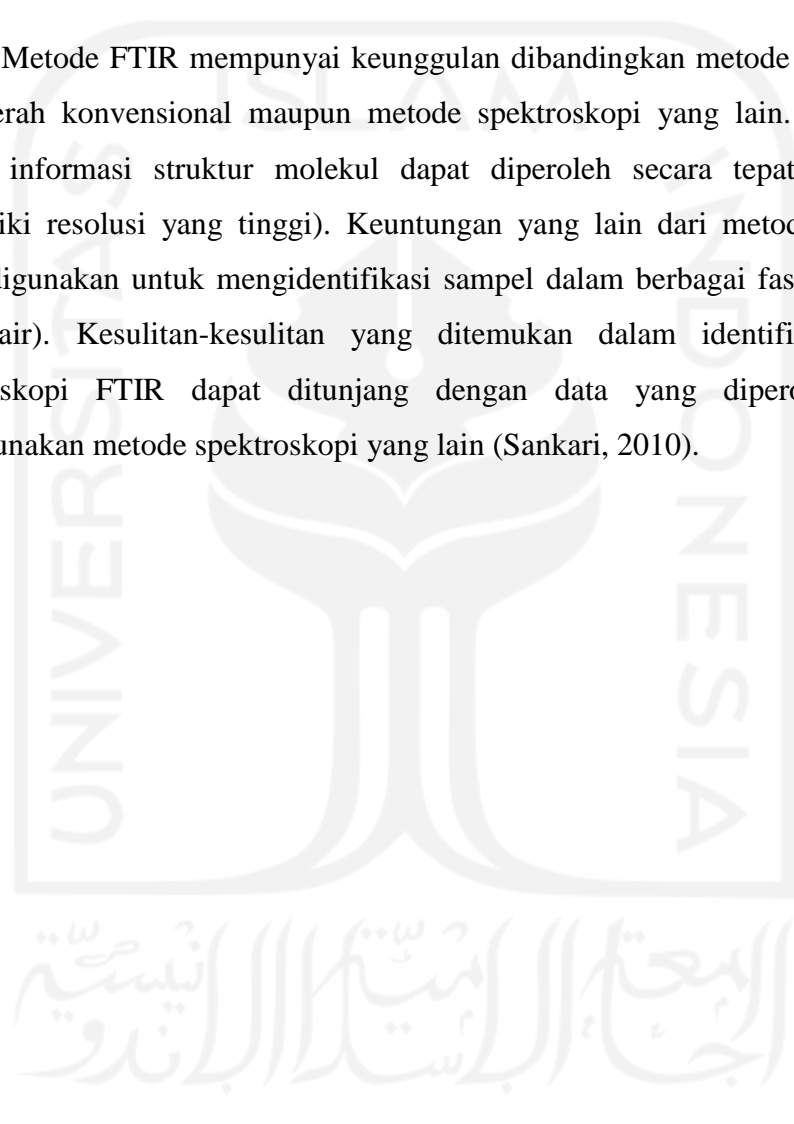


Gambar 7. Skema FTIR (Mohamed et al., 2017)

Prinsip kerja spektrofotometer inframerah adalah fotometri. Sinar dari sumber sinar inframerah merupakan kombinasi dari panjang gelombang yang berbeda-beda. Sinar yang melalui interferometer akan difokuskan pada tempat sampel. Sinar yang ditransmisikan oleh sampel difokuskan ke detektor. Perubahan

intensitas sinar menghasilkan suatu gelombang interferens. Gelombang ini diubah menjadi sinyal oleh detektor, diperkuat oleh penguat, lalu diubah menjadi sinyal digital. Pada sistem optik FTIR, radiasi laser diinterferensikan dengan radiasi inframerah agar sinyal radiasi inframerah diterima oleh detektor secara utuh dan lebih baik.

Metode FTIR mempunyai keunggulan dibandingkan metode spektroskopi inframerah konvensional maupun metode spektroskopi yang lain. Diantaranya adalah informasi struktur molekul dapat diperoleh secara tepat dan akurat (memiliki resolusi yang tinggi). Keuntungan yang lain dari metode ini adalah dapat digunakan untuk mengidentifikasi sampel dalam berbagai fase (gas, padat atau cair). Kesulitan-kesulitan yang ditemukan dalam identifikasi dengan spektroskopi FTIR dapat ditunjang dengan data yang diperoleh dengan menggunakan metode spektroskopi yang lain (Sankari, 2010).



BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

III.1 Bahan dan Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas laboratorium, *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) (*Phenom Desktop ProXL*), *Cyclic Voltammetry* (CV) (*μAutolab*), *Particle Size Analyzer* (PSA) (*Horiba Scientific*), Spektrofotometer UV-VIS (*Hitachi U-2900*), *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) (*Nicolet Avatar 360 IR*), *Magnetic Stirrer, Stirrer*, Oven (*Faithful*), Cawan, pH meter dan Neraca Analitik.

Bahan-bahan yang digunakan adalah jeruk sunkist (*Citrus sinensis*), serbuk grafena oksida (GO) (*Merck*), natrium klorida (NaCl) 0,1 M, kalium ferisianida ($K_3[Fe(CN)_6]$), kalium ferosianida ($K_4[Fe(CN)_6]$), standar hidrokuinon (*Merck*), sampel krim kosmetik, *buffer phospat* (PBS) 0,1 M pH 7,0 dan akuades.

III.2 Metodologi Penelitian

III.2.1 Preparasi Ekstrak Kulit Jeruk Sunkist (*Citrus sinensis*)

Kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) dipotong kecil-kecil. Kemudian dioven pada temperatur 90 °C selama 12 jam. Ditumbuk menjadi bubuk halus dan diayak dengan ukuran 100 mesh. Serbuk kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) ditimbang 1 gram. Ditambahkan 20 mL akuades dan distirer dengan temperatur 70°C. Disentrifus dengan kecepatan 1000 rpm selama 8 menit. Ekstrak yang didapat kemudian dipisahkan.

III.2.2 Biosintesis Au NPs

Ekstrak kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) 10 mL ditambahkan dalam 45 mL larutan $H AuCl_4$ 0,1410 M dalam beker gelas 100 mL. Distirer dan dipanaskan dalam penangas air dengan suhu 70 °C selama 20 menit. Kemudian diamati perubahan warna dari kuning menjadi ungu (terbentuknya Au NPs). Larutan disentrifus dengan kecepatan 3000 rpm selama 30 menit. Diambil nanopartikel emasnya dengan pipet dan dioven pada temperatur 80 °C selama 24 jam.

III.2.3 Karakterisasi Au NPs, GO, GO/Au NPs dan Ekstrak Kulit Jeruk Sunkist (*Citrus sinensis*)

Hasil sintesis Au NPs dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui panjang gelombang dari Au NPs. Karakterisasi dengan PSA untuk mengetahui ukuran dari Au NPs. Karakterisasi dengan SEM untuk mengetahui morfologi permukaan Au NPs dan EDX untuk mengetahui kandungan unsur dalam Au NPs hasil sintesis. Sedangkan karakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dari GO, GO/Au NPs dan ekstrak kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*).

III.2.4 Pembuatan Elektroda GO/Au NP

GO/Au NPs dibuat dengan cara mencampurkan GO dengan berat sebesar 0,0014 g dan Au NPs sebesar 0,0111 g. Kedua material tersebut dicampurkan dengan PVC sebesar 0,0014 g dan ditambahkan larutan THF 2-3 tetes. Kemudian campuran tersebut dikeringkan dengan oven pada suhu 70-80 °C selama 3-5 menit dan sesekali campuran dibolak-balik. Selanjutnya, dipepalkan ke dalam selongsong yang telah diberi kawat tembaga. GO/Au NPs sebelum digunakan sebagai elektroda dikeringkan selama 1-2 hari terlebih dahulu pada suhu ruang.

III.2.5 Pengujian Sifat Elektrokimia GO/Au NPs

Pengujian sifat elektrokimia GO/Au NPs dilakukan menggunakan *Cyclic Voltammetry* (CV). Larutan yang digunakan adalah larutan NaCl 0,1 M yang mengandung 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (1:1 rasio molar). Rentang potensial digunakan -1,0 sampai 1,0 V dan dilakukan variasi scan rate dari 0,05 sampai 0,09 V/s.

III.2.6 Pengukuran Elektrokimia Hidrokuinon Dengan GO/Au NPs

III.2.6.1 Pembuatan Larutan Standar Hidrokuinon 1 M

Larutkan 0,0028 gram hidrokuinon dalam labu ukur 25 mL. Kemudian diencerkan dengan larutan PBS 0,1 M pH 7.0 sampai tanda batas dan dihomogenkan.

III.2.6.2 Pembuatan Larutan Kerja Hidrokuinon

Pipet 0 mL; 0,2 mL; 0,4 mL; 0,6 mL dan 0,8 mL larutan induk hidrokuinon 1 M. Kemudian masukkan masing-masing ke dalam labu ukur 10 mL

dan tambahkan larutan PBS 0,1 M pH 7.0 sampai tanda batas sehingga diperoleh kadar hidrokuinon 0 M; 0,02 M; 0,04 M; 0,06 M dan 0,08 M.

III.2.6.3 Preparasi Sampel Krim Kosmetik

Sampel krim kosmetik ditimbang 1 gram. Ditambahkan 20 mL larutan PBS 0,1 M pH 7.0 dan distirer selama 10 menit. Kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring. Larutan sampel yang diperoleh ditambahkan dengan larutan PBS 0,1 M pH 7.0 sampai tanda batas labu ukur 25 mL.

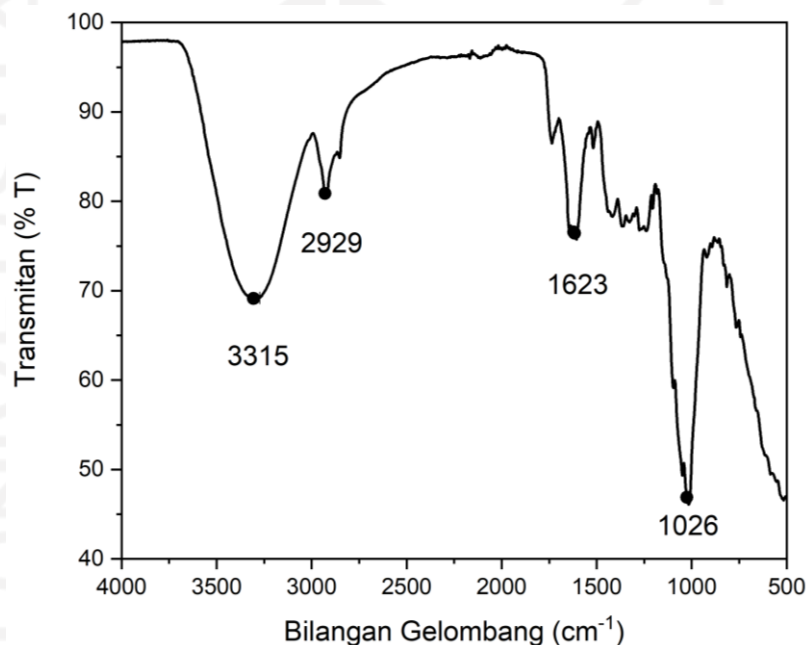
III.2.6.4 Pengukuran Elektrokimia Hidrokuinon

Pengukuran elektrokimia hidrokuinon menggunakan *Cyclic Voltammetry* (CV) dengan elektroda kerja GO/Au NPs. Larutan standar hidrokuinon 1 M dalam 0,1 M larutan elektrolit PBS pH 7,0 diukur dengan rentang potensial -1,3 sampai 1,5 volt dan dilakukan variasi *scan rate* dari 0,05-0,1 V/s. Pengukuran konsentrasi hidrokuinon dalam sampel krim kosmetik dilakukan secara adisi standar. Metode adisi standar dilakukan dengan cara menambahkan 0,02 M standar HQ 5 mL kedalam sampel. Cara yang sama dilakukan secara berurutan pada standar HQ 0,04; 0,06 dan 0,08 M. Analisis dilakukan dengan rentang potensial -1,3 sampai 1,3 volt dan *scan rate* 0,05 V/s.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini sintesis Au NPs menggunakan metode *green synthesis* dengan memanfaatkan bahan alam seperti kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) sebagai bioreduktor dan stabilisator. Sebelum dilakukan sintesis nanopartikel emas, serbuk kulit jeruk sunkist dikarakterisasi terlebih dahulu menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi senyawa fenolik yang terkandung dalam kulit jeruk sunkist. Spektrum FTIR serbuk kulit jeruk sunkist dapat dilihat pada Gambar 8.

