

Hidrogenasi Kurkumin dan Uji Aktivitas Antioksidan

Riswiyanto, Fetty Febiyanty

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Indonesia

Abstrak

Kunyit merupakan salah satu tanaman rempah yang banyak terdapat di Indonesia. Kunyit dikenal karena memiliki banyak manfaat, diantaranya adalah sebagai zat warna, bumbu masak dan juga obat. Banyaknya senyawa antioksidan sintetis, tetapi penggunaannya masih dibatasi karena beberapa antioksidan tersebut bersifat karsinogenik. Pada penelitian ini dilakukan isolasi kurkumin dari rimpang kunyit dengan menggunakan Soxhlet dan pelarut yang digunakan adalah etanol. Kemudian dilakukan hidrogenasi terhadap kurkumin tersebut (kurkumin merupakan salah satu komponen dalam kunyit yang memberikan warna kuning dan juga memiliki aktivitas antioksidan) untuk menghilangkan warna kuning pada kurkumin, dilakukan Hidrogenasi melalui 2 tahapan, yaitu : reduksi dengan NaBH_4 dan Oksidasi dengan reagen Cromat. Kurkumin dan kurkumin terhidrogenasi ini kemudian diuji aktivitas antioksidannya dengan menggunakan metode TLC-Fluorescence. Hasil yang didapatkan dari percobaan ini adalah kurkumin sebanyak 0,4810 gram (1,3%) dan hasil hidrogenasi sebanyak 0,1170 gram (31,45%). Dari uji aktivitas antioksidan diketahui bahwa kurkumin terhidrogenasi memiliki aktivitas antioksidan diantara kurkumin dan tokoferol. Dengan waktu induksi kurkumin, kurkumin terhidrogenasi, dan tokoferol secara berurutan adalah sