

IDENTIFIKASI ZAT WARNA

Oleh: Puji Yosep Subagiyo¹

A. PENDAHULUAN

Pada konservasi tekstil historis dan artistik, dari pembersihan sampai beberapa tingkatan adalah hampir selalu perlu. Pekerjaan ini sebaiknya dicoba, tetapi tanpa sebuah rencana yang didasarkan pada pengujian individual spesimen dan pengetahuan tentang suatu resiko yang meliputi dalam semua kemungkinan treatment. Tulisan ini menekankan pada resiko-resiko itu dan saran-saran pada berbagai cara untuk menanggulangnya, misalnya dengan cara identifikasi, mengenal sifat fisik dan kimiawi berbagai serat dan zat-warna.

B. IDENTIFIKASI ZAT WARNA

Bahan-pewarna secara keseluruhan dapat diklasifikasikan kedalam empat kelompok utama, yakni bahan-celup (*dyes*), pigmen (*pigment or lake*), noda (*stains*) dan kotoran (*dirts*). Bahan-celup dan pigmen adalah yang paling menarik bagi kita pada subbab ini, sebab keduanya merupakan bagian dari masalah konservasi. Sehingga mereka tidak boleh dihilangkan. Noda menyerupai bahan-celup dalam aksinya, dan bisa didefinisikan sebagai bahan-celup yang tidak larut yang menempel pada substrat secara tidak sengaja. Atau mirip dengan pigmen sebagai zat yang tidak larut yang menempel pada permukaan serat (substrat) secara tidak sengaja. Bahan-pewarna yang tidak kita ingini itu juga akan dibahas pada tulisan berjudul 'Analisa Noda dan Kotoran'.

Bahan-celup adalah substansi berwarna yang dapat larut, sedikitnya pada beberapa tingkatan saat diaplikasikan ke serat. Zat warna tersebut memiliki kemampuan '*tinctorial*' terhadap senyawa kimia tertentu yang disebut '*chromophores*' dapat menyebabkan molekul bahan-celup itu merefleksikan panjang-gelombang sinar tertentu. Sehingga memungkinkan kita untuk menganalisa bahan-pewarna dengan Infra-red Spectrometry. Molekul bahan-celup juga mengandung senyawa lain yang disebut '*auxochromes*', yang mana senyawa ini mengatur pelarutan molekul dan membantu pengikatannya terhadap serat.

Analisis zat-warna yang meliputi bahan-celup dan pigmen dimaksudkan untuk mengidentifikasi dan mengenali sifat-sifat fisik dan kimia. Pengenalan bahan-pewarna [colorant] yang betul dapat membantu kita dalam mengidentifikasi dan mengatasi kotoran [noda] yang akan dibahas dalam tulisan terpisah.

1. Bahan yang diperlukan:

- | | |
|------------------------|----------------------------------|
| a. air distilasi | p. pyridine |
| b. ethanol | q. sodium dithionide |
| c. acetic acid | r. ethyl acetate |
| d. ammonia | s. dimethylformamide |
| e. sulfuric acid | t. pentanol |
| f. sodium hydroxide | u. iron (III) chloride * |
| g. nitric acid | v. uranyl acetate * |
| h. tin (II) chloride * | w. aluminum sulfate * |
| i. toluene | x. iron (II) sulfate * |
| j. formic acid | y. copper sulfate * |
| k. methanol | z. tannic acid |
| l. butanone | aa. potassium antimonyl tartrate |
| m. chloroform | ab. zinc dusts |
| n. n-butanol | ac. boric acid |
| o. n-butyl acetate | |

[* = metal lakes]

¹ Senior Conservator, MUSEUM NASIONAL, Jl. Merdeka Barat 12, Jakarta 10110 - Indonesia
Tel. 88335621, 08128360495. Email: masyosep@hotmail.com Http://www.primastoria.info

2. Alat yang digunakan:

- a. pembakar spiritus
- b. penangas air [*water-bath*]
- c. tabung reaksi kecil
- d. developing bottle
- e. spot tests plate
- f. micro-pipet
- g. blotting paper
- h. filter-paper Whatman No.1
- i. TLC plate
 - Mikropolyamide F 1700 [untuk bahan-celup alam]
 - Silicagel 60 [untuk bahan-celup sintetis]
- j. UV lamp.
- k. mikroskop binokular.

