

## ***Protoporphyrin IX Extraction from Quail Eggshell (*Cortunix cortunix*) and Its Complexity with Zn(II)***

### **Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (*Cortunix cortunix*) dan Kompleksasinya dengan Zn(II)**

**A. Rindang Anggit Laksono<sup>a,\*</sup>, Yohanes Martono<sup>a</sup>, Cucun Alep Riyanto<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Kristen Satya Wacana,*

\* email : [652014002@student.uksw.edu](mailto:652014002@student.uksw.edu)

#### **Abstract**

*The aim of this research is to find the optimal condition for Zn(II) complexation with protoporphyrin IX which is a natural coloring pigment on quail eggshell. The concentration of protoporphyrin IX extract is 0.01% (w / w) of the dried extract. The results of the complex are analyzed using Response Surface Methodology (RSM). The design used was central composite design with 3 factor variables  $X_1 = \text{pH}$  (2; 4; 6),  $X_2 = \text{ratios}$  (1: 3, 1: 4, 1: 5) and  $X_3 = \text{time}$  (30', 60', 90'). The modeling used is linear and shows that the pH, ratio, and time factor have an influence on the complexation. This model gives the absorbance equation  $Y = 2.12506 - 0.049856X_1 - 0.020316X_2 - 0.00409857X_3$  and gives treatment in the most optimum complexation of pH 2; ratio of 1: 3; and time for 30 minutes with the absorbance of 1,293 and the desirability value of 0.825.*

**Keyword :** *Optimization, protoporphyrin IX, quail eggshell*

#### **Abstrak**

Tujuan dari penelitian ini untuk mencari kondisi optimal dalam kompleksasi Zn(II) dengan protoporfirin IX yang merupakan pigmen pewarna alami pada kerabang telur puyuh. Konsentrasi ekstrak protoporfirin IX sebesar 0,01% (<sup>b</sup>/<sub>b</sub>) dari ekstrak kering. Hasil dari kompleksasi tersebut dianalisa menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM). Desain yang digunakan adalah *central composite design* dengan 3 peubah faktor yaitu  $X_1 = \text{pH}(2;4;6)$ ,  $X_2 = \text{rasio}(1:3,1:4,1:5)$  dan  $X_3 = \text{waktu}(30',60',90')$ . Permodelan yang digunakan adalah *linear* dan menunjukkan bahwa faktor pH, rasio, dan waktu memiliki pengaruh dalam kompleksasi. Permodelan ini memberikan persamaan absorbansi  $Y = 2.12506 - 0.049856X_1 - 0.020316X_2 - 0.00409857X_3$  dan memberikan perlakuan dalam kompleksasi paling optimum yaitu pH 2; rasio 1:3; dan waktu selama 30 menit dengan hasil absorbansi 1.293 dan nilai *desirability* sebesar 0.825

**Kata kunci :** *Optimasi, protoporfirin IX, kerabang telur puyuh*

#### **Pendahuluan**

Pewarna memiliki peranan yang penting dalam berbagai industri seperti industri makanan, kosmetik, dan tekstil.

Pewarna tersebut berfungsi untuk mempercantik penampilan dari produk yang dihasilkan. Pewarna yang digunakan pada industri dapat

*Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (*Cortunix cortunix*) dan Kompleksasinya dengan Zn(II)*

dikelompokan menjadi 2 jenis yaitu pewarna alami dan pewarna sintetis. Pewarna alami dapat diperoleh berupa pigmen dari tanaman ataupun hewan. Pewarna alami memiliki beberapa sifat yang menguntungkan yaitu tidak memberikan efek alergi, tidak beracun bagi tubuh manusia, tidak bersifat karsinogenik dan tidak berbahaya bagi lingkungan (Moiz *et al.*, 2010).

Dalam industri tekstil biasanya menggunakan pewarna sintetis karena pewarna sintetis mudah didapat, praktis dalam penggunaan dengan warna yang tidak terbatas (Failisnur dan Sofyan, 2014). Walaupun pewarna sintetis biasa digunakan pada industri tekstil, permintaan pasar akan pewarna alami juga mengalami peningkatan. Permintaan global untuk pewarna alami di seluruh dunia adalah sekitar 10.000 ton, yang setara dengan 1% dari konsumsi pewarna sintetis di dunia (Sivakumar, Vijaeeswarri and Anna, 2011). Hal ini dikarenakan pewarna alami memiliki sifat tidak beracun dan *ecofriendly* dan penggunaannya pada industri tekstil memiliki peranan yang penting dalam meningkatkan kesadaran lingkungan untuk menghindari pewarna sintetis yang berbahaya (Mongkhorrattanasit *et al.*, 2009).