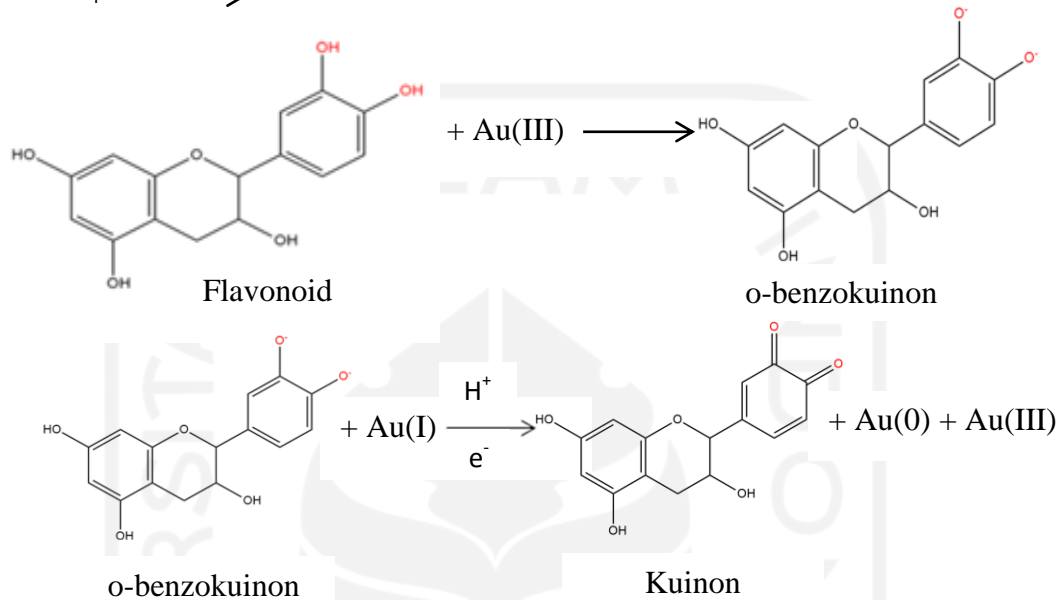
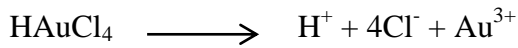


Gambar 8. Spektrum FTIR serbuk kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*)

Gambar 8 menunjukkan pita serapan pada 1026 cm⁻¹ adanya gugus fungsi C-O , 1623 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus fungsi C-O-C pada cincin benzena. Pada serapan 2929 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur C-C, sedangkan getaran peregangan O-H terdapat pada 3315 cm⁻¹ yang membuktikan adanya hidroksil pada senyawa fenolik.

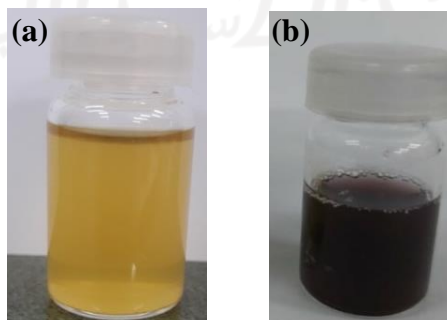
Prinsip kerja sintesis Au NPs adalah partikel-partikel ion Au³⁺ yang berasal dari prekursor asam tetrakloroaurat (HAuCl₄) direduksi oleh senyawa flavonoid dalam ekstrak kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) menjadi Au⁰ (Mashhadizadeh et al., 2021). Hal ini ditunjukkan dengan adanya perubahan

warna larutan dari kuning menjadi warna ungu yang dapat dilihat pada Gambar 9. (Hosny et al., 2021). Reaksi sintesis Au NPs yang terjadi dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 9. Mekanisme Reaksi Biosintesis Au NPs (Ahmad et al. 2019)

Gambar 9 menunjukkan reaksi senyawa fenolik berinteraksi dengan ion Au³⁺ karena dapat mengikatnya dan melepaskan elektron, sehingga dapat mereduksi Au³⁺ menjadi atom emas (Au⁰). Kompleks antara emas dibentuk selama reduksi dan teroksidasi lebih lanjut untuk membentuk kuinon dan Au NPs. Kuinon dapat melekat pada permukaan Au NPs melalui gugus karbonil dan menghasilkan gaya tolak menolak, yang dapat mencegah agregasi dan meningkatkan stabilitas koloid dalam jangka waktu yang lama (Ahmad et al. 2019).



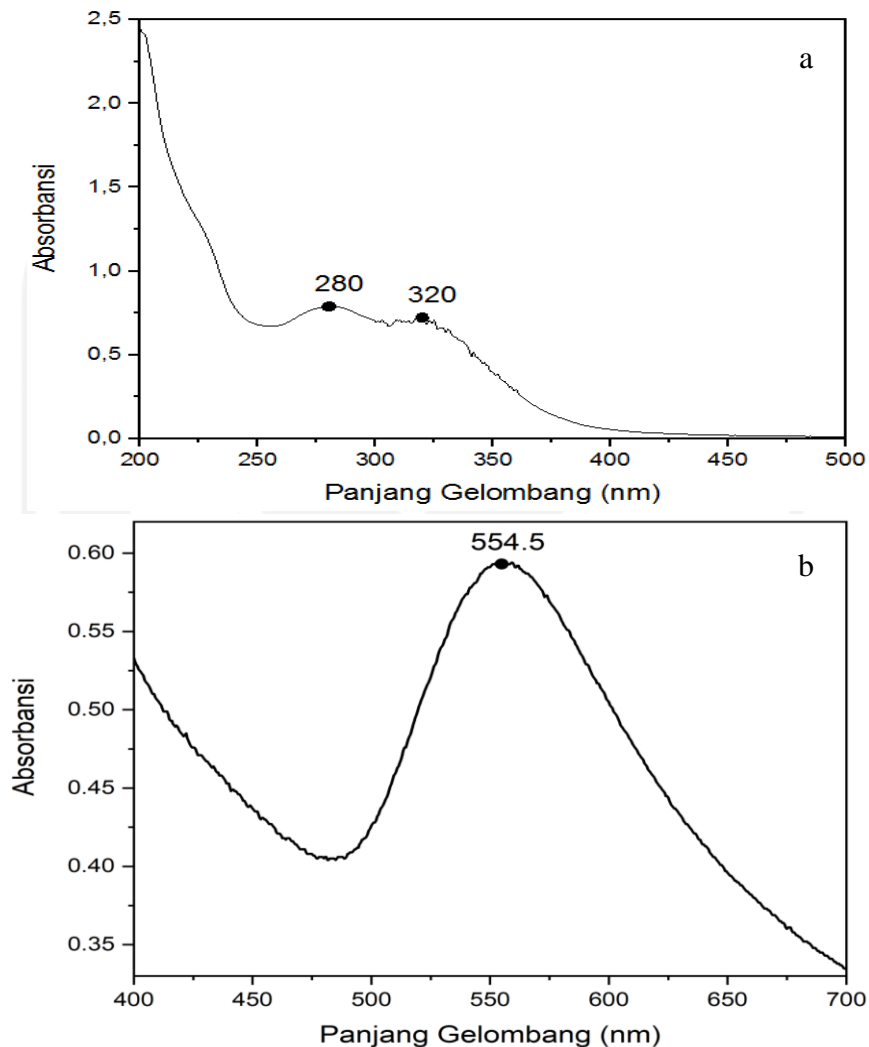
Gambar 10. (a) Ekstrak Kulit Jeruk Sunkist (*Citrus sinensis*) dan (b) Au NPs

Gambar 10 menunjukkan perubahan warna selama proses sintesis, yang berarti terbentuknya partikel-partikel emas. Sintesis Au NPs dilakukan dengan pemanasan pada suhu 70 °C dalam penangas air selama 20 menit. Pemanasan bertujuan untuk mempercepat terjadinya reaksi dan menghasilkan pertumbuhan Au NPs secara merata ketika dilakukan dalam penangas air. Namun, apabila pemanasan dilakukan terus-menerus dapat menyebabkan pertumbuhan Au NPs terus berkembang dan tidak terkendalkan. Hal ini yang menyebabkan bentuk Au NPs dapat berubah menjadi suspensi yang menggumpal sebagai endapan (Fatimah & Hidajati, 2012).

Penelitian ini menggunakan pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui panjang gelombang maksimum senyawa flavonoid dalam ekstrak kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) (200-500 nm) dan pembentukan Au NPs hasil sintesis kulit jeruk (*Citrus sinensis*) dalam kisaran (400–700 nm) (Yang et al., 2019). Spektrum UV-Vis dapat dilihat pada Gambar 11. Gambar 11a menunjukkan spektrum UV-Vis ekstrak senyawa flavonoid dalam kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) pada panjang gelombang (200–500 nm). Senyawa flavonoid dapat dianalisis dengan spektrofotometri UV-Vis, karena mengandung gugus aromatik yang terkonjugasi sehingga menunjukkan pita serapan kuat pada daerah spektrum sinar ultraviolet dan spektrum sinar tampak. Flavonoid umumnya memiliki dua pita serapan pada UV. Pita I terdapat puncak 300-400 nm dan pita serapan II muncul pada panjang gelombang 220-280 nm (Dehghan et al., 2011; Malešev & Kuntić, 2007). Spektrum UV-Vis, menunjukkan adanya puncak pada panjang gelombang 320 nm (pita I) karena adanya ikatan $\pi-\pi^*$, seperti ikatan C=C dan 280 nm (pita II) menunjukkan adanya ikatan berupa kromofor tunggal seperti ikatan C=O (Sastrohamidjojo, 1991). Dari hasil yang diperoleh adanya senyawa flavonoid yang terkandung dalam ekstrak kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*).