3. Prosedur:

[Disadur dari PRACTICAL INFORMATION FOR IDENTIFICATION OF DYES ON HISTORIC TEXTILES by Dr. H. Schweppe, Smithsonian Institution, CAL/MSC, Washington DC, 1988; Diterjemahkan dan Disederhanakan Oleh P.Y.Subagiyo].

a. TEST PERSIAPAN (AWAL):

- (1). Rebus benang (panjang 1 cm) dalam tabung reaksi kecil (di atas penangas air) dengan 5 ml air, ethanol (20%), asam asetat pekat, dan amonia pekat selama 1 menit. [Setelah direbus dengan asam asetat, cuci dahulu dengan air sebelum direbus dengan amonia. yaitu: dengan cara menuangkan sampel pada pada kertas filter, kemudian dibilas dengan air distilasi. Dan bahan-pewarna yang campur dengan larutan selanjutnya disebut sebagai 'hasil ekstraksi'].
- (2). Evaluasi hasil ekstraksi. *Bahan-bahan-celup sintetis*, *bahan-celup asam* [bahan-celup yang proses pencelupannya menggunakan bahan-pembantu asam, misalnya: asam asetat, asam sulfat dsb.], dan *bahan-celup langsung* [bahan-celup yang proses pencelupannya tanpa menggunakan bahan pembantu, khususnya mordan] akan luntur pada proses ekstraksi dengan air [walapun sedikit] dan amonia [nampak banyak]. Sedangkan bahan-celup-basa [bahan-celup yang dalam proses pencelup-annya memerlukan larutan/garam alkali] akan mengalami pelunturan pada proses ekstraksi dengan ethanol [alkohol] dan asam asetat pekat. Kebanyakan bahan-celup sintetis dengan mordan [khususnya yang dikombinasikan dengan logam kompleks, misalnya khrom], dan kebanyakan bahan-celup dengan mordan tidak mengalami pelunturan.
- (3). Test zat-warna (bahan celup) untuk mempertimbangkan klas menurut 'tampilan pencelupan ulang'. Ketika bahan-pewarna (celup) yang diteliti direbus dengan air, ethanol, asam asetat, dan amonia; kita anggap sementara bahwa warna tersebut adalah bahan-celup sintetis. Kita dapat mempertimbangkan apakah warna itu termasuk bahan-celup asam [acid-dyes] atau bahan-celup basa [basic dyes] dengan bahan-pembantu larutan asam asetat pada sutera dan pada kapas yang *dimordan* dengan tannic acid + pota-sium antimonyl tartrate. Larutan hasil ekstraksi [pada proses (1) dan (2)] pada bahan-celup asam akan menghasilkan warna lebih gelap pada sutera, sedangkan bahan-celup basa juga akan menghasilkan warna lebih gelap pada kapas yang telah diberi mordan.

Bahan-celup langsung [direct-dyes] dapat diidentifikasi secara terpisah, yaitu dengan ekstraksi pada larutan netral yang berisikan sodium sulfate. Larutan tersebut akan berwarna cukup gelap pada kapas yang tidak diberi mordan [unmordanted]. Adapun prosedur pencelupan ulang adalah sebagai berikut: i. uapkan larutan hasil ekstraksi (1) dengan cara menguapkannya pada penangas air; ii. residu kemudian dilarutkan dalam air untuk 'proses pencelupan ulang'.