Salah satu sumber pewarna yang dapat dimanfaatkan adalah dari kerabang telur. Pigmen yang terdapat pada kerabang telur adalah porfirin. Porfirin adalah senyawa makromolekul dengan struktur heterosiklik yang dibentuk 4 buah *pyrrole* dan disambung dengan jembatan *methylene*; senyawa ini dapat bergabung dengan ion logam untuk menghasilkan logam porfirin (Wang *et al.*, 2016). Porfirin dapat ditemukan pada telur yang berwarna coklat. Telur dengan warna tersebut mengandung turunan dari porfirin yaitu protoporfirin IX dengan jumlah yang banyak (Zhao *et al.*, 2006). Protoporfirin IX dapat ditemukan juga pada kerabang telur puyuh karena memiliki bercak coklat yang banyak sekali daripada telur yang lain. Kerabang telur puyuh dapat ditemukan pada rumah makan, industri rumahan sate telur, maupun pedagang telur puyuh yang ada dipasar tradisional karena menjadi sampah yang tidak dimanfaatkan ulang, hanya dibuang begitu saja. Mayoritas pewarna alami membutuhkan mordan, yaitu sebuah logam dalam bentuk garamnya yang menciptakan suatu ikatan koordinasi. Penambahan mordan berguna sebagai pengikat antara serat dan pewarna atau molekul pigmen pewarna alami (Samanta and Konar, 2011).

*Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix) dan Kompleksasinya dengan Zn(II)*

Penelitian ini menggunakan ion Zn(II) sebagai logam dalam kompleksasi, walaupun dalam bentuk logamnya Zn memiliki konfigurasi elektron  $[Ar] 4s^2 3d^{10}$  dan sering dianggap sebagai bukan logam transisi namun masih dapat membentuk suatu senyawa kompleks, seperti pada penelitian (Divittorio *et al.*, 2008) yang mensintesa *zinc(II)-(2,2'-dipicolylamine)* dan penelitian (Rehman *et al.*, 2011) yang mensintesis senyawa kompleks antara *hydrazine* yang dimodifikasi dengan logam Ni(II), Cu(II), dan Zn(II). Tujuan dari penelitian ini untuk mendapatkan rendemen ekstrak Protoporfirin IX, mendapatkan puncak serapan pada kompleksasi Zn(II)-Protoporfirin IX dan mendapatkan perlakuan yang memberikan hasil yang optimal dalam reaksi kompleksasi Zn(II)-Protoporfirin IX.

#### **Metode Penelitian**

##### **Waktu dan Tempat Penelitian**

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Oktober – Desember 2017 di Laboratorium Kimia, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Kristen Satya Wacana.

##### **Bahan dan Piranti**

Sampel limbah kerabang telur puyuh diperoleh dari pedagang di Pasar

Salatiga. Bahan yang digunakan meliputi HCl, Metanol,  $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ , dan larutan ammonium asetat. Semua bahan yang digunakan berderajat PA (*Pro-Analysis*) diperoleh dari E-Merck Germany.

Piranti yang digunakan dalam penelitian ini adalah spektrofotometer UV/Vis (Optizen 2120), neraca dengan ketelitian 0,01 g (Ohaus TAJ601), neraca analitis dengan ketelitian 0,1 mg (Ohaus PA214), pH meter (Hanna HI 9812), *rotatory evaporator* (Buchi R-114), serta seperangkat piranti gelas.

##### **Preparasi Sampel (Kombado, Kristijanto and Hastuti, 2014)**

Kerabang telur puyuh dicuci dan dikeringkan di dalam *drying cabinet* selama 24 jam. Setelah kering sampel dihaluskan dan kemudian diayak dengan ayakan ukuran 20 mesh.

##### **Ekstraksi Protoporfirin IX (Wang *et al.*, 2007 yang dimodifikasi)**

Serbuk kerabang telur seberat 50,00 g dicampur dengan metanol 96% yang mengandung  $HCl_{(p)}$  dengan perbandingan metanol dan HCl sebesar 2:1 (v/v). Maserasi dilakukan secara bertingkat dengan waktu perendaman selama satu jam pada suhu ruang dengan menggunakan *shaker*. Maserasi dilakukan hingga semua Protoporfirin IX telah terekstrak. Perbandingan yang

*Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix) dan Kompleksasinya dengan Zn(II)*

digunakan antara sampel dan pelarut dari setiap maserasi adalah 1:10 ( $w/v$ ).