Gambar 11b Menunjukkan terbentuknya Au NPs pada puncak panjang gelombang yaitu 554,5 nm dari (400–700 nm). Au NPs dapat dikarakterisasi dengan UV-Vis karena elektron bebas dalam logam memiliki gelombang elektromagnetik di dalam permukaan logam yang mengakibatkan adanya *Surface Plasmon Resonance* (SPR), sehingga menghasilkan frekuensi pita plasmon yang berada

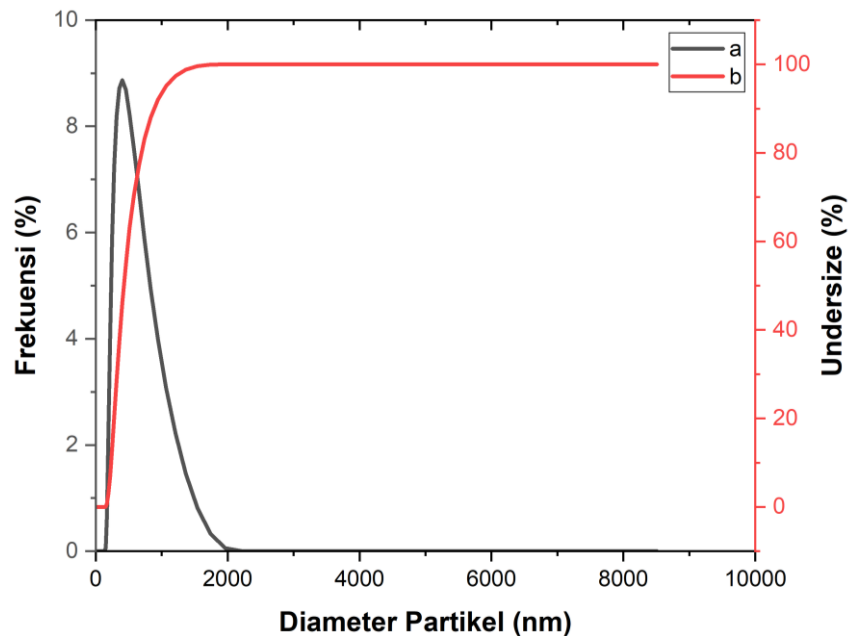
pada daerah visibel (Rajabiah, 2017). Panjang gelombang tersebut mengindikasikan bahwa proses reduksi Au^{3+} menjadi Au^0 telah terjadi.



Gambar 11. Spektrum UV-Vis a) Ekstrak Kulit Jeruk Sunkist dan b) Au Nps

Au NPs yang terbentuk juga dikarakterisasi dengan PSA dan SEM-EDX. Karakterisasi PSA digunakan untuk mengetahui ukuran partikel dan data yang akan diperoleh berupa data *Z-average* dan data nilai *polydispersity index* (PI). Distribusi ukuran partikel menghasilkan satu puncak seperti pada Gambar 12. Hal ini menunjukkan puncak kurva mewakili area distribusi ukuran partikel bahwa keseragaman ukuran partikel sudah baik. Metode ini dianggap lebih akurat dibandingkan metode analisis gambar seperti SEM dan TEM, karena menggunakan sinar laser sebagai media untuk mengukur informasi objek

(partikel). Selain itu, waktu pengukuran lebih cepat karena cahaya memiliki kecepatan rambat yang sangat besar, sehingga dapat mengirimkan informasi dalam waktu yang sangat singkat.

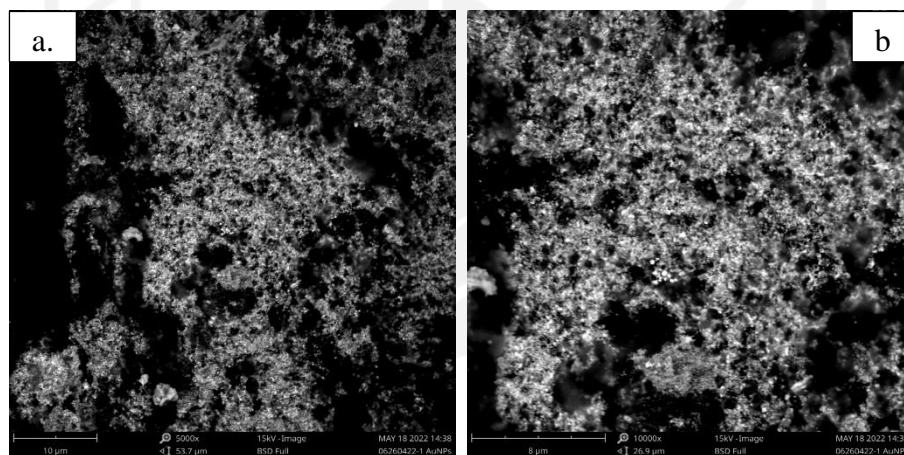


Gambar 12. a) Rata-rata ukuran partikel dan b) Distribusi Ukuran Partikel

Gambar 12a menunjukkan rata-rata ukuran partikel Au NPs hasil sintesis sebesar 351,2 nm. Hal ini dapat disebabkan karena potensi terbentuknya agregat pada partikel yang berukuran nano cenderung lebih besar karena sudut kontak antar partikel semakin besar (Sinko, 2011). Sedangkan Gambar 12b distribusi ukuran partikel dinyatakan dalam nilai indeks polidispersi (IP). Indeks polidispersi merupakan suatu kondisi pada distribusi partikel yang menggambarkan tingkat keseragaman ukuran partikel pada suatu komponen. IP mengacu pada tingkat homogenitas ukuran partikel. Semakin nilai IP mendekati 0 (nol), distribusinya semakin baik dan menunjukkan kestabilan fisik yang baik (Kasim et al., 2020). Sedangkan nilai IP lebih kecil dari 0,15 partikelnya dianggap homogen atau monodispersi dan nilai IP lebih besar dari 0,35 partikelnya dapat dianggap tidak homogen atau polidispersi. Sedangkan nilai IP >0,5 menunjukkan distribusi ukuran partikel dengan tingkat heterogen yang tinggi (Elfiyani & Amalia, 2020). Berdasarkan hasil yang diperoleh nilai IP Au NPS

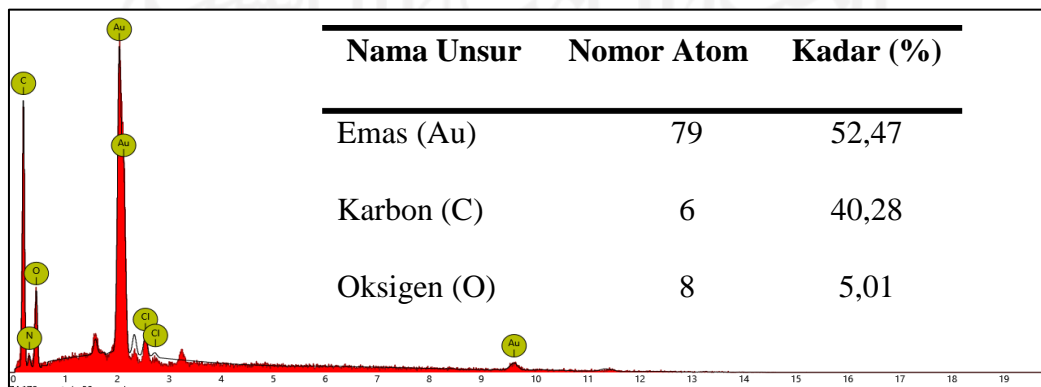
adalah 0,273 yang menunjukkan partikelnya dapat dianggap tidak homogen atau polidispersi.

Sedangkan analisis menggunakan SEM bertujuan untuk melihat morfologi partikel Au NPs. Perbesaran gambar Au NPs dilakukan pada skala 5000x dan 10000x yang dapat dilihat pada Gambar 13. Gambar 13 menunjukkan hasil analisis morfologi partikel memiliki bentuk bulat yang bergerombol dan ukuran yang beragam (Masakke et al., 2015 & Taba et al., 2019) menjelaskan bahwa ukuran yang beragam diakibatkan oleh efek agregasi nanopartikel sehingga memiliki partikel yang tidak seragam.



Gambar 13. SEM Au NPs Perbesaran a.) 5000x dan b.) 10000x

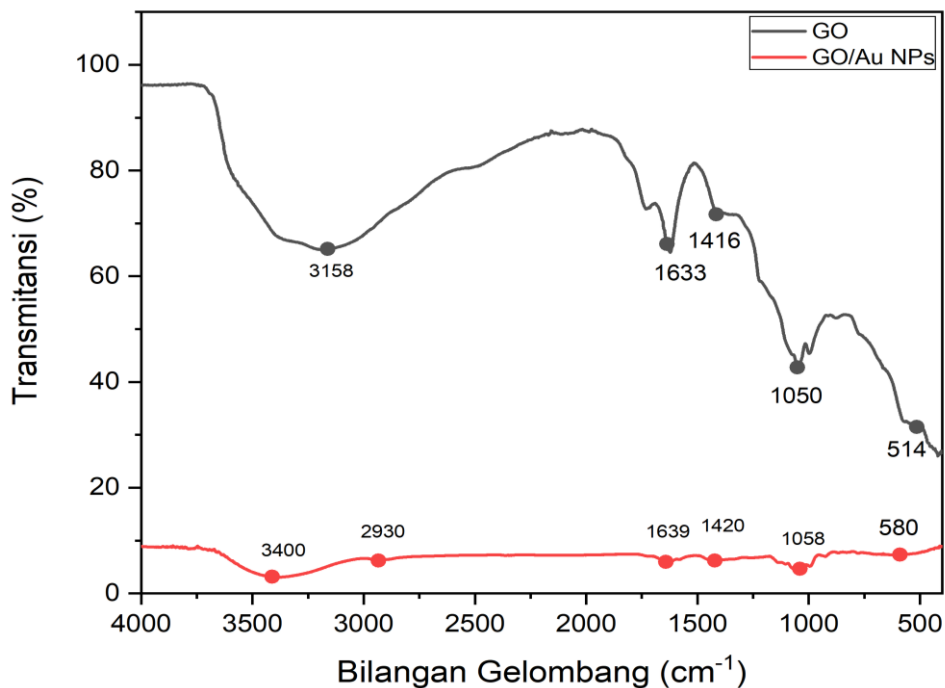
EDX pada penelitian ini digunakan untuk mendapatkan informasi kandungan unsur yang terdapat pada Au NPs hasil sintesis yang dapat dilihat pada Gambar 14.



Gambar 14. Spektra EDX dan Unsur dari Au NPs

Gambar 14 merupakan hasil EDX dari Au NPs hasil sintesis. Unsur-unsur yang terkandung dalam Au NPs hasil sintesis adalah Au, C dan O yang masing-masing mempunyai nilai persentase unsur sebesar 52,47%, 40,28% dan 5,01%. Kandungan unsur pada Au NPs hasil sintesis masih belum murni 100% dari Au tetapi masih terdapat unsur lain seperti karbon dan oksigen. Meskipun demikian, kandungan Au yang ditargetkan pada Au NPs hasil sintesis yang digunakan masih memiliki kadar unsur yang paling tinggi.

Au NPs telah berhasil disintesis, kemudian dilakukan pembuatan elektroda modifikasi Au NPs dengan GO. Pembuatan elektroda GO/Au NPs digunakan sebagai elektroda kerja untuk mengetahui kandungan hidrokuionan dalam sampel krim kosmetik . GO sebelum dan sesudah dimodifikasi dengan Au NPs dilakukan karakterisasi terlebih dahulu. Karakterisasi GO sebelum dan sesudah dimodifikasi dengan Au NPs menggunakan FTIR yang bertujuan untuk mengetahui gugus fungsinya. Spektrum FTIR GO sebelum dan sesudah dimodifikasi dengan Au NPs dapat dilihat pada Gambar 15.



