

Pemungutan Kurkumin dari Kunyit (*Curcuma domestica val.*) dan Pemakaiannya Sebagai Indikator Analisis Volumetri

Ratna Sri Harjanti*
Politeknik LPP, Jl Urip Sumoharjo, Balapan
Yogyakarta

Abstract

Volumetric analysis is one of quantitative analysis methods; a very important method used in determining the concentration of substances in solution. The success of this analysis was determined by the existence of an appropriate indicator that can show the exact end-point of titration. Curcumin, a natural dye contained in the plant root of turmeric (*Curcuma domestica val.*) was able to function as an indicator for the color change from light yellow brown to brown at pH around 4.5 to 9.9. Curcumin is extracted from the tuber which result is called oleoresin extraction. In the case of extraction of oleoresin, the role of solvent, extraction duration, temperature, and the fineness of particles is very important. In the present work curcumin pigment was extracted from turmeric paste in ethanol as solvent at varying operating conditions; i.e temperature, duration of extraction, and particle size of turmeric powder. The extract was further distilled and weighed. The curcumin obtained at optimum conditions was then determined using a TLC Scanner. The use of curcumin as an indicator in volumetric analysis was done by mean of titration using a few acid-basic samples. The results were compared with results from titrations using phenolphthalein (pp) and methyl-orange (mo) as indicators. The results showed that the optimum condition of curcumin extraction were at a temperature of 70°C for 120 minutes with a turmeric particle size of 100 mesh. The curcumin produced had a relatively high concentration of 5.158 mg/mL. In order to use it as an indicator for the end-point of volumetric analysis, the curcumin should be diluted to obtain 5% solution and use as much as 4 drops of the solution for the titration.

Key words: indicator, curcumin, titration, extraction

Abstrak

Analisa volumetri merupakan salah satu metode analisa kuantitatif, yang sangat penting penggunaannya dalam menentukan konsentrasi zat yang ada dalam larutan. Keberhasilan analisa volumetri ini sangat ditentukan oleh adanya indikator yang tepat sehingga mampu menunjukkan titik akhir titrasi yang tepat. Kurkumin, zat warna yang terkandung dalam umbi tanaman kunyit (*Curcuma domestica val.*) ternyata mampu berfungsi sebagai indikator karena terjadinya perubahan warna dari kuning muda coklat menjadi coklat pada pH sekitar 4,5 – 9,9. Untuk mengambil kurkumin dari umbinya, dilakukan dengan cara ekstraksi. Hasil ekstraksi disebut oleoresin. Dalam hal ekstraksi oleoresin, peranan pelarut, lama ekstraksi, suhu ekstraksi, dan kehalusan partikel sangat penting. Pada pengambilan zat warna kurkumin, kunyit yang sudah dihaluskan dikenakan proses ekstraksi dengan variasi suhu operasi, lama ekstraksi, dan kehalusan serbuk kunyit. Solven yang digunakan adalah etanol. Hasil ekstraksi kemudian didistilasi dan ditimbang. Kurkumin yang diperoleh pada kondisi optimum diuji kadarnya menggunakan TLC Scanner. Pemanfaatan kurkumin sebagai indikator dalam analisa volumetri dilakukan dengan cara titrasi menggunakan beberapa sampel asam basa dan membandingkannya dengan titrasi menggunakan indikator pp dan mo. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum pengambilan kurkumin adalah pada suhu 70°C, ukuran partikel kunyit 100 mesh selama 120 menit menggunakan pelarut alcohol. Kurkumin yang dihasilkan memiliki kadar 5,158 mg/mL. Kurkumin yang akan digunakan sebagai indikator titik akhir pada analisa volumetri harus diencerkan terlebih dahulu menjadi 5% volume sebanyak 4 tetes.