### **Kompleksasi Zn(II)(Prantisa, Martono and Riyanto, 2017 yang dimodifikasi)**

Kompleks Zn-Protoporfirin IX dibuat dengan cara mereaksikan ion Zn(II) dan ekstrak Protoporfirin IX dengan perbandingan mol 1:3; 1:4; dan 1:5. pH dari ekstrak Protoporfirin IX diatur menjadi 2; 4; dan 6 dengan menambahkan larutan HCl atau ammonium asetat. Reaksi dilakukan didalam labu dan direfluks dengan variasi waktu 30 menit; 60 menit; dan 90 menit. Sebagai kontrol adalah larutan Zn(II) dan ekstrak Protoporfirin IX kerabang telur puyuh. Analisa pembentukan kompleks Zn-Protoporfirin IX berdasarkan pemindaian dengan alat spektrofotometri UV/Vis pada kisaran panjang gelombang 300-700 nm.

### **Analisa Data (Heleno et al., 2016)**

Optimasi reaksi kompleksasi dilakukan dengan metode *Response Surface Methodology* (RSM). Desain optimasi menggunakan model  $3^3$  *central composite design* dengan tiga variabel dan tiga level faktor. Sebagai variabel yaitu pH ( $X_1$ ), rasio larutan Zn(II) dengan ekstrak porfirin kerabang

telur puyuh ( $X_2$ ), dan suhu reaksi ( $X_3$ ). Faktor  $X_1$  meliputi pH 2; 4; dan 6. Faktor  $X_2$  meliputi rasio larutan logam Zn(II) dan ekstrak porfirin kerabang telur puyuh 1:3; 1:4; dan 1:5 (mol/mol). Faktor  $X_3$  meliputi waktu reaksi 30; 60; dan 90 menit.

### **Hasil Dan Pembahasan**

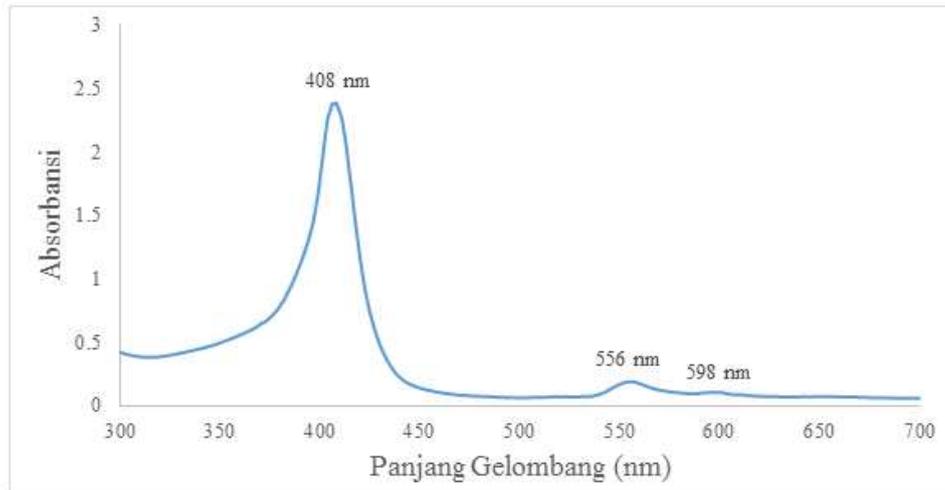
#### **Spektra Protoporfirin IX dan Kompleks Zn-Protoporfirin IX**

Kerabang telur puyuh yang dicuci, diekstrak menggunakan pelarut metanol dan HCl. HCl berfungsi sebagai penghancur kerabang telur yang komponen utamanya adalah kalsium sehingga Protoporfirin IX dapat terekstrak baik di dalam pelarut. Selain itu, HCl menjadi komponen yang penting dalam proses demetalisasi sehingga protoporfirin IX dapat memutuskan ikatannya dengan ion logam yang ada sehingga dapat terekstrak dalam bentuk Protoporfirin IX saja (Gorchein, Lim and Cassey, 2009).