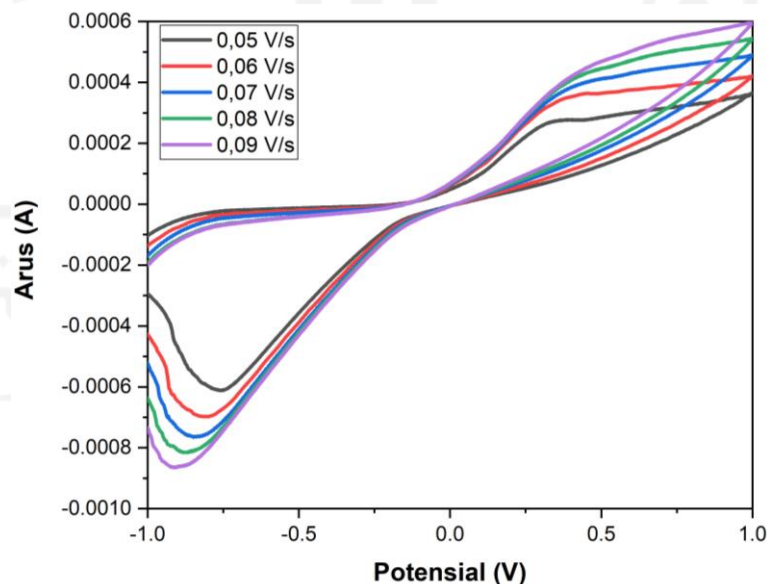
Gambar 15. Spektrum FTIR (a) GO dan (b) GO/Au Nps

Gambar 15a spektrum FTIR menunjukkan puncak serapan dari gugus fungsi GO yang mengandung oksigen. Puncak yang terletak pada 3158, 1633,

1416, 1050 dan 514 cm^{-1} dikaitkan dengan vibrasi regangan gugus -OH , gugus karbonil (C=O), alkil (-CH_3), epoksida (C-O) dan C-H alifatik. Sedangkan Gambar 15b menunjukkan adanya pergeseran bilangan gelombang dan penurunan %transmitan dari karakteristik GO/Au NPs terhadap GO. Hal ini disebabkan karena bertambahnya jumlah gugus atom (Au) yang menyerap cahaya inframerah semakin banyak, sehingga cahaya yang ditransmisikan semakin sedikit. Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan pita serapan 3158 cm^{-1} menjadi 3400 cm^{-1} mungkin disebabkan adanya peregangan O-H yang mengalami adsorpsi air pada permukaan logam. Pita serapan 2930 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur -CH . Sedangkan puncak penyerapan 1633 cm^{-1} menjadi 1639 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ikatan gugus (C=O) dan pergeseran bilangan gelombang dari 1050 cm^{-1} menjadi 1058 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur gugus C-O.

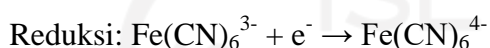
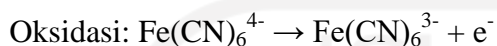
IV.1 Pengujian Sifat Elektrokimia Elektroda GO/Au NPs

Pembuatan elektroda GO/Au NPS dilakukan pengujian sifat elektrokimia untuk mengetahui respon elektrokimia terhadap analisis hidrokuinon dalam sampel krim kosmetik atau tidak. Voltamogram pengujian sifat elektrokimia pada elektroda GO/Au NPS dapat dilihat pada Gambar 16.



Gambar 16. Voltamogram Siklik $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dalam 0,1 M NaCl dengan elektroda GO/Au NPs. Potensial dari -1,0 V hingga +1,0 V. Kecepatan *scan* dari 0,05–0,09 V/s

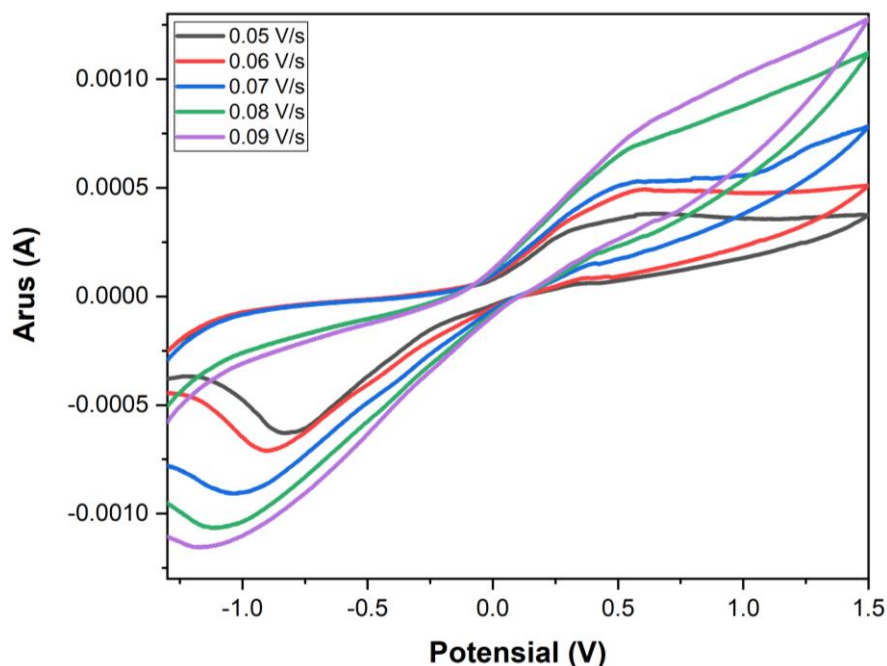
Gambar 16 menunjukkan adanya reaksi redoks yang *reversible* terhadap larutan $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ dalam NaCl 0,1 M. Pasangan redoks $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ merupakan reaksi elektrokimia cepat dengan proses transfer 1 elektron (Buchari & Suprpto, 2009). Reaksi reduksi-oksidasi yang terjadi pada sistem larutan $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$.



IV.2 Respon Elektrokimia GO/Au NPs Terhadap Hidrokuinon Dalam Sampel Krim Kosmetik

Mekanisme elektroda GO/Au NPs pada deteksi redoks hidroquinon adalah Au NPs yang dicampurkan dengan GO dapat meningkatkan kinerja elektroda dengan meningkatkan laju transfer elektron serta memperpendek jarak analit terhadap elektroda. Analit yang menempel di permukaan elektroda akan mengalami proses adsorpsi dan reduksi-oksidasi yang kemudian akan dikirim sebagai sinyal (arus) yang akan terbaca dalam bentuk voltammogram yang menunjukkan adanya puncak oksidasi dan reduksi dari hidroquinon. Reaksi reduksi-oksidasi hidroquinon dapat dilihat pada (Gambar 1).

Variasi kecepatan *scan rate* yang berbeda pada penelitian ini digunakan untuk mengetahui kestabilan dan mekanisme reaksi di permukaan elektroda (Gambar 17). Gambar 17 menunjukkan adanya pengaruh kecepatan *scan rate* (0,05–0,09 V/s) yang berbeda pada voltametri siklik untuk redoks standar HQ 1 M dalam 0,1 M PBS pH 7,0 dengan GO/Au NPs. Perubahan kecepatan *scan rate* sangat berpengaruh terhadap nilai I_p , dimana semakin tinggi kecepatan *scan* maka semakin meningkat nilai puncak arusnya. Dari hubungan anatara kenaikan puncak arus oksidasi dengan variasi *scan rate* memenuhi persamaan regresi linier yaitu berupa garis linear dengan nilai R^2 yaitu 0,972 pada persamaan linier $y = 0,0103x - 0,0001$.

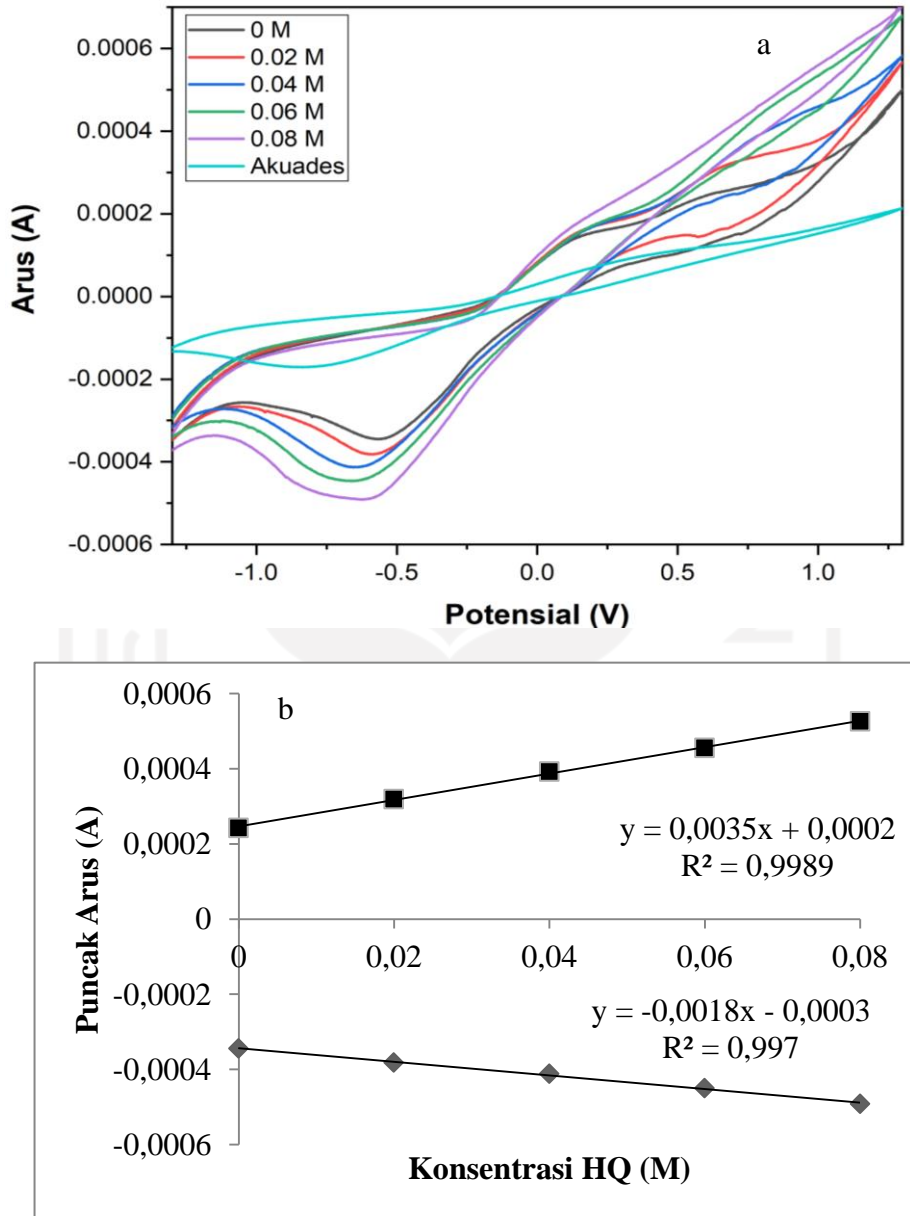


Gambar 17. Voltamogram Siklik Standar HQ 1 dalam 0,1 M PBS pH 7,0 dengan elektroda GO/Au NPs. Potensial -1,3 V hingga +1,5 V. Kecepatan *scan* dari 0,05–0,09 V/s

Penentuan HQ dalam sampel krim kosmetik pada GO/Au NPs ditunjukkan pada Gambar 18. Gambar 18a menunjukkan hubungan konsentrasi HQ terhadap puncak arus, dimana semakin meningkat konsentrasi HQ maka semakin meningkat pula puncak arusnya. Pengaruh konsentrasi terhadap arus puncak anoda menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi menyebabkan kesetimbangan bergeser ke arah terbentuknya ion-ion difenolat sehingga jumlah molekul hidrokuinon dalam larutan semakin berkurang. Pengaruh konsentrasi terhadap pergeseran potensial ke arah yang lebih negatif menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi akan mendorong terjadinya reaksi reduksi. Reaksi redoks hidrokuinon menjadi kuinon melibatkan dua elektron (Mulyasuryani & Savitri, 2015).