- (4). Test untuk identifikasi beberapa bahan-celup sintetis. Ada dua reaksi sangat sederhana yang dapat mengkonfirmasi keberadaan bahan-celup sintetis yang telah diidentifikasi dengan cara (1) sampai (3).

Jika hasil ekstraksi dengan amonia pada cara (1) menunjukkan pelunturan yang banyak dan kemudian berbalik menjadi tidak berwarna setelah penuangan bubuk seng [walaupun pada suhu kamar]; itu mengindikasikan sebagai bahan-celup azo [Azo dyes merupakan grup kimia tunggal terbesar pada bahan-pewarna (colorant) sintetis, berisikan gugus azo khromoporik (-N=N-) yang terbungkus antara sistem aromatik].

Warna larutan test hasil ekstraksi dalam larutan asam sulfat pekat dapat dijadikan indikator adanya bahan-celup sintetis. Warna beberapa tetes asam sulfat pada sampel kecil diamati setelah beberapa menit. Warna larutan merah-violet intensif, violet, dan hijau mengindikasikan adanya bahan-celup sintetis. [Perkecualian ada pada warna larutan bahan-celup alam orchil (biru-violet) dan alkanet (violet)]. Sedikit modifikasi pada test dengan asam sulfat pekat ini juga menunjukkan indikasi adanya bahan-celup warna merah dari serangga: cochineal (C.I. Natural Red 4), kermes (C.I. Natural Red 3), dan lak (C.I. Natural Red 25).

Pada test ini, warna-warna larutan dalam asam sulfat pekat semuanya [ketiganya] adalah merah. Jika beberapa kristal boric acid kemudian ditambahkan pada larutan asam sulfat itu; warna larutan berubah menjadi (kearah) biru, mengindikasikan adanya cochineal atau kermes. Setelah ditambahkan air dan pengambilan bahan-celup alam dilakukan dengan ethyl acetate dan 3-methyl-butanol-1 (1:1). Selanjutnya bahan pewarna itu dapat digunakan untuk perbandingan Kromatografi Lapis Tipis [TLC].

- (5). Perilaku bahan-celup alam mordan terhadap asam sulfat 10% panas [direbus].

Metoda lain untuk mendapatkan indikasi adanya jenis tertentu bahan-celup alam adalah dengan merebus sample sebentar dengan asam sulfat 10%. Test ini hanya dilakukan untuk warna yang sedikit mengalami pelunturan sedikit (sangat sedikit) pada cara (1). Berikut ini perilaku/tampilan warna setelah perlakuan dengan larutan asam sulfat 10% :

- (a). Untuk bahan-celup alam dari Klas Hydroxyflavones [misalnya: C.I. Natural Yellow 1, 2, 4, 10, 11, 12 dan 13], warna sampel menjadi hampir tidak berwarna. Dan warna akan kembali ke kuning setelah penambahan amonia. Pada perebusan selanjutnya, setelah ditambah sodium dithionite, warna kuning akan tersisa (nampak). [menerangkan identifikasi hydroxyflavones dan hydroxyisoflavones].
 - (b). Untuk bahan-celup iron tannate [tannin mengandung unsur besi] menjadi (hampir) tidak berwarna. Unsur besi dapat dideteksi dalam larutan asam sulfat.
 - (c). Untuk bahan-celup brazilwood dan logwood akan luntur dengan warna merah intensif.
 - (d). Untuk warna merah dan violet dari madder, dengan mordan alum atau besi-sulfat; akan berubah warnanya menjadi (kuning) orange. Dan bahan-pewarna akan luntur warnanya menjadi kuning, setelah dicampur dengan ethyl acetate. Hasil ekstraksi ini dapat digunakan untuk pembandingan pada Kromatografi Lapis Tipis [TLC].
 - (e). Untuk warna merah, bahan-celup yang diperoleh dari serangga cochineal, kermes, dan lak akan luntur warnanya menjadi orange, setelah dicampur dengan 3-methyl-butanol-1. Hasil ekstraksi ini dapat juga digunakan untuk pembandingan pada TLC.
- (6). Perilaku bahan-celup alam terhadap sodium dithionite dan Amonia.