Protoporfirin IX yang didapat dari hasil ekstraksi memiliki konsentrasi sebesar 0,01% ( $b/b$ ) dari ekstrak kering. Protoporfirin IX yang didapat dianalisa menggunakan spektrofotometer UV/Vis pada kisaran panjang gelombang 300-700 nm. Hasil spektra dari Protoporfirin

*Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix) dan Kompleksasinya dengan Zn(II)*

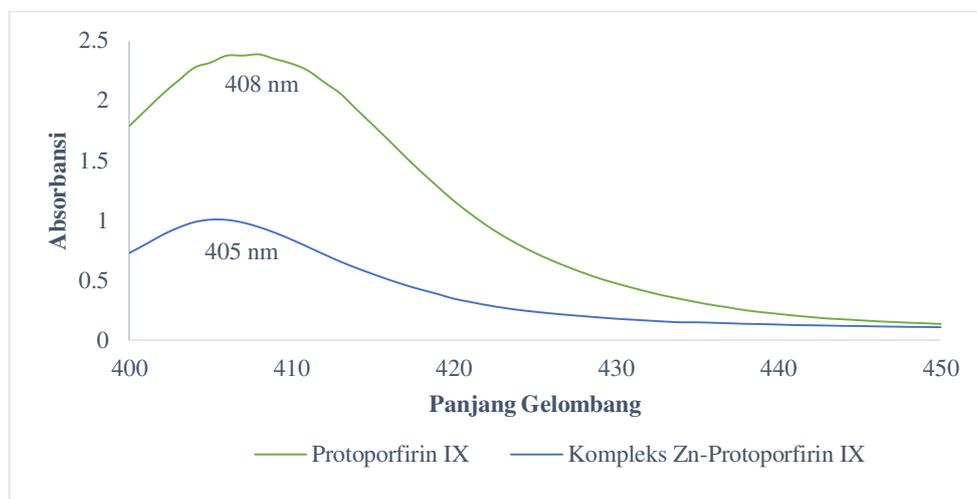
IX hasil ekstraksi dapat dilihat pada **Gambar 1.**



**Gambar 1.** Spektra Protoporfirin IX

Dari **Gambar 1** terlihat adanya puncak utama (*Soret*) pada panjang gelombang 408 nm dan dua puncak pendamping (*Q-band*) pada panjang gelombang 556 nm dan 598 nm. Beberapa penelitian yang mirip seperti penelitian (Fagadar-Cosma *et al.*, 2014) memiliki spektra *5-(4-pyridyl)-10,15,20-tris(3,4-dimethoxyphenyl)-porphyrin* dengan puncak *Soret* pada

423 nm dan *Q-band* pada panjang gelombang 516, 553, 593 dan 650 nm. Perbedaan puncak *Soret* dan *Q-band* ini dikarenakan substituen pada cincin pirol yang berbeda. Namun perbedaan ini masih dapat ditoleransi, karena porfirin pada umumnya memiliki puncak *Soret* pada kisaran 400 - 450 nm dan puncak *Q-band* pada kisaran 500 – 700 nm (Gottfried, 2015).



*Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix) dan Kompleksasinya dengan Zn(II)*

**Gambar 2.** Puncak Protoporfirin IX dan Zn-Protoporfirin IX

*Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix)  
dan Kompleksasinya dengan Zn(II)*

*(A. Rindang Anggit Laksono, Yohanes Martono, Cucun Alep Riyanto)*

**Tabel 1.** Tabel *fit of summary* pemilihan permodelan paling tepat

Source	Sequential p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	
Linear	0,0000	0,0503	0,7499	0,6267	Disarankan
2FI	0,2347	0,0564	0,7756	0,4677	
Quadratic	0,5313	0,0397	0,7637	0,1572	
Cubic	0,2190	0,0276	0,8295	-6,7936	Tidak disarankan