Kenaikan puncak arus memenuhi persamaan regresi linier yaitu berupa garis linear, seperti ditunjukkan Gambar 18b. Nilai R^2 yaitu 0,9989 menunjukkan hubungan yang linear antara konsentrasi HQ dengan puncak arus anoda pada potensial 0,5–0,9 V. Dari kurva adisi standar konsentrasi HQ yang terkandung dalam sampel krim kosmetik dapat diketahui dengan persamaan linier dari puncak

arus oksidasi adalah $y = 0,0035x + 0,0002$. Kadar HQ dalam sampel sampel krim kosmetik adalah 0,011 M serta diperoleh nilai LOD sebesar 0,0018 M dan nilai LOQ sebesar 0,0592 M.



Gambar 18. a. Voltamogram Siklik GO/Au NPs 0,1 M PBS pH 7,0 dengan konsentrasi HQ (0– 0,08 M) pada *scan rate* 0,05 V/s; b. Kurva linier hubungan antara konsentrasi HQ (0–0,08 M) dan puncak oksidasi reduksi HQ

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa sampel krim kosmetik mengandung hidrokuinon dengan kadar 3% (setelah dikonversi dalam %) (Lampiran 3). Sedangkan *Food and Drug Administration* (FDA) mengizinkan hidrokuinon dalam berbagai produk kosmetik dengan <2%. Kadar hidrokuinon dalam sampel melebihi ambang batas aman, karena kadar hidrokuinon terdeteksi >2%. Hal ini menunjukkan bahwa masih ada produsen kosmetik yang menggunakan hidrokuinon meskipun telah dilarang.



BAB V

PENUTUP

V.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Au NPs dapat disintesis menggunakan ekstrak kulit jeruk sunkist (*Citrus sinensis*) dengan metode *green synthesis*. Au NPs telah berhasil disintesis, ditunjukkan dengan larutan berwarna ungu pada panjang gelombang 554,5 nm.
2. Formulasi elektroda GO/Au NPS dilakukan secara langsung, yaitu mencampurkan serbuk GO dengan Au NPs. Karakteristik pembentukan GO/Au NPS dikarakterisasi dengan FTIR dengan adanya pergeseran bilangan gelombang.
3. Elektroda GO/Au NPs menunjukkan aktivitas elektrokatalitik terhadap respon elektrokimia HQ dengan peningkatan puncak oksidasi dan reduksi HQ.
4. Kandungan HQ yang diperoleh dalam sampel krim kosmetik adalah 3%.

V.2 Saran

Berdasarkan pengalaman selama penelitian yang telah dilakukan ada beberapa saran yang dipertimbangkan adalah:

1. Penentuan HQ dalam sampel krim kosmetik menggunakan metode *cyclic voltammetry* dapat dilakukan dengan variasi formulasi elektroda GO/Au NPs untuk menentukan optimasi elektroda.
2. Perlu adanya desain elektroda GO/Au NPs yang lebih kuat dan tahan lama, agar saat dicelupkan kedalam sampel tidak luruh/runtuh.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, M. S., Isa, I. M., Hashim, N., Rosmi, M. S., & Mustafar, S. (2018). Electrochemical detection of hydroquinone by square wave voltammetry using a Zn layered hydroxide-ferulate (ZLH-F) modified MWCNT paste electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, *13*(1), 373–383. <https://doi.org/10.20964/2018.01.31>
- Ahmad, T., Bustam, M. A., Irfan, M., Moniruzzaman, M., Asghar, H. M. A., & Bhattacharjee, S. (2019). Mechanistic investigation of phytochemicals involved in green synthesis of gold nanoparticles using aqueous *Elaeis guineensis* leaves extract: Role of phenolic compounds and flavonoids. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, *66*(4), 698–708. <https://doi.org/10.1002/bab.1787>
- Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B. L., & Ikram, S. (2016). A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. *Journal of Advanced Research*, *7*(1), 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2015.02.007>
- Akurat, C., & Ilsatoham, M. I. (2020). *Pengukuran Partikel Menggunakan Dynamic Light Scattering (DLS) Secara Pengukuran Partikel Menggunakan Dynamic Light Scattering (DLS) Secara Cepat dan Akurat. June.*
- Anindya, L. (2018). *Particle size analyser : beberapa penggunaan instrumen hamburan cahaya. 1*, 10–11.
- Arifiyana, D., Harjanti, H., Sri, Y., Ebtavanny, E., & Gusti, T. (2019). Analisis Kuantitatif Hidrokuinon pada Produk Kosmetik Krim Pemutih yang Beredar di Wilayah Surabaya Pusat dan Surabaya Utara dengan Metode Spektrofotometri UV-Vis. *Akta Kimia Indonesia*, *4*(2), 107. <https://doi.org/10.12962/j25493736.v4i2.5532>
- Ariningsih, E. (2016). Prospek Penerapan Teknologi Nano dalam Pertanian dan Pengolahan Pangan di Indonesia. *Forum Penelitian Agro Ekonomi*, *34*(1), 1. <https://doi.org/10.21082/fae.v34n1.2016.1-20>

- Arshad, M., Sadeq, Y., Shakoor, M. B., Naeem, M., Bashir, F., Ahmad, S. R., Ali, S., Abid, I., Khan, N., & Alyemeni, M. N. (2021). Quantitative estimation of the hydroquinone, mercury and total plate count in skin-lightening creams. *Sustainability (Switzerland)*, *13*(16), 1–13. <https://doi.org/10.3390/su13168786>
- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, *8*(3), 902–907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
- Balantrapu, K., & Goia, D. V. (2009). Silver nanoparticles for printable electronics and biological applications. *Journal of Materials Research*, *24*(9), 2828–2836. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0336>
- Balasubramanian, S., Kala, S. M. J., & Pushparaj, T. L. (2020). Biogenic synthesis of gold nanoparticles using Jasminum auriculatum leaf extract and their catalytic, antimicrobial and anticancer activities. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, *57*(May 2019), 101620. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101620>
- Barreca, D., Gattuso, G., Bellocco, E., Calderaro, A., Trombetta, D., Smeriglio, A., Laganà, G., Daglia, M., Meneghini, S., & Nabavi, S. M. (2017). Flavanones: Citrus phytochemical with health-promoting properties. *BioFactors*, *43*(4), 495–506. <https://doi.org/10.1002/biof.1363>
- Bas, S. Z. (2015). Gold nanoparticle functionalized graphene oxide modified platinum electrode for hydrogen peroxide and glucose sensing. *Materials Letters*, *150*, 20–23. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.130>
- Bennur, T., Khan, Z., Kshirsagar, R., Javdekar, V., & Zinjarde, S. (2016). Biogenic gold nanoparticles from the Actinomycete *Gordonia amarae*: Application in rapid sensing of copper ions. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *233*, 684–690. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.022>
- Beshahwored, S. S. (2020). Cyclic Voltammetric (Cv) Evaluation of Electrochemical Behaviors of K₃[Fe(CN)₆] and Uric Acid. *International Research Journal of Natural Sciences*, *8*(2), 52–59.
- BPOM. (2019). Peraturan Badan Pengawas Obat dan Makanan Nomor 23 Tahun

- 2019 Tentang Persyaratan Teknis Bahan Kosmetik. *Bpom Ri*, 2010, 1–16.
- Buchari, B., & Suprpto, S. (2009). Studi Elektrokimia Sistem Fe (III)/Fe (II) dalam Lelehan KOH secara Voltametri Siklis. *Jurnal Matematika & Sains*, 9(1), 193-197.
- Buzea, C., Pacheco, I. I., & Robbie, K. (2007). Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, 2(4), MR17–MR71. <https://doi.org/10.1116/1.2815690>
- Cahyana, A., & Marzuki, A. (2014). Analisa SEM (Scanning Electron Microscope) pada Kaca TZN yang dikristalkan Sebagian. *Prosiding Mathematics and Sciences Forum 2014*, 23–26.
- Celano, R., Campone, L., Pagano, I., Carabetta, S., Di Sanzo, R., Rastrelli, L., Piccinelli, A. L., & Russo, M. (2019). Characterisation of nutraceutical compounds from different parts of particular species of *Citrus sinensis* ‘Ovale Calabrese’ by UHPLC-UV-ESI-HRMS. *Natural Product Research*, 33(2), 244–251. <https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1443102>
- Chellapandian, C., Ramkumar, B., Puja, P., Shanmuganathan, R., Pugazhendhi, A., & Kumar, P. (2019). Gold nanoparticles using red seaweed *Gracilaria verrucosa*: Green synthesis, characterization and biocompatibility studies. *Process Biochemistry*, 80(February), 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.02.009>
- Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012). Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 6027–6053. <https://doi.org/10.1021/cr300115g>
- Chen, G., & Zheng, J. (2021). Non-enzymatic electrochemical sensor for nitrite based on a graphene oxide–polyaniline–Au nanoparticles nanocomposite. *Microchemical Journal*, 164(February), 106034. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106034>
- Chen, Y. S., Hung, Y. C., Liao, I., & Huang, G. S. (2009). Assessment of the in vivo toxicity of gold nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 4(8), 858–864. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9334-6>
- Chiu, W. T., Chang, T. F. M., Sone, M., Tixier-Mita, A., & Toshiyoshi, H. (2020).

- Roles of TiO₂ in the highly robust Au nanoparticles-TiO₂ modified polyaniline electrode towards non-enzymatic sensing of glucose. *Talanta*, 212(January), 120780. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120780>
- Clarance, P., Luvankar, B., Sales, J., Khusro, A., Agastian, P., Tack, J. C., Al Khulaifi, M. M., AL-Shwaiman, H. A., Elgorban, A. M., Syed, A., & Kim, H. J. (2020). Green synthesis and characterization of gold nanoparticles using endophytic fungi *Fusarium solani* and its in-vitro anticancer and biomedical applications. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 27(2), 706–712. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.12.026>
- Cotchim, S., Promsuwan, K., Dueramae, M., Duerama, S., Dueraning, A., Thavarungkul, P., Kanatharana, P., & Limbut, W. (2020). Development and Application of an Electrochemical Sensor for Hydroquinone in Pharmaceutical Products. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(15), 155528. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd0cd>
- Dadang, D., Budiana, W., & Ridwan, I. M. (2011). *Penetapan Kadar Total Fenol dan Aktivitas Antioksidan dari Jus Buah Lima Spesies Jeruk* (. 02(01), 36–42.
- Das, M. R., Sarma, R. K., Borah, S. C., Kumari, R., Saikia, R., Deshmukh, A. B., Shelke, M. V., Sengupta, P., Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2013). The synthesis of citrate-modified silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide nanosheets and their antibacterial activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.12.033>
- Dehghan, G., Ezzati, J., Dolatabadi, N., Jouyban, A., Zeynali, K. A., Ahmadi, S. M., & Kashanian, S. (2011). *of Quercetin – Terbium (III) Complex with Calf Thymus DNA*. 30(3), 195–201. <https://doi.org/10.1089/dna.2010.1063>
- Desmedt, B., Courselle, P., De Beer, J. O., Rogiers, V., Grosber, M., Deconinck, E., & De Paepe, K. (2016). Overview of skin whitening agents with an insight into the illegal cosmetic market in Europe. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 30(6), 943–950. <https://doi.org/10.1111/jdv.13595>