Indikasi adanya zat-warna bejana (*vat dyes*) diperoleh dengan cara perlakuan sampel pada sodium dithionite dalam larutan amonia pada suhu panas (titik didih). Bahan celup jenis ini tidak larut dalam air, amonia, dan asam-asam mineral. Pereduksian pada pH basa, bahan-celup tersebut dapat masuk ke dalam larutan, yang biasanya diiringi dengan perubahan warna.

zat-warna bejana alam, seperti indigo (C.I. Natural Blue 1) dan Tyrian purple (C.I. Natural Violet 1) memiliki warna kuning, sedangkan Chinese green (C.I. Natural Green 1) memiliki warna merah magenta pada proses pereduksian tersebut.

Zat-warna bejana/ vat dye adalah sejenis pigmen (bukan bahan-celup) yang tidak larut dalam air. Tetapi setelah melalui proses reduksi (misalnya direduksi dengan caustic soda + sodium hydrosulfite), zat-warna bejana yang dapat larut, dan digunakan dalam proses pencelupan. Vat dye ini dibagi menjadi dua grup, yaitu: *Anthraquinoid* dan *Indigonoid*. Bahan celup jenis ini memiliki sifat ketahanan terhadap sinar yang tinggi.

- (7). Bahan-bahan penunjang yang perlu disiapkan dalam 'Test Persiapan' adalah sebagai berikut:
- (a). Tabel-tabel yang menerangkan hasil-hasil test ekstraksi, spotting, dsb. [Contoh terlampir].
 - (b). Contoh-contoh (sampel) perbandingan hasil pencelupan bahan-celup alam dan sintetis.
 - (c). Hasil Identifikasi bahan-celup alam dan sintetis dengan perlakuan pada asam sulfat 10% dan sodium dithionite.
 - i. pewarnaan sampel sebelum perlakuan.
 - ii. pewarnaan setelah perlakuan dengan asam sulfat 10%.
 - iii. pewarnaan setelah perlakuan dengan amonia.
 - iv. pewarnaan setelah perlakuan dengan sodium dithionite.

b. IDENTIFIKASI BAHAN CELUP ALAM MORDAN.

Kita dapat mendapatkan warna-warna yang sangat bervariasi dengan menggunakan bahan-bahan-celup alam mordan. Perbedaan warna ini dikarenakan oleh perbedaan mordan yang digunakan pada materi tekstil sebelum proses pencelupan. Pencelupan madder, *Rubia tinctorium*, dengan mordan alum dapat menghasilkan warna merah. Tetapi dengan mordan besi sulfat akan menghasilkan warna ungu (violet). Pada resep pencelupan kuno, dianjurkan untuk mengkonversi-kan [merubah] 'aluminium lake' bahan-celup mordan itu pada serat tekstil kedalam 'iron lake' dengan pencelupan mordan 'garam-garam anorganik'. Penggantian ini dapat dimanfaatkan pula untuk identifikasi bahan-celup-alam mordan. Ini dilakukan dengan cara perebusan sampel berukuran kecil, benang dengan panjang sekitar 5 mm, dengan larutan encer tin-II-chloride, aluminium sulfate, iron-II-sulfate, copper sulfate, dan uranyl acetate, dan biarkan larutan tersebut [kemudian disebut larutan garam pembentuk 'color-lake'] selama kurang lebih 2 - 3 menit.

Seperti telah disebutkan pada langkah a.(6). diatas; sampel direbus dengan larutan amoniak sodium dithionite dan diiringi dengan pembilasan air sebelum pembuatan 'color lake'. Selama perlakuan dengan larutan garam tersebut diatas, ada pembentukan 'color lake' yang sesuai pada serat. Dimana warna 'lakes' itu tidak hanya tergantung pada larutan garam-garaman yang digunakan, tetapi juga tergantung pada "mordan yang ada/ digunakan" sebelum proses pencelupan.

Setelah perlakuan ini, sampel-sampel direbus beberapa kali dengan air distilasi, kemudian dibilas sekali dengan methanol, dan dikeringkan setelah di-print-kan diantara kertas saring [Whatman No.1]. Untuk maksud perbandingan, sampel-sampel itu [dan hasil-hasil print-nya] kemudian diikat/ditempelkan dengan 'transparent pressure-sensitive adhesive film' pada kertas dan selanjutnya diberi keterangan.

Hal-hal yang perlu diperhatikan dalam 'Identifikasi Bahan-celup Alam Mordan', yaitu penyiapan bahan-bahan untuk maksud perbandingan yang berupa 'Referensi Pewarnaan' dari 'tin, aluminium, iron, copper, and uranium lakes'.

- (1). pewarnaan asli [hanya dengan larutan amoniak sodium dithionite].
- (2). pewarnaan setelah perlakuan dengan garam timah.
- (3). pewarnaan setelah perlakuan dengan garam aluminium.
- (4). pewarnaan setelah perlakuan dengan garam besi.

- (5). pewarnaan setelah perlakuan dengan garam tembaga.
- (6). pewarnaan setelah perlakuan dengan garam uranium.

c. IDENTIFIKASI BAHAN-CELUP ALAM DAN SINTETIS DENGAN KROMATOGRAP Lapis Tipis [Thin Layer Chromatography atau TLC].

Pemisahan (komponen warna) bahan-celup alam yang mirip dengan 'lapis tipis polyamide' dapat dilakukan. Apalagi terhadap bahan-celup yang memiliki beberapa komponen yang berbeda. Misalnya: madder, *Rubia tinctorium* L. dapat dibedakan dengan tanaman lain yang mirip, seperti hedge bedstraw, relbun root, dan mengkudu. Identifikasi ini tidak hanya dapat menunjukkan klas bahan-celup, tetapi dapat pula menunjukkan individu-individu komponen warna dari satu tanaman sumber bahan-celup alam.

Dengan plate silicagel dan solvents seperti akan disebutkan dibawah dapat pula dipisahkan bahan-celup sintetis. Sehingga analisa bahan-celup dengan kromatografi lapis tipis dimungkin mengenali komponen warna individu dari suatu warna polikromatis [warna yang dibuat dengan cara mencampurkan lebih dari satu bahan pewarna].

(1). Bahan dan alat yang diperlukan untuk identifikasi bahan-celup alam.

(a). Layerplate: Micropolyamide F 1700 (Schleicher & Schull).

(b). Solvents:

- i. Toluene - acetic acid (9:1)
- ii. Butanone - formic acid (95:5)
- iii. Butanone - formic acid (7:3)
- iv. Chloroform - methanol (95:5)
- v. Chloroform - methanol - butanone - formic acid (6:2:1:1)
- vi. Butanone - methanol - formic acid (65:30:5)

(c). Klas bahan-celup alam dan solvents:

<u>Class of natural dye</u>	<u>Suitable solvents</u>
Madder dyes	i, ii, iv
Red insect dyes	iii, vi
Hydroxyflavone dyes	v
Vegetable tannins	iii, vi
Santalin A,B,C dari sandelwood	ii, iv
Curcuma dyes	iv (dengan plate silicagel).

(2). Bahan dan alat yang digunakan untuk identifikasi bahan-celup sintetis.

(a). Layer plate: silicagel

(b). Solvents:

- i. n-Butanol - acetic acid - water (5:1:2)
- ii. Butanone - methanol - formic acid (65:30:5)
- iii. n-Butyl acetate - pyridine - water (4:4:2)

~~~~~ ooOoo ~~~~~