Hasil kompleksasi antara protoporfirin IX dan Zn(II) menghasilkan puncak serapan pada panjang gelombang 405 nm dan dibandingkan dengan puncak serapan Protoporfirin IX, seperti pada **Gambar 2**. Jika dibandingkan dengan puncak awal *Soret* Protoporfirin IX yang didapat, terjadi pergeseran sebesar 3 nm ke kiri dari puncak serapan Protoporfirin IX. Pergeseran ini dapat dikatakan adanya reaksi antara Zn(II) dan Protoporfirin IX, hal ini didukung oleh penelitian Eiro *and* Heinonen (2002) yang mensintesis kopigmen antara antosianin dan asam galat dengan memberikan pergeseran sebanyak 2,5 nm. Apakah ada hasil penelitian serupa dengan tren ini??? Sebutkan Pergeseran ini mirip terjadi pada penelitian Heriyanto, dkk.(2009) yang menggantikan logam inti bakterioklorofil yaitu Mg(II) menjadi Zn(II), yang memberikan pergeseran puncak *soret* ke arah kiri. Penelitian yang dilakukan oleh Triyani, *Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix) dan Kompleksasinya dengan Zn(II)*

dkk.(2013) dalam pembentukan kompleks Ni-EDTA menunjukkan pergeseran puncak 8 nm. Jika dibandingkan dengan pergeseran 8 nm, Zn-Protoporfirin IX masih dapat dikatakan berhasil walau terdapat perbedaan nilai pergeseran sebanyak 5 nm, hal ini disebabkan karena setiap logam membutuhkan energi yang berbeda - beda. Hal ini didukung dengan penelitian (Liao *and* Scheiner, 2002) yang menunjukkan nilai gap antara HOMO – LUMO Zn-Porfirin (2,60 eV) lebih besar dari Fe-Porfirin (1,87 eV), Co-Porfirin (2,55 eV), Ni-Porfirin(2,10 eV), dan Cu-Porfirin(1,75 eV).

### Analisa Data RSM

Hasil absorbansi dari setiap kompleksasi dianalisa menggunakan metode *Response Surface Metodology* (RSM). Desain yang digunakan adalah  $3^3$  *central composite design* dengan tiga peubah faktor. Dari hasil absorbansi yang didapat, dianalisa untuk mencari permodelan yang tepat. Informasi yang

menunjukkan analisa permodelan paling tepat disajikan pada **Tabel 1**.

Dari **Tabel 1** dapat diketahui bahwa permodel linear adalah model yang disarankan oleh hasil analisa. Model *linear* dipilih karena memiliki nilai p yang terkecil dari pemodelan yang lain, nilai p dari *lack of fit* lebih kecil dari 0,10 dan selisih antara *adjusted R-Squared* dan *Prediksi R-Squared* lebih kecil dari 0,2. Pemodelan

2FI, Quadratic, dan Cubic tidak memenuhi syarat karena nilai p lebih besar daripada model *linear* dan memiliki selisih antara *adjusted R-Squared* dan *Prediksi R-Squared* lebih besar dari 0,2. Setelah memperoleh permodelan yang cocok, diperlukan analisa untuk mengetahui faktor mana yang memiliki pengaruh dalam reaksi kompleksasi. Analisa tersebut dapat dilihat pada **Tabel 2**:

**Tabel 2.** Dasira permodelan *linear*

Source	Df	JK	KT	Nilai F	Nilai P Prob > F	
Model	3	0,905902	0,301967	19,98838	$1,17 \times 10^{-05}$	Signifikan
A-pH	1	0,135784	0,135784	8,988097	0,008515	
B-Rasio	1	0,563656	0,563656	37,31061	$1,51 \times 10^{-05}$	
C-Waktu	1	0,206461	0,206461	13,66643	0,001955	
Residual	16	0,241714	0,015107			
Lack of Fit	11	0,220364	0,020033	4,691595	0,050265	Tidak Signifikan
Pure Error	5	0,02135	0,00427			
Cor Total	19	1,147616				

Kriteria dari suatu faktor dikatakan berpengaruh apabila memiliki p-value yang lebih kecil dari 0,0500. Berdasarkan **Tabel 2** dapat diketahui faktor pH, Rasio, dan waktu memiliki pengaruh dalam reaksi kompleksasi namun tidak terdapat interaksi dari antar faktor. Pernyataan tersebut juga didukung oleh Penelitian yang dilakukan oleh Lestari, Afrida and Sanova (2014) juga menunjukkan *Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix) dan Kompleksasinya dengan Zn(II)*

adanya pengaruh pH dalam pembentukan kompleks Kadmium (II) dengan kupferon. Penelitian yang dilakukan oleh Pekel and Guven (1999) menunjukkan adanya pengaruh rasio terhadap hasil kompleksasi antara *poly(N-vinyl imidazole)* dengan berbagai ion logam. Sifat dari ligan juga dapat dapat mempengaruhi laju reaksi (Atkins *et al.*, 2009), sehingga waktu reaksi sangat perlu untuk diamati. Yang