- Eda, G., & Chhowalla, M. (2010). Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Advanced Materials*, 22(22), 2392–2415. <https://doi.org/10.1002/adma.200903689>
- El-Beltagi, H. S., Eshak, N. S., Mohamed, H. I., Bendary, E. S. A., Danial, A. W., & Eg, A. W. D. (2022). Physical Characteristics, Mineral Content, and Antioxidant and Antibacterial Activities of Punica granatum or Citrus sinensis Peel Extracts and Their Applications to Improve Cake Quality. *Plants* 2022, Vol. 11, Page 1740, 11(13), 1740. <https://www.mdpi.com/2223-7747/11/13/1740>
- Elfiyani, R., & Amalia, A. (2029). Peningkatan Stabilitas Fisik dan Laju Difusi Alisin dalam Fitosom Ekstrak Bawang Putih Sebagai Antidiabetes. *Laporan Penelitian Pengembangan IPTEK*. Program Studi Farmasi. Universitas Muhammadiyah Prof. Dr. Hamka. Jakarta.
- Enguita, F. J., & Leitão, A. L. (2013). Hydroquinone: Environmental pollution, toxicity, and microbial answers. *BioMed Research International*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/542168>
- Erogul, S., Bas, S. Z., Ozmen, M., & Yildiz, S. (2015). A new electrochemical sensor based on Fe₃O₄ functionalized graphene oxide-gold nanoparticle composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. *Electrochimica Acta*, 186, 302–313. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.174>
- Fahmi, M. I., Sulistyarti, H., Mulyasuryani, A., & Wiryawan, A. (2019). *Optimization of Flow Injection (FI) – Spectrophotometry for Hydroquinone Analysis*. 8(January), 53–61. <https://doi.org/10.21776/ub.jpacr.2019.008.01.445>
- Faostat, F. (2018). *Statistical databases*. Food and Agriculture Organization of the United Nations
- Farrel, K.T. (1990). *Spices, Condiments and Seasonings*. Van Nostrand Reinhold. New York.
- Fatimah, E. N., & Hidajati, N. (2012). Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel Emas Sebagai Material Pendukung Aktivitas Tabir Surya Turunan Sinamat.

Prosiding Seminar Nasional Kimia Unesa, 151–160.

- Fatimah, I. (2017). Synthesis of metal and metal oxide nanoparticles using plant extract: a review. *EKSAKTA: Journal of Sciences and Data Analysis*, 66-85.
- Gao, W., & Legido-Quigley, C. (2011). Fast and sensitive high performance liquid chromatography analysis of cosmetic creams for hydroquinone, phenol and six preservatives. *Journal of Chromatography A*, 1218(28), 4307–4311. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.04.064>
- Gavahian, M., Chu, Y. H., & Mousavi Khaneghah, A. (2019). Recent advances in orange oil extraction: an opportunity for the valorisation of orange peel waste a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 54(4), 925–932. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13987>
- Gbetoh, M. H., & Amyot, M. (2016). Mercury, hydroquinone and clobetasol propionate in skin lightening products in West Africa and Canada. *Environmental Research*, 150, 403–410. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.06.030>
- Geraci, A., Di Stefano, V., Di Martino, E., Schillaci, D., & Schicchi, R. (2017). Essential oil components of orange peels and antimicrobial activity. *Natural Product Research*, 31(6), 653–659. <https://doi.org/10.1080/14786419.2016.1219860>
- Gillbro, J. M., & Olsson, M. J. (2011). The melanogenesis and mechanisms of skin-lightening agents - Existing and new approaches. *International Journal of Cosmetic Science*, 33(3), 210–221. <https://doi.org/10.1111/j.1468-2494.2010.00616.x>
- Guo, Q., Huang, J., Chen, P., Liu, Y., Hou, H., & You, T. (2012). Simultaneous determination of catechol and hydroquinone using electrospun carbon nanofibers modified electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 163(1), 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.032>
- Harisha, K. V., Kumara Swamy, B. E., & Ebenso, E. E. (2018). Poly (glycine) modified carbon paste electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone: A voltammetric study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823(November 2017), 730–736.

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.07.021>

- Harsini, M., Untari, U., Fitriany, E., Farida, A. N., Fahmi, M. Z., Sakti, S. C. W., & Pari, G. (2019). Voltammetric analysis of hydroquinone in skin whitening cosmetic using ferrocene modified carbon paste electrode. *Rasayan Journal of Chemistry*, 12(4), 2296–2305. <https://doi.org/10.31788/RJC.2019.1245479>
- Hasan, K. U., Asif, M. H., Hassan, M. U., Sandberg, M. O., Nur, O., Willander, M., Fagerholm, S., & Strålfors, P. (2015). A Miniature Graphene-based Biosensor for Intracellular Glucose Measurements. *Electrochimica Acta*, 174, 574–580. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.035>
- Herizchi, R., Abbasi, E., Milani, M., & Akbarzadeh, A. (2016). Current methods for synthesis of gold nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, 44(2), 596–602. <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.971807>
- Hosny, M., Fawzy, M., Abdelfatah, A. M., Fawzy, E. E., & Eltaweil, A. S. (2021). Comparative study on the potentialities of two halophytic species in the green synthesis of gold nanoparticles and their anticancer, antioxidant and catalytic efficiencies. *Advanced Powder Technology*, 32(9), 3220–3233. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.07.008>
- Hoten, H. Van, Program, P., Teknik, S., Fakultas, M., Universitas, T., Jl, B., & Bengkulu, W. R. S. (2020). *DARI CANGKANG TELUR AYAM BROILER The research is about a nalysis of Nano Sized Bioceramic Characterization Using Particle Size Analyzer (PSA). In the previous research , optimization of the parameters of making nano powders on Ball Mill machines using t. 13(April), 3–7.*
- Hu, L., Cheng, Q., Chen, D., Ma, M., & Wu, K. (2015). Liquid-phase exfoliated graphene as highly-sensitive sensor for simultaneous determination of endocrine disruptors: Diethylstilbestrol and estradiol. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.067>
- Ida, Y.H.R.P. (2009). Penentuan Kadar Amonia Pada Beberapa Air Sungai di Kota Medan Dengan Menggunakan Metode Spektrofotometri (visible). *Skripsi*. Universitas Sumatra Utara. Medan.

- Iego, S. A. N. D. (2012). *NANO COMPOSIX ' S G UIDE TO D YNAMIC LIGHT S CATTERING MEASUREMENT AND ANALYSIS*. 1–7.
- It, A. N. (2005). Roadmap Report on Nanoparticles. *Methodology*, November, 1–57.
- Kamal, G. M., Ashraf, M. Y., Hussain, A. I., Shahzadi, A., & Chughtai, M. I. (2013). Antioxidant potential of peel essential oils of three Pakistani citrus species: *Citrus reticulata*, *Citrus sinensis* and *Citrus paradisi*. *Pakistan Journal of Botany*, 45(4), 1449–1454.
- Kasim, S., Taba, P., Ruslan, & Anto, R. (2020). Sintesis Nanopartikel Perak Menggunakan Ekstrak Daun Eceng Gondok (*Eichornia crassipes*) Sebagai Bioreduktor. *KOVALEN: Jurnal Riset Kimia*, 6(2), 126–133. <https://doi.org/10.22487/kovalen.2020.v6.i2.15137>
- Kekerasan, M. D. A. N. (2014). *ANALISIS KEGAGALAN MATERIAL PIPA FERRULE NICKEL ALLOY N06025 PADA WASTE HEAT BOILER AKIBAT SUHU TINGGI BERDASARKAN PENGUJIAN* : 2(1), 33–39.
- Kementerian Kesehatan RI. (2014). *Farmakope Indonesia* . Edisi V. Jakarta
- Korani, M., Rezayat, S. M., Gilani, K., Arbabi Bidgoli, S., & Adeli, S. (2011). Acute and subchronic dermal toxicity of nanosilver in guinea pig. *International Journal of Nanomedicine*, 6, 855–862. <https://doi.org/10.2147/ijn.s17065>
- Kumar, I., Mondal, M., Meyappan, V., & Sakthivel, N. (2019). Green one-pot synthesis of gold nanoparticles using *Sansevieria roxburghiana* leaf extract for the catalytic degradation of toxic organic pollutants. *Materials Research Bulletin*, 117(April), 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.04.029>
- Kumar, M., Kumara Swamy, B. E., Hu, B., Wang, M., Yasin, G., Liang, B., Madhuchandra, H. D., & Zhao, W. (2021). Electrochemical activation of copper oxide decorated graphene oxide modified carbon paste electrode surface for the simultaneous determination of hazardous Di-hydroxybenzene isomers. *Microchemical Journal*, 168(May), 106503. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106503>

- Kumar, R., & Philip, A. (2007). Modified Transdermal Technologies: Breaking the Barriers of Drug Permeation via the Skin. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 6(1), 633–644. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v6i1.14641>
- Lee, C. S., Yu, S. H., & Kim, T. H. (2018). One-step electrochemical fabrication of reduced graphene oxide/gold nanoparticles nanocomposite-modified electrode for simultaneous detection of dopamine, ascorbic acid, and uric acid. *Nanomaterials*, 8(1). <https://doi.org/10.3390/nano8010017>
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- Li, J., Yuan, R., Chai, Y., & Che, X. (2010). Fabrication of a novel glucose biosensor based on Pt nanoparticles- decorated iron oxide-multiwall carbon nanotubes magnetic composite. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 66(1–2), 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2010.03.005>
- Lin, Y. H., Yang, Y. H., & Wu, S. M. (2007). Experimental design and capillary electrophoresis for simultaneous analysis of arbutin, kojic acid and hydroquinone in cosmetics. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 44(1), 279–282. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2007.02.004>
- Liu, W., Wu, H., Li, B., Dong, C., Choi, M. M. F., & Shuang, S. (2013). Immobilization of platinum nanoparticles and glucose oxidase on eggshell membrane for glucose detection. *Analytical Methods*, 5(19), 5154–5160. <https://doi.org/10.1039/c3ay40327k>
- Liu, X., Tang, L., Niessner, R., Ying, Y., & Haisch, C. (2015). Nitrite-triggered surface plasmon-assisted catalytic conversion of p -aminothiophenol to p, p '-dimercaptoazobenzene on gold nanoparticle: Surface-enhanced raman scattering investigation and potential for nitrite detection. *Analytical Chemistry*, 87(1), 499–506. <https://doi.org/10.1021/ac5039576>
- Lu, J. Y., Yu, Y. S., Chen, T. B., Chang, C. F., Tamulevičius, S., Erts, D., Wu, K. C. W., & Gu, Y. (2021). Fabrication of an extremely cheap poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified pencil lead electrode for effective

- hydroquinone sensing. *Polymers*, 13(3), 1–14.
<https://doi.org/10.3390/polym13030343>
- Lu, Y., Yang, X. Y., & Su, B. L. (2013). Self-assembly to monolayer graphene film with high electrical conductivity. *Journal of Energy Chemistry*, 22(1), 52–57. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60006-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60006-6)
- Lv, X., Zhao, S., Ning, Z., Zeng, H., Shu, Y., Tao, O., Xiao, C., Lu, C., & Liu, Y. (2015). Citrus fruits as a treasure trove of active natural metabolites that potentially provide benefits for human health. *Chemistry Central Journal*, 9(1), 1–14. <https://doi.org/10.1186/s13065-015-0145-9>
- Malešev, D., & Kuntić, V. (2007). Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(10), 921–939. <https://doi.org/10.2298/JSC0710921M>
- Marinkas, A., Hempelmann, R., Heinzl, A., Peinecke, V., Radev, I., & Natter, H. (2015). Enhanced stability of multilayer graphene-supported catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 295, 79–91. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.126>
- Marwati, S., Siwanta, D., Trisunaryanti, W., & Louise, I. S. Y. (2020). Poly Eugenol-modified graphite electrode for determination of hydroquinone in cosmetic. *Journal of Physics: Conference Series*, 1485(1), 0–7. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1485/1/012034>
- Masakke, Y., Sulfikar, & Rasyid, M. (2015). Biosintesis Partikel-nano Perak Menggunakan Ekstrak Metanol Daun Manggis (*Garcinia mangostana L .*) Biosynthesis of Silver Nanoparticles using Methanol Extract of Mangosteen Leaves (*Garcinia mangostana L .*). *Jurnal Sainsmat*, IV(1), 28–41.
- Mashhadizadeh, M. H., Kalantarian, S. M., & Azhdeh, A. (2021). A Novel Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of Hydroquinone, Catechol, and Resorcinol Using a Carbon Paste Electrode Modified by Zn-MOF, Nitrogen-doped Graphite, and AuNPs. *Electroanalysis*, 33(1), 160–169. <https://doi.org/10.1002/elan.202060326>
- Matsumoto, M., Todo, H., Akiyama, T., Hirata-Koizumi, M., Sugibayashi, K.,

- Ikarashi, Y., Ono, A., Hirose, A., & Yokoyama, K. (2016). Risk assessment of skin lightening cosmetics containing hydroquinone. In *Regulatory Toxicology and Pharmacology* (Vol. 81). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2016.08.005>
- Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In *Membrane Characterization*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>
- Mohanraj, V. J., & Chen, Y. (2006). *Nanoparticles – A Review*. 5(June), 561–573.
- Mulyasuryani, A., & Savitri, A. (2015). Penentuan Hidrokuinon dalam Sampel Krim Pemutih Wajah secara Voltametri Menggunakan Screen Printed Carbon Electrode (SPCE). *Jurnal Kimia VALENSI*, 97–102. <https://doi.org/10.15408/jkv.v0i0.3145>
- Murdock, R. C., Braydich-stolle, L., Schrand, A. M., Schlager, J. J., Hussain, S. M., & Al, M. E. T. (2008). *Characterization of Nanomaterial Dispersion in Solution Prior to In Vitro Exposure Using Dynamic Light Scattering Technique*. 101(2), 239–253. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfm240>
- Nazarpour, S., Hajian, R., & Sabzvari, M. H. (2020). A novel nanocomposite electrochemical sensor based on green synthesis of reduced graphene oxide/gold nanoparticles modified screen printed electrode for determination of tryptophan using response surface methodology approach. *Microchemical Journal*, 154(October 2019), 104634. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104634>
- Nengsih, N. Y., Putri, F. H., Perceka, R. M., & RAMADANA, R. M. (2013). Biofungisida Nanopartikel Perak dari *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus*. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1689–1699.
- Nikmatin, S., Purwanto, S., Maddu, A., Mandang, T., Teknik, D., Kampus, J., Darmaga, I. P. B., & S, B. G. W. (2010). *SEBAGAI FILLER BIONANOKOMPOSIT DENGAN DIFRAKSI SINAR-X*. 97–102.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., & Dubonos,

- S. V. (2004). Room-temperature electric field effect and carrier-type inversion in graphene films. *arXiv preprint cond-mat/0410631*.
- POM, B. (2018). Temuan Kosmetik Ilegal dan mengandung Bahan Dilarang/Bahan Berbahaya Serta Obat Tradisional Ilegal dan mengandung Bahan Kimia Obat. In *Badan Pengawas Obat dan Makanan* (p. 23).
- Pratama, M. R. F., Suratno, S., & Mulyani, E. (2018). Profile of Thin-Layer Chromatography and UV-Vis Spectrophotometry of Akar Kuning Stem Extract (*Arcangelisia flava*). *Borneo Journal of Pharmacy*, 1(2), 72–76. <https://doi.org/10.33084/bjop.v1i2.367>
- Purwaningsih, I., & Supriyanto. (2017). Jurnal Laboratorium. *Jurnal Laboratorium Khatulistiwa*, 1(1), 89–83.
- Rad, A. G., Abbasi, H., & Afzali, M. H. (2011). Gold nanoparticles: Synthesising, characterizing and reviewing novel application in recent years. *Physics Procedia*, 22, 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.032>
- Rahmayuni, E., Harmita, H., & Suryadi, H. (2018). Development and validation method for simultaneous analysis of retinoic acid, hydroquinone and corticosteroid in cream formula by high-performance liquid chromatography. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 8(9), 87–92. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2018.8913>
- Rajabiah, N. (2017). Surface Plasmon Resonance (SPR) Phenomenon of the Oxidizing and Reducing Polypyrrole. *Turbo : Jurnal Program Studi Teknik Mesin*, 5(2). <https://doi.org/10.24127/trb.v5i2.247>
- Riyanto. (2013). *Elektrokimia Dan Aplikasi*, 1(1), 1–12. Graha Ilmu. Yogyakarta.
- Robinson, J. T., Zalalutdinov, M., Baldwin, J. W., Snow, E. S., Wei, Z., Sheehan, P., & Houston, B. H. (2008). Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices. *Nano Letters*, 8(10), 3441–3445. <https://doi.org/10.1021/nl8023092>
- Rodriguez-sanchez, A. M., & Schaufeli, W. B. (2008). *COMMUNICATION TECHNOLOGY USERS “.”* 29–39.
- Safdar, M. N., Kausar, T., Jabbar, S., Mumtaz, A., Ahad, K., & Saddozai, A. A. (2017). Extraction and quantification of polyphenols from kinnow (*Citrus*

- reticulate L.) peel using ultrasound and maceration techniques. *Journal of Food and Drug Analysis*, 25(3), 488–500.
<https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.07.010>
- Samadi, L., Larijani, K., Naghdi Badi, H., & Mehrafarin, A. (2018). Qualitative and quantitative variations of the essential oils of *Dracocephalum kotschy* Boiss. as affected by different drying methods. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(11), 1–12. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13816>
- Sankari, G., E, Kriahnamoorthy, S. Jayakumaran, S. Gunaeakaran, V.V. Priya, S. Subramanlam, S. Subramanlam, & S.K. Mohan. (2010). Analysis of serum immunoglobulins using fourier transform infrared spectral measurements. *Biol. Med.* 2(3):42-48.
- Sastrohamidjojo, H. (1991). *Spektroskopi*. Edisi Kedua. Cetakan Pertama. Liberty. Yogyakarta
- Sende, I. F., Pramudita, A. W., Salafuddin, M. G., & Yuniato, E. P. (2021). Peredaran Kosmetik Pemutih Ilegal di Indonesia dan Upaya Penanggulangannya. *Eruditio : Indonesia Journal of Food and Drug Safety*, 1(1), 48–62. <https://doi.org/10.54384/eruditio.v1i1.30>
- Shrivastava, R., Kushwaha, P., Bhutia, Y. C., & Flora, S. J. S. (2016). Oxidative stress following exposure to silver and gold nanoparticles in mice. *Toxicology and Industrial Health*, 32(8), 1391–1404.
<https://doi.org/10.1177/0748233714562623>
- Singh, B., Singh, J. P., Kaur, A., & Singh, N. (2020). Phenolic composition, antioxidant potential and health benefits of citrus peel. *Food Research International*, 132(January), 109114.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109114>
- Sinko, P., J. (2011). *Martin Farmasi Fisika dan Ilmu Farmasetika edisi 5*. diterjemahkan oleh Tim Alih Bahasa Sekolah Farmasi ITB. EGC. Jakarta.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). Fundamentals of Analytical Chemistry, Ninth Editio. In *Cengage Learning*.
- Smeriglio, A., Cornara, L., Denaro, M., Barreca, D., Burlando, B., Xiao, J., & Trombetta, D. (2019). Antioxidant and cytoprotective activities of an ancient

- Mediterranean citrus (*Citrus lumia* Risso) albedo extract: Microscopic observations and polyphenol characterization. *Food Chemistry*, 279, 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.138>
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., & Ruoff, R. S. (2008). Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, 8(10), 3498-3502.
- Suhartati, T. (2013). *Dasar-dasar Spektrofotometri Uv-Vis dan spektrometri Massa Untuk Penentuan Struktur Senyawa Organik*, Anugrah Utama Raharja. Bandar Lampung.
- Sujatno, A., Salam, R., Bandriyana, B., & Dimiyati, A. (2017). Studi Scanning Electron Microscopy (Sem) Untuk Karakterisasi Proses Oksidasi Paduan Zirkonium. *Jurnal Forum Nuklir*, 9(1), 44. <https://doi.org/10.17146/jfn.2015.9.1.3563>
- Sujitha, M. V., & Kannan, S. (2013). Green synthesis of gold nanoparticles using Citrus fruits (*Citrus limon*, *Citrus reticulata* and *Citrus sinensis*) aqueous extract and its characterization. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 102, 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.042>
- Sun, W., Wang, Y., Lu, Y., Hu, A., Shi, F., & Sun, Z. (2013). High sensitive simultaneously electrochemical detection of hydroquinone and catechol with a poly(crystal violet) functionalized graphene modified carbon ionic liquid electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 188, 564–570. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.032>
- Syafindra, D., Esmar, B., & Iwan, S. (2017). *Rancang Bangun Sistem Potensiostat Menggunakan Arduino Uno*. Prosiding SNIPS.
- Syakir, N., Nurlina, R., Anam, S., Aprilia, A., & Hidayat, S. F. (2015). Kajian Pembuatan Oksida Grafit untuk Produksi Oksida Grafena dalam Jumlah Besar (Halaman 26 s.d. 29). *Jurnal Fisika Indonesia*, 19(56), 26–29. <https://doi.org/10.22146/jfi.24354>
- Taba, P., Parmitha, N. Y., & Kasim, S. (2019). Sintesis Nanopartikel Perak Menggunakan Ekstrak Daun Salam (*Syzygium polyanthum*) Sebagai Bioreduktor Dan Uji Aktivitasnya Sebagai Antioksidan. *Indo. J. Chem. Res.*,

7(1), 51–60. <https://doi.org/10.30598/ijcr.2019.7-ptb>

- Tabrizi, A. M., & Varkani, J. N. (2014). Green synthesis of reduced graphene oxide decorated with gold nanoparticles and its glucose sensing application. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 202, 475–482. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.099>
- Taurina, W., Sari, R., Hafinur, U. C., Wahdaningsih, S., & Isnindar. (2017). Optimasi kecepatan dan lama pengadukan terhadap ukuran nanopartikel kitosanekstrak etanol 70% kulit jeruk siam (*Citrus nobilis* L. var *Microcarpa*). *Traditional Medicine Journal*. 22(1):16-20
- Teh, S., Camellia, H., & Kuntze, L. (2017). 1, 2 1. 4.
- Thakkar, K. N., Mhatre, S. S., & Parikh, R. Y. (2010). Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 6(2), 257–262. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.07.002>
- Tiwari, I., Singh, M., Pandey, C. M., & Sumana, G. (2015). Electrochemical genosensor based on graphene oxide modified iron oxide-chitosan hybrid nanocomposite for pathogen detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 206, 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.056>
- Tiwari, P. M., Vig, K., Dennis, V. A., & Singh, S. R. (2011). Functionalized gold nanoparticles and their biomedical applications. *Nanomaterials*, 1(1), 31–63. <https://doi.org/10.3390/nano1010031>
- Torre, I., Martin-Dominguez, V., Acedos, M. G., Esteban, J., Santos, V. E., & Ladero, M. (2019). Utilisation/upgrading of orange peel waste from a biological biorefinery perspective. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103(15), 5975–5991. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09929-2>
- Tranggono, R. I., & Latifah, F. (2014). *Buku Pegangan Dasar Kosmetologi*. Gramedia. Jakarta
- Wang, J., Yin, H., Meng, X., Zhu, J., & Ai, S. (2011). Preparation of the mixture of graphene nanosheets and carbon nanospheres with high adsorptivity by electrolyzing graphite rod and its application in hydroquinone detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 662(2), 317–321. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.08.019>

- Xie, H., Zhu, Y., Wu, Y., Wu, Z., & Liu, E. (2014). The effect of hydroquinone as an electrolyte additive on electrochemical performance of the polyaniline supercapacitor. *Materials Research Bulletin*, *50*, 303–306. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.032>
- Xin, Y., Liu, J. G., Zhou, Y., Liu, W., Gao, J., Xie, Y., Yin, Y., & Zou, Z. (2011). Preparation and characterization of Pt supported on graphene with enhanced electrocatalytic activity in fuel cell. *Journal of Power Sources*, *196*(3), 1012–1018. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.051>
- Xu, G., Li, B., & Luo, X. (2013). Carbon nanotube doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for the electrocatalytic oxidation and detection of hydroquinone. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *176*, 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.001>
- Yang, B., Qi, F., Tan, J., Yu, T., & Qu, C. (2019). *applied sciences Study of Green Synthesis of Ultrasmall Gold Nanoparticles Using Citrus Sinensis Peel*.
- Yudhapratama & Ersan. (2010). *Penentuan Keberadaan Zat Aditif pada Plastik Kemasan Melalui Perlakuan Pemanasan pada Spektrometer IR*. UPI. Bandung.
- Zhang, Q., Zhang, D., Xu, G., Xu, Y., Lu, Y., Li, S., & Liu, Q. (2017). Spectroscopic detection of thrombin with peptides self-assembled on gold nanoparticles hybridized graphene oxide. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *242*, 443–449. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.073>
- Zhao, L., Wang, Z. B., Liu, J., Zhang, J. J., Sui, X. L., Zhang, L. M., & Gu, D. M. (2015). Facile one-pot synthesis of Pt/graphene-TiO₂ hybrid catalyst with enhanced methanol electrooxidation performance. *Journal of Power Sources*, *279*, 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.023>
- Zheng, J., Zhang, J., Wang, Z., Zhong, L., Sun, Y., Liang, Z., Li, Y., Jiang, L., Chen, X., & Chi, L. (2018). Programmable Negative Differential Resistance Effects Based on Self-Assembled Au@PPy Core–Shell Nanoparticle Arrays. *Advanced Materials*, *30*(35), 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201802731>
- Zheng, Q., Ip, W. H., Lin, X., Yousefi, N., Yeung, K. K., Li, Z., & Kim, J. K.

- (2011). Transparent conductive films consisting of ultralarge graphene sheets produced by Langmuir-Blodgett assembly. *ACS Nano*, 5(7), 6039–6051. <https://doi.org/10.1021/nn2018683>
- Zheng, Q., Li, Z., Yang, J., & Kim, J. K. (2014). Graphene oxide-based transparent conductive films. *Progress in Materials Science*, 64, 200–247. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.004>
- Zhou, X., He, Z., Lian, Q., Li, Z., Jiang, H., & Lu, X. (2014). Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers based on graphene-graphene oxide nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 193, 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.085>
- Zou, Z., Xi, W., Hu, Y., Nie, C., & Zhou, Z. (2016). Antioxidant activity of Citrus fruits. *Food Chemistry*, 196(September), 885–896. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.072>

LAMPIRAN

Lampiran 1. Perhitungan Pembuatan Larutan Standar Hidrokuinon (HQ)

1. Larutan Standar HQ 0 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$1 \text{ M} \times V_1 = 0 \text{ M} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{0 \text{ M} \times 10 \text{ mL}}{1 \text{ M}} = 0 \text{ mL}$$

Keterangan:

M_1 : Konsentrasi larutan standar HQ 1 M

V_1 : Volume larutan standar HQ 1 M yang dibutuhkan

M_2 : Konsentrasi larutan standar HQ 0 M

V_2 : Volume larutan standar HQ 0 M

2. Larutan Standar HQ 0,02 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$1 \text{ M} \times V_1 = 0,02 \text{ M} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{0,02 \text{ M} \times 10 \text{ mL}}{1 \text{ M}} = 0,2 \text{ mL}$$

Keterangan:

M_1 : Konsentrasi larutan standar HQ 1 M

V_1 : Volume larutan standar HQ 1 M yang dibutuhkan

M_2 : Konsentrasi larutan standar HQ 0,02 M

V_2 : Volume larutan standar HQ 0,02 M

3. Larutan Standar HQ 0,04 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$1 \text{ M} \times V_1 = 0,04 \text{ M} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{0,04 \text{ M} \times 10 \text{ mL}}{1 \text{ M}} = 0,4 \text{ mL}$$

Keterangan:

M_1 : Konsentrasi larutan standar HQ 1 M

V_1 : Volume larutan standar HQ 1 M yang dibutuhkan

M_2 : Konsentrasi larutan standar HQ 0,04 M

V_2 : Volume larutan standar HQ 0,04 M

4. Larutan Standar HQ 0,06 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$1 \text{ M} \times V_1 = 0,06 \text{ M} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{0,06 \text{ M} \times 10 \text{ mL}}{1 \text{ M}} = 0,6 \text{ mL}$$

Keterangan:

M_1 : Konsentrasi larutan standar HQ 1 M

V_1 : Volume larutan standar HQ 1 M yang dibutuhkan

M_2 : Konsentrasi larutan standar HQ 0,06 M

V_2 : Volume larutan standar HQ 0,06 M

5. Larutan Standar HQ 0,08 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$1 \text{ M} \times V_1 = 0,08 \text{ M} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{0,08 \text{ M} \times 10 \text{ mL}}{1 \text{ M}} = 0,8 \text{ mL}$$

Keterangan:

M_1 : Konsentrasi larutan standar HQ 1 M

V_1 : Volume larutan standar HQ 1 M yang dibutuhkan

M_2 : Konsentrasi larutan standar HQ 0,08 M

V_2 : Volume larutan standar HQ 0,08 M

Lampiran 2. Perhitungan Konsentrasi Secara Adisi

1. Larutan Standar HQ 0 M

1 gram sampel krim kosmetik x dalam 25 mL PBS 0,1 M pH 7,0

1. Larutan Standar HQ 0,02 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,02 \text{ M} \times 5 \text{ mL} = M_2 \times 30 \text{ mL}$$

$$M_2 = \frac{0,02 \text{ M} \times 5 \text{ mL}}{30 \text{ mL}} = 0,0033 \text{ M}$$

2. Larutan Standar HQ 0,04 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,04 \text{ M} \times 5 \text{ mL} = M_2 \times 35 \text{ mL}$$

$$M_2 = \frac{0,04 \text{ M} \times 5 \text{ mL}}{35 \text{ mL}} = 0,0057 \text{ M}$$

3. Larutan Standar HQ 0,06 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,06 \text{ M} \times 5 \text{ mL} = M_2 \times 40 \text{ mL}$$

$$M_2 = \frac{0,06 \text{ M} \times 5 \text{ mL}}{40 \text{ mL}} = 0,0075 \text{ M}$$

4. Larutan Standar HQ 0,08 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,08 \text{ M} \times 5 \text{ mL} = M_2 \times 45 \text{ mL}$$

$$M_2 = \frac{0,08 \text{ M} \times 5 \text{ mL}}{45 \text{ mL}} = 0,0089 \text{ M}$$

Lampiran 3. Perhitungan Penentuan Konsentrasi HQ dalam Sampel Krim Kosmetik X

A. Perhitungan Konsentrasi HQ

$$y = ax + b$$

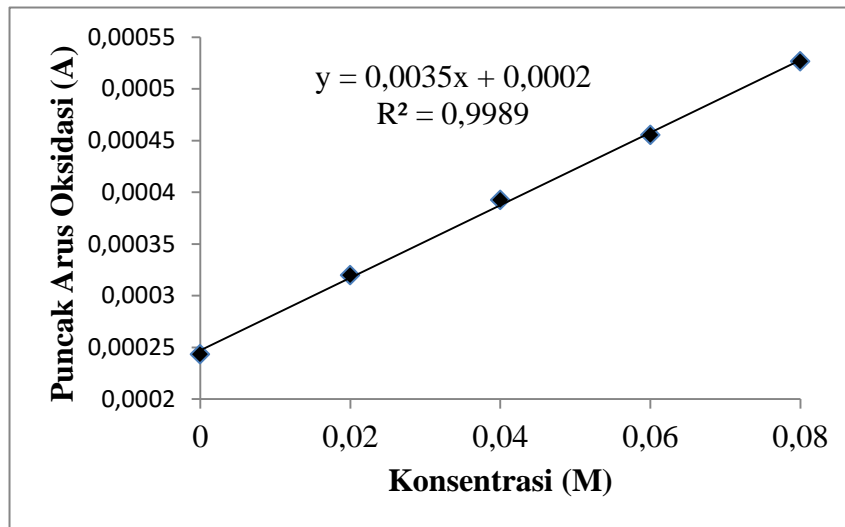
Keterangan:

y = Absorbansi Sampel

a = Slope

x = Konsentrasi sampel

b = Intersep



| Puncak Arus Oksidasi (A) | Konsentrasi HQ (M) | Konsentrasi HQ yang sesungguhnya (M) | Kadar HQ dalam sampel krim kosmetik X |
|--------------------------|--------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 0,00024 | 0 | 0,011 | 3% |

Konsentrasi HQ yang sesungguhnya

$$y = 0,0035x + 0,0002$$

$$0,00024 = 0,0035x + 0,0002$$

$$x = \frac{0,00024 - 0,0002}{0,0035} = 0,011 \text{ M} = 0,011 \text{ mol/L}$$

Massa HQ dalam sampel

$$g = \text{mol} \times \text{Mr HQ} = 0,11 \text{ mol} \times 110,11 \frac{g}{\text{mol}} = 1,2112 \text{ g}$$

Kadar HQ dalam sampel krim kosmetik X

$$C_s = \frac{\text{Konsentrasi} \times \text{Volume} \times F_p}{\text{bobot sampel}} \times 100\%$$

$$C_s = \frac{0,011 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,025 \text{ L} \times 1}{1 \text{ g}} \times 100\%$$

$$C_s = \frac{1,2112 \text{ g} \times 0,025 \times 1}{1 \text{ g}} \times 100\% = 3\%$$

Lampiran 3. Perhitungan Penentuan Nilai LOD & LOQ

| x | y | Yi | y-Yi | (y-yi) ² |
|--------------------------|---------|--------------|-------------|---------------------|
| 0 | 0 | -1,42483E-05 | 1,42483E-05 | 2,03014E-10 |
| 0,0033 | 0,00008 | 9,11492E-05 | -1,1149E-05 | 1,24305E-10 |
| 0,0057 | 0,00015 | 0,000167802 | -1,7802E-05 | 3,1691E-10 |
| 0,0075 | 0,00022 | 0,000225292 | -5,2915E-06 | 2,80002E-11 |
| 0,0089 | 0,00029 | 0,000270006 | 1,99944E-05 | 3,99775E-10 |
| Slope = 0,031938644 | | | jumlah | 1,072E-09 |
| Intercept = -1,42483E-05 | | | dibagi 3 | 3,57335E-10 |
| | | | akar | 1,89033E-05 |
| | | | Sy/x | 1,89033E-05 |
| | | | LOD | 0,001776 |
| | | | LOQ | 0,005919 |