Kata kunci: indikator, kurkumin, titrasi, ekstraksi

Pendahuluan

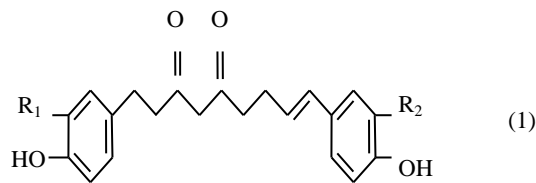
Rimpang kunyit mengandung kurkuminoid sekitar 10%, kurkumin 1-5%, dan sisanya terdiri atas demektosikurkumin serta bisdemetoksi-kurkumin. Komponen yang terpenting dari umbi kunyit adalah zat warna kurkumin dan minyak atsirinya. Kurkumin merupakan zat warna yang

secara biogenetis berasal dari fenil alanin, asam malonat, dan asam sitrat. (Stahl, E., 1985).

Zat warna kurkumin merupakan kristal berwarna kuning orange, tidak larut dalam ether, larut dalam minyak, dalam alkali berwarna merah kecoklatan, sedangkan dalam asam berwarna kuning muda (Nugroho, 1998). Menurut Mohammad R, dkk. (2007) kurkumin memberikan perubahan warna yang jelas dan cepat yaitu

* Alamat korespondensi: email: ratna_sh_st@yahoo.com

kurang lebih 5 detik sehingga dimungkinkan digunakan sebagai indikator. Kurkumin memberikan warna yang berbeda pada setiap harga pH seperti tersaji pada Tabel 1 (Kusumopradono, 1990).



$R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$ kurkumin
 $R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{H}$ demetoksikurkumin
 $R_1 = R_2 = \text{H}$ bisdemetoksikurkumin

Gambar 1. Rumus bangun kurkumin demetoksi-kurkumin bisdemetoksikurkumin

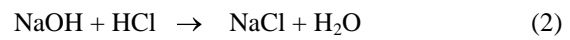
Tabel 1. Warna kurkumin pada pelbagai pH

pH Larutan	Warna
4,5	kuning muda pucat
6,7	kuning
7,2	kuning merah
7,5	kuning merah coklat
8,0	kuning coklat
8,3	kuning coklat
8,5	kuning coklat
9,7	coklat kemerahan
9,9	coklat

Indikator asam-basa ialah zat yang dapat berubah warna apabila pH lingkungannya berubah. Apabila dalam suatu titrasi, asam maupun basanya merupakan elektrolit kuat, larutan pada titik ekuivalen akan mempunyai pH=7. Tetapi bila asamnya ataupun basanya merupakan elektrolit lemah, garam yang terjadi akan mengalami hidrolisis dan pada titik ekuivalen larutan akan mempunyai pH > 7 (bereaksi basa) atau pH < 7 (bereaksi asam). Harga pH yang tepat dapat dihitung dari tetapan ionisasi dari asam atau basa lemah tersebut dan dari konsentrasi larutan yang diperoleh. Titik akhir titrasi asam basa dapat ditentukan dengan indikator asam basa (Underwood, 1983). Indikator yang digunakan harus memberikan perubahan warna yang nampak di sekitar pH titik ekuivalen titrasi yang dilakukan, sehingga titik akhirnya masih jatuh pada kisaran perubahan pH indikator tersebut. Haryadi (1986) menyebutkan bila suatu indikator digunakan untuk menunjukkan titik akhir titrasi, maka :

1. Indikator harus berubah warna tepat pada saat titrant menjadi ekuivalen dengan titrat.
2. Perubahan warna itu harus terjadi secara mendadak, agar tidak ada keraguan-keraguan tentang kapan titrasi harus dihentikan.

Reaksi titrasi yang akan dilakukan untuk membuktikan bahwa kurkumin dapat digunakan sebagai indikator dalam menunjukkan titik akhir titrasi adalah titrasi basa kuat dengan asam kuat dan titrasi basa lemah dengan asam kuat. Disamping itu, digunakan juga indikator pembanding *fenolftalein (pp)* dan *methyl orange (mo)*. Contoh titrasi basa kuat dengan asam kuat adalah titrasi NaOH dengan HCl. Reaksi sebagai berikut:



dalam bentuk ion,



Karena larutan yang terbentuk pada saat titik ekuivalen (TE) itu larutan NaCl, maka larutan tersebut netral, sehingga $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ pada 25°C. Kenetralan ini juga nyata dari reaksi ion titrasi yang menyatakan bahwa yang sebenarnya bereaksi ialah ion-ion H^+ dan OH^- dan hasilnya H_2O . maka konstanta keseimbangan reaksi titrasi ini ialah :

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} \quad (4)$$

Untuk perhitungan kurva titrasi asam basa digunakan persamaan sebagai berikut:

1. Kondisi Awal ; Basa kuat

$$[\text{OH}^-] = \text{Cb} \quad (5)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p} [\text{OH}^-] \quad (6)$$

2. Selama Titrasi ; Basa kuat + garamnya

$$[\text{OH}^-] = \text{Cb} \quad (7)$$

pH larutan ditentukan oleh basa yang tersisa.

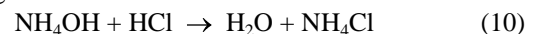
3. Titik Ekuivalen ; Garam (Basa Kuat – Asam Kuat)

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-7} \quad (8)$$

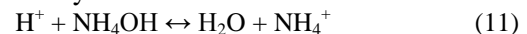
4. Lewat Titik Ekuivalen ; Garam + Asam Kuat

$$[\text{H}^+] = \text{Ca} \quad (9)$$

pH larutan ditentukan oleh asam kuat yang tersisa. Contoh titrasi basa lemah oleh asam kuat adalah titrasi NH_4OH oleh HCl, dengan reaksi sebagai berikut:



Reaksi ionnya :



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]} \quad (12)$$

$$K = [\text{H}_2\text{O}] \frac{K_b}{K_w} \quad (13)$$

Untuk perhitungan kurva titrasinya digunakan persamaan sebagai berikut:

1. Kondisi Awal ; Basa Lemah

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{Cb} K_b}{\text{Cb}} \quad (14)$$

2. Selama Titrasi ; Basa Lemah + Garamnya

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{\text{Cb}}{\text{Cg}} \quad (15)$$

3. Titik Ekuivalen ; Garam Basa Lemah – Asam Kuat (Hidrolisis)

$$[H^+] = \sqrt{(K_w / K_b) \cdot C_g} \tag{16}$$

4. Lewat Titik Ekuivalen ; Garam + Asam Kuat

$$[H^+] = C_a \tag{17}$$

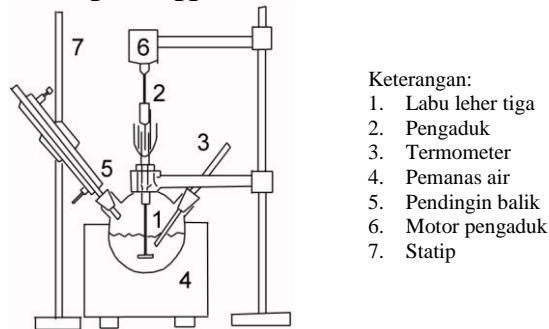
Metode Penelitian

Bahan

Kunyit yang sudah dikupas dan dicuci bersih, dijemur kemudian dihaluskan. Serbuk kunyit dihaluskan dalam beberapa ukuran. Kadar air sebesar 10,256%. Pengambilan kurkumin dari serbuk kunyit dilakukan dengan cara ekstraksi menggunakan pelarut etanol 96%.

Alat

Ekstraksi dilakukan dalam labu leher tiga dengan kelengkapannya seperti terlukis pada Gambar 2. Setelah ekstraksi selama waktu tertentu, larutan hasil didistilasi untuk menguapkan etanolnya. Distilasi dihentikan bila sudah tidak ada lagi uap alkohol yang menetes. Residu yang dihasilkan segera dipindahkan dan didinginkan, dalam keadaan dingin, residu disaring sehingga terbentuk kristal.



Gambar 2. Rangkaian Alat Ekstraksi

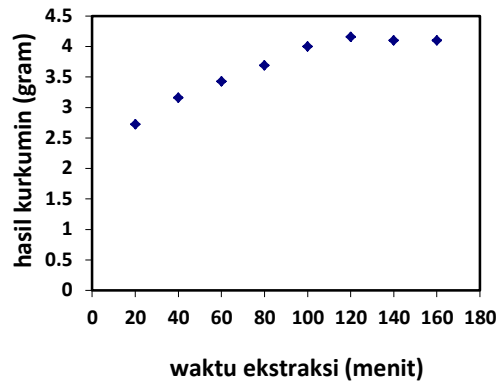
Kristal diperoleh sampai diperoleh berat yang relatif tetap. Kristal yang berisi kurkumin ini dicek kadarnya menggunakan TLC Scanner (Thin Layer Chromatography Scanner). Kristal kurkumin ini kemudian dilarutkan dalam alkohol dalam berbagai persen volume, dan siap digunakan sebagai indikator dalam titrasi asam basa.

Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh waktu, suhu dan ukuran butir.

Pengaruh waktu

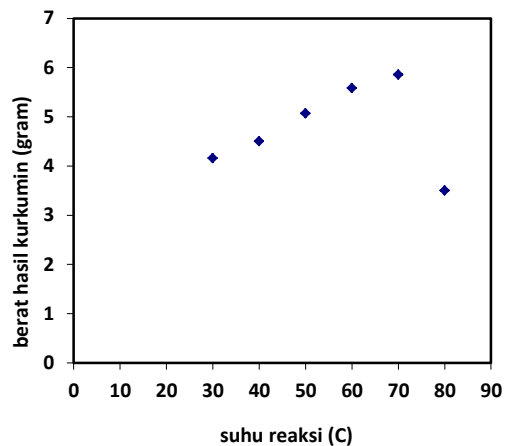
Hasil penelitian untuk peubah waktu tersaji pada Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin lama waktu ekstraksi semakin banyak kurkumin yang terambil.



Gambar 3. Hubungan waktu ekstraksi dengan berat kurkumin

Hal ini disebabkan karena waktu kontak antara kurkumin dengan pelarutnya semakin lama. Namun pada waktu 120 menit ternyata hasil kurkumin mencapai puncaknya, apabila waktu diperpanjang lagi ternyata sudah tidak efektif lagi karena waktu kontak yang diperlukan pelarut dengan bahan kunyit sudah cukup dan mencapai kondisi kesetimbangan.

Pengaruh Suhu



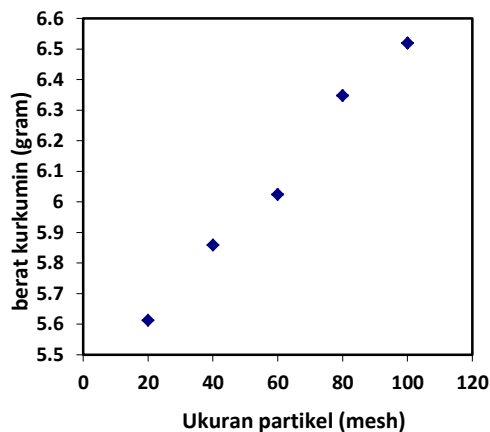
Gambar 4. Hubungan antara suhu ekstraksi dengan berat kurkumin

Pengaruh suhu pada proses ekstraksi dapat dilihat pada Gambar 4. Semakin tinggi suhu reaksi, kurkumin yang dihasilkan juga semakin bertambah untuk waktu reaksi yang sama, sebab gerakan molekul-molekul pereaksi semakin besar. Dengan demikian, kemungkinan terjadinya tumbukan antara molekul-molekul pereaksi yang berlanjut dengan reaksi kimia juga semakin besar. Pada suhu 70°C diperoleh hasil yang maksimal, apabila suhu dinaikkan lagi, kurkumin yang dihasilkan akan menurun. Hal ini disebabkan karena titik didih etanol adalah 78,4°C, sehingga pada suhu ekstraksi di atas titik

didihnya akan menyebabkan sebagian besar etanol menguap. Pada suhu ekstraksi di atas titik didih etanol, daya larut etanol sudah tidak efektif lagi.

Pengaruh ukuran partikel

Pengaruh ukuran butir kunyit disajikan pada Gambar 5 yang memaparkan bahwa ukuran serbuk kunyit yang semakin kecil ternyata akan menghasilkan kurkumin yang semakin banyak.



Gambar 5. Grafik hubungan antata ukuran partikel dengan berat kurkumin

Hal ini disebabkan pada ukuran butir semakin kecil akan memudahkan pelarut dalam melarutkan minyak atsiri, beserta zat warna, resin, dan zat-zat lain seperti protein dan *waxe* yang terkandung dalam serbuk kunyit. Pencarian kondisi optimum ukuran partikel dihentikan pada ukuran 100 mesh, karena ukuran ini sudah sangat kecil bagi serbuk kunyit. Dari Gambar 3, 4 dan 5 dapat diambil suatu kondisi optimum ekstraksi kunyit dengan etanol untuk menghasilkan kurkumin, yaitu 50 gram serbuk kunyit dengan 200 mL etanol pada suhu 70°C, ukuran partikel 100 mesh, selama 120 menit. Kurkumin yang diperoleh pada kondisi ini sebanyak 6,519 gram. Kurkumin ini dianalisa kadarnya menggunakan TLC Scanner, ternyata mempunyai kadar 5,158 mg/mL.

Penentuan jumlah penggunaan larutan kurkumin

Kurkumin dengan kadar 5,158 mg/mL diencerkan dengan pelarut alkohol (berdasarkan persen volume) dalam berbagai variasi. Hasil yang diperoleh digunakan sebagai indikator titrasi, untuk mengetahui seberapa banyak kurkumin yang digunakan, agar perubahan warna pada saat akhir titrasi terlihat jelas. Data yang diperoleh disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Penggunaan Indikator Kurkumin pada Titrasi 0,1 M HCl dengan 0,1 M NaOH

Lar (% vol)	Jumlah Penggunaan			
	1 tetes	2 tetes	3 tetes	4 tetes
1	#	#	#	#
3	#	#	##	##
5	*	**	**	***

Pada penambahan indikator kurkumin 5% sebanyak 4 tetes pada 10 mL HCl 0,1 M yang akan dititrasi dengan NaOH 0,1 M menunjukkan perubahan warna yang sangat jelas dan terjadi secara mendadak, sehingga indikator kurkumin yang dipakai pada percobaan selanjutnya adalah larutan indikator kurkumin 5% sebanyak 4 tetes.

Titration NaOH oleh HCl

Penentuan titik akhir titrasi 10 mL NaOH 0,1 N oleh HCl 0,1 N dengan indikator kurkumin dan pembandingan indikator pp dapat disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Titik akhir titrasi 10 mL NaOH 0,1 N oleh HCl 0,1N

No	Volume HCl, mL	
	Indikator pp	Indikator kurkumin
1	9,50	9,55
2	9,50	9,55
3	9,50	9,60
4	9,50	9,55
5	9,50	9,55
Rerata	9,50	9,56
	pH = 9,0015	pH = 8,6989

Penyimpangan sebesar 0,63% yaitu perbedaan titik akhir yang ditunjukkan oleh indikator pp dan indikator kurkumin sangat kecil, sehingga kurkumin layak digunakan sebagai indikator dalam titrasi asam basa untuk alternatif pengganti fenolftalein (pp).

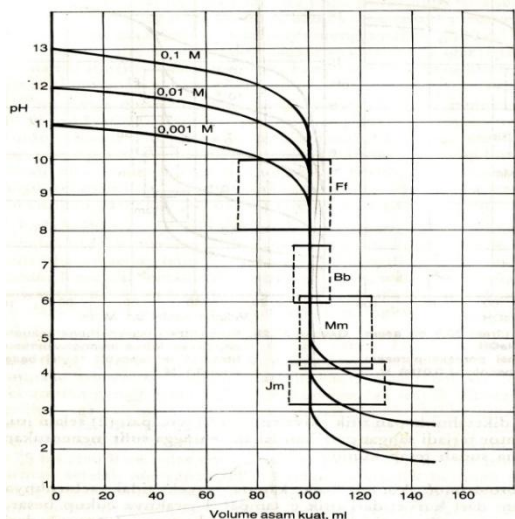
Titration NH₄OH oleh HCl

Penentuan titik akhir titrasi 10 mL NH₄OH 0,1 N oleh HCl 0,1 N dengan indikator kurkumin dan pembandingan indikator *mo* dapat disajikan pada Tabel 4. Prosentase kesalahan 0,18% ditunjukkan oleh indikator kurkumin terhadap indikator *mo* pada titrasi di atas sangat kecil, sehingga kurkumin layak digunakan sebagai indikator dalam reaksi titrasi asam basa untuk alternatif pengganti *methyl orange* (*mo*). Apabila pH yang terjadi pada titik akhir titrasi kita bandingkan dengan pH titrasi asam basa pada umumnya, akan terlihat bahwa pada titrasi NaOH oleh HCl, penggunaan indikator fenol-ftalein sangat tepat karena pada kondisi inilah merupakan daerah curam yang perubahan warnanya terjadi secara mendadak. Perbedaan pH yang diperoleh pada penggunaan indikator

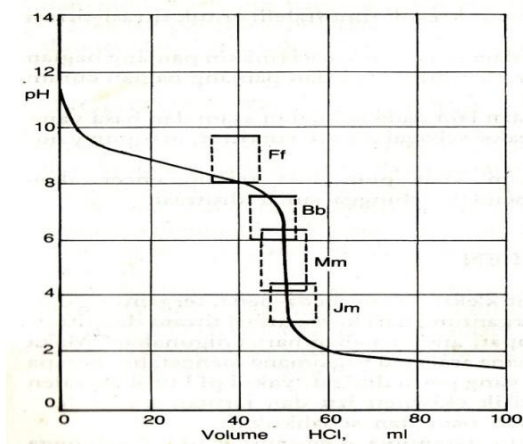
kurkumin tidak jauh berbeda dengan indikator fenolftalein. pH yang diperoleh masih berada pada daerah curam. Hal ini merupakan salah satu syarat dipakainya suatu indikator titik akhir titrasi dapat digunakan.

Tabel 4. Titik akhir titrasi 10 mL NH₄OH 0,1 N oleh HCl 0,1 N

No	Volume HCl, mL	
	Indikator mo	Indikator kurkumin
1	10,73	10,71
2	10,73	10,71
3	10,73	10,71
4	10,73	10,71
5	10,73	10,71
Merata	10,73	10,71
	pH = 4,2668	pH = 5,8568



Gambar 6. Kurva titrasi basa kuat dengan asam kuat berbagai konsentrasi



Gambar 7. Kurva titrasi 0,1 M NH₄OH oleh 0,1 HCl

Hal yang sama juga dapat dilihat saat kurkumin digunakan indikator dalam titrasi NH₄OH oleh HCl dengan indikator pembanding *mo* (*methyl orange*).

Perbandingan dengan hasil lain

Penelitian serupa pernah dilakukan, namun kondisi operasi yang digunakan berbeda. Kusumopradono (1990) meneliti perubahan pH yang terjadi pada zat warna kurkumin dengan pH meter, hasilnya dapat dilihat pada Tabel 1. Sedangkan Harjanti, dkk (2003) menggunakan serbuk kunyit dengan ukuran 40 mesh sebanyak 45 gram diekstraksi dengan 300 ml etanol, pada suhu 70°C, selama 4 jam. Kurkumin yang dihasilkan mempunyai kadar 1,585 mg/mL. Apabila dibandingkan dengan penelitian ini, terdapat perbedaan yang sangat nyata pada ukuran partikel 40 mesh dengan 100 mesh. Di samping itu, waktu yang diperlukan dalam proses ekstraksi relatif lama. Pada penelitian terdahulu memerlukan 4 jam untuk menghasilkan kurkumin dengan kadar 1,585 mg/mL, sedangkan pada penelitian ini hanya membutuhkan 120 menit untuk menghasilkan kurkumin dengan kadar 5,158 mg/mL. Semakin kecil ukuran partikel yang diekstraksi, semakin singkat waktu ekstraksinya untuk menghasilkan kurkumin dengan kadar yang lebih tinggi.

Kesimpulan

Dari uraian diatas dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut.

1. Proses pengambilan kurkumin dengan cara ekstraksi merupakan proses yang sederhana dan dapat dilakukan dalam skala kecil dengan biaya yang tidak terlalu tinggi.
2. Kondisi operasi yang optimum dalam ekstraksi kunyit adalah pada suhu 70°C, dengan ukuran partikel 100 mesh selama 120 menit, kurkumin yang dihasilkan 6,519 gram mempunyai kadar 5,158 gr/mL.
3. Penggunaan kurkumin sebagai indikator harus diencerkan sampai 5% volume sebanyak 4 tetes.
4. Kurkumin dapat digunakan sebagai indikator titik akhir titrasi dalam analisis volumetri menggantikan *fenolftalein* dan *methyl orange*.

Daftar Lambang

- [] : konsentrasi
- Cb : konsentrasi basa, mol/L
- Ca : konsentrasi asam, mol/L
- Cg : konsentrasi garam, mol/L
- BL : basa lemah
- BK : basa kuat
- K : konstanta keseimbangan reaksi titrasi
- Kb : derajat kebasaaan
- Ka : derajat keasamaan
- Kw : Konstanta disosiasi air
- pH : -log [H⁺]

pOH : $-\log [\text{OH}^-]$
ff : fenolftalein
: tidak terlihat perubahan warna
: perubahan warna tidak jelas
* : perubahan warna agak jelas
** : perubahan warna jelas tetapi agak lama
*** : perubahan warna jelas dan sekonyong-konyong

Daftar Pustaka

- Harjadi, 1986. Ilmu Kimia Analitik Dasar, hal.134-149, 160-169, Gramedia, Jakarta.
- Harjanti, R.S., Purwanti, E., Sarto, 2003. Zat Warna Kunyit (Kurkumin) sebagai Indikator Titrasi Asam Basa, Prossiding Semnas Teknik Kimia Indonesia, Kusumopradono, 1990. Perubahan Warna Kurkumin pada Pelbagai pH, Laporan Penelitian Laboratorium Proses, Universitas Diponegoro.
- Mohammad, R., Ahmad, M., Daud, J.M., 2007. Potensi Kurkumin Sebagai Penunjuk pH Semula jadi Untuk Pembangunan Sensor Optik pH, M.J.A.S II, 351-360.
- Nugroho, N.A., 1998. Manfaat dan Prospek Pengembangan Kunyit, hal. 3, 4, 40-41, PT Trubus Agriwidya, Ungaran.
- Stahl, E., 1985. Analisa Obat Secara Kromatografi dan Mikroskopi, hal. 3-18, 190-191, Institut Teknologi Bandung.
- Underwood, A.L. dan Day, R.A., 1984. Analisa Kimia Kwantitatif, edisi 4, hal. 90-91, Erlangga, Jakarta.