harus diperhatikan selanjutnya adalah nilai *lack of fit* yang menunjukkan data yang diperoleh apakah sudah cocok dengan permodelan yang digunakan. Nilai *p value* dari *lack of fit* lebih besar dari 0,05 yang berarti non signifikan, sehingga data aktual dan data hasil

permodelan tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Permodelan ini dapat memprediksi nilai absorbansi dari kombinasi setiap perlakuan dalam reaksi kompleksasi dengan memberikan suatu persamaan sebagai berikut:

$$Y = 2,12506 - 0.049856X_1 - 0.20316X_2 - 0.00409847X_3 \quad (1)$$

Dari persamaan (1) diatas dapat digunakan untuk memprediksi absorbansi untuk setiap perlakuan dengan cara memasukkan nilai setiap

pH, rasio, waktu yang digunakan. Penyajian nilai aktual dan nilai prediksi dari absorbansi disajikan pada **Tabel 3**.

**Tabel 3.** Nilai aktual dan nilai prediksi absorbansi dari setiap kombinasi perlakuan

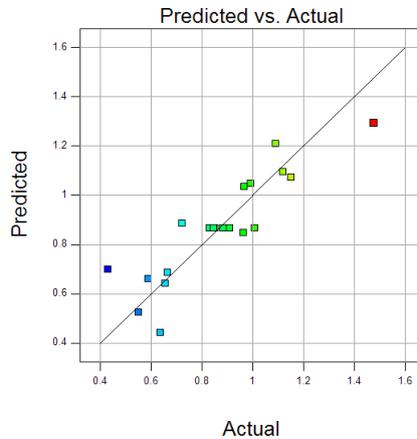
Urutan	pH	Rasio	Waktu	Nilai	
				Aktual	Prediksi
1	2,00	1:3	30,00	1,475	1,293
2	6,00	1:3	90,00	0,963	0,848
3	4,00	1:4	60,00	0,829	0,867
4	4,00	1:4	110,45	0,589	0,660
5	4,00	1:4	9,55	1,151	1,074
6	2,00	1:5	30,00	0,723	0,887
7	4,00	1:4	60,00	0,846	0,867
8	4,00	1:4	60,00	0,885	0,867
9	4,00	1:5,68	60,00	0,552	0,525
10	4,00	1:2,32	60,00	1,091	1,209
11	6,00	1:5	90,00	0,637	0,441
12	2,00	1:3	90,00	0,992	1,047
13	7,36	1:4	60,00	0,432	0,699
14	0,64	1:4	60,00	0,967	1,035
15	4,00	1:4	60,00	0,908	0,867
16	2,00	1:5	90,00	0,657	0,641
17	4,00	1:4	60,00	1,008	0,867
18	6,00	1:3	30,00	1,120	1,093
19	6,00	1:5	30,00	0,665	0,687
20	4,00	1:4	60,00	0,852	0,867

Nilai absorbansi aktual dan prediksi yang didapat, dapat dibuat menjadi suatu grafik yang

membandingkan antar kedua data tersebut. Tujuannya adalah untuk mengetahui sebaran dari setiap data

*Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix) dan Kompleksasinya dengan Zn(II)*

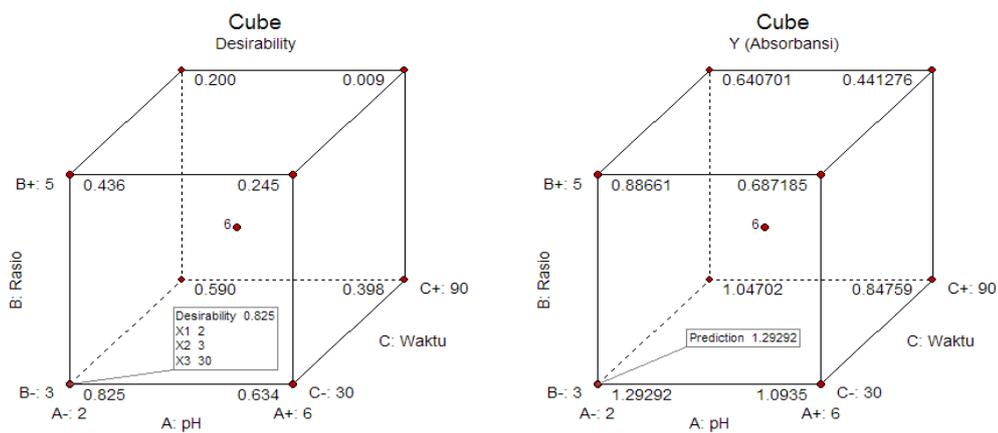
yang ada. Grafik yang menyajikan nilai aktual vs nilai prediksi dapat dilihat pada **Gambar 3**:



**Gambar 3.** Grafik nilai aktual vs nilai prediksi

**Gambar 3** menghubungkan nilai aktual (sumbu x) dan prediksi (sumbu y) untuk menjadi suatu titik yang dipisah oleh garis melintang 45°. Dari **Gambar 3** terlihat setiap titik tidak memiliki jarak yang jauh terhadap garis melintang, yang berarti setiap nilai aktual dan nilai

prediksi memiliki selisih yang kecil serta sebaran data nilai aktual vs prediksi sudah merata dan tidak memberikan kecenderungan mengelompok dalam satu sisi. Hal ini dapat berarti metode yang digunakan dapat memberikan hasil yang tidak berbeda jauh dengan hasil prediksi.



**Gambar 4.** Grafik Kubus desirability dan nilai prediksi absorbansi

*Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix) dan Kompleksasinya dengan Zn(II)*

Penentuan kombinasi perlakuan yang memberi nilai absorbansi tertinggi dapat dilihat pada **Gambar 4** dengan cara melihat titik yang menunjukkan *desirability* terbesar, dalam hal ini titik *desirability* memiliki nilai sebesar 0,825 menunjuk pada perlakuan pH 2, rasio 1:3, dan waktu 30 menit dengan memberikan prediksi absorbansi terbaik yaitu sebesar 1,29292.

puyuh memiliki konsentrasi sebesar 0,01% (<sup>b</sup>/<sub>b</sub>). Kompleksasi antara Zn(II) dan Protoporfirin IX menghasilkan puncak pada panjang gelombang 405 nm. Reaksi kompleksasi antara Zn(II) dan Protoporfirin IX dipengaruhi oleh faktor pH, rasio, dan waktu. Kombinasi perlakuan yang memberikan nilai absorbansi tertinggi adalah pH 2; rasio 1:3; dan waktu selama 30 menit.

### Kesimpulan

Ekstrak Protoporfirin IX yang didapat dari ekstraksi kerabang telur

### Daftar Pustaka

Atkins, P. *et al.* (2009) *Inorganic Chemistry*. 5th edn. New York: W H Freeman and Company. Available at: <http://infoscience.epfl.ch/record/25583>.

Divittorio, K. M. *et al.* (2008) 'Zinc ( II ) Coordination Complexes as Membrane-Active Fluorescent Probes and Antibiotics', *ChemBioChem*, 85287(II), pp. 286–293. doi: 10.1002/cbic.200700489.

Eiro, M. J. and Heinonen, M. (2002) 'Anthocyanin color behavior and stability during storage: Effect of intermolecular copigmentation', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(25), pp. 7461–7466. doi: 10.1021/jf0258306.

Fagadar-Cosma, E. *et al.* (2014) 'A Sensitive A3B Porphyrin Nanomaterial for CO2 Detection', *Molecules*, 19(12), pp. 21239–21252. doi: 10.3390/molecules191221239.

Failisnur and Sofyan (2014) 'Sifat Tahan Luntur dan Intensitas Warna Kain Sutera dengan Pewarna Alam Gambir (*Uncaria gambir* Roxb) pada Kondisi Pencelupan dan Jenis Fiksator yang Berbeda', *Jurnal Litbang Industri*, 4(1), pp. 1–8. doi: 10.24960/jli.v4i1.634.1-8.

*Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix) dan Kompleksasinya dengan Zn(II)*

- Gorchein, A., Lim, C. K. and Cassey, P. (2009) 'Extraction and analysis of colourful eggshell pigments using HPLC and HPLC/electrospray ionization tandem mass spectrometry', *Biomedical Chromatography*, 23(6), pp. 602–606. doi: 10.1002/bmc.1158.
- Gottfried, J. M. (2015) 'Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines', *Surface Science Reports*. Elsevier, 70(3), pp. 259–379. doi: 10.1016/j.surfrep.2015.04.001.
- Heleno, S. A. *et al.* (2016) 'Optimization of Microwave-Assisted Extraction of Ergosterol from *Agaricus bisporus* L. By-Products Using Response Surface Methodology', *Food and Bioproducts Processing*. Institution of Chemical Engineers, 100, pp. 25–35. doi: 10.1016/j.fbp.2016.06.006.
- Heriyanto, Trihandaru, S. and Limantara, L. (2009) 'Keadaan Koordinasi dan Proses Agregasi pada Bakterioklorofil A Serta Turunannya : Studi Pada Pelarut Aseton-Air dan Metanol-Air', *Indo. J. Chem*, 9(1), pp. 113–122.
- Kombado, A. R., Kristijanto, A. I. and Hastuti, D. K. A. K. (2014) *Limbah Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix japonica) sebagai Pewarna Alami Kain Batik (Pengaruh Jenis Fiksatif terhadap Ketuaan dan Ketahanan Luntur. Ditelaah dengan Metode Pengolahan Citra Digital RGB)*. Salatiga: Universitas Kristen Satya Wacana.
- Lestari, I., Afrida and Sanova, A. (2014) 'Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Logam Kadmium(II) dengan Ligan Kufperon', *Jurnal Penelitian Universitas Jambi Seri Sains*, 16(1), pp. 01–08.
- Liao, M.-S. and Scheiner, S. (2002) 'Electronic structure and bonding in metal porphyrins, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn', *The Journal of Chemical Physics*, 117(1), pp. 205–219. doi: 10.1063/1.1480872.

*Ekstraksi Protoporfirin IX dari Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix) dan Kompleksasinya dengan Zn(II)*

- Moiz, A. *et al.* (2010) 'Study the Effect of Metal Ion on Wool Fabric Dyeing with Tea as Natural Dye', *Journal of Saudi Chemical Society*. King Saud University, 14(1), pp. 69–76. doi: 10.1016/j.jscs.2009.12.011.
- Mongkhorrattanasit, R. *et al.* (2009) 'Natural Dye from Eucalyptus Leaves and Application for Wool Fabric Dyeing by Using Padding Techniques', *Natural Dyes*, (September 2017), pp. 57–79. doi: 10.5772/20738.
- Pekel, N. and Guven, O. (1999) 'Investigation of complex formation between poly(N-vinyl imidazole) and various metal ions using the molar ratio method', *Colloid and Polymer Science*, 277(6), pp. 570–573. doi: 10.1007/s003960050426.
- Prantisa, D., Martono, Y. and Riyanto, C. A. (2017) *Sintesis Pewarna Alami Kerabang Telur Puyuh (Cortunix cortunix) Secara Kompleksasi dengan Ion Cu(II)*. Salatiga: Universitas Kristen Satya Wacana.
- Rehman, S.-U. *et al.* (2011) 'Synthesis and Characterization of Ni ( II ), Cu ( II ) and Zn ( II ) Tetrahedral Transition Metal Complexes of Modified Hydrazine', *J. Mex. Chem. Soc.*, 55(3), pp. 164–167.
- Samanta, A. K. and Konar, A. (2011) 'Dyeing of Textiles with Natural Dyes', *Natural Dyes.*, pp. 29–56. doi: 10.5772/21341.
- Sivakumar, V., Vijaaeswarri, J. and Anna, J. L. (2011) 'Effective natural dye extraction from different plant materials using ultrasound', *Industrial Crops and Products*. Elsevier B.V., 33(1), pp. 116–122. doi: 10.1016/j.indcrop.2010.09.007.
- Triyani, N. F., Suhartana and Sriatun (2013) 'Sintesis dan Karakterisasi Kompleks Ni(II)-EDTA dan NI(II)-Sulfanilamid', *Chem Info*, 1(1), pp. 354–361.

Wang, S. *et al.* (2016) 'Synthesis of Zinc Porphyrins and Effect of Peripheral Substituents on the Coordination Reaction', *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, 55A(2), pp. 145–152.

Wang, X.-T. *et al.* (2007) 'Study of the Deposition Process of Eggshell Pigments Using an Improved Dissolution Method.', *Poultry science*, 86(10), pp. 2236–2238.

Zhao, R. *et al.* (2006) 'A Study on Eggshell Pigmentation: Biliverdin in Blue-Shelled Chickens.', *Poultry science*, pp. 546–549. doi: 10.1093/ps/85.3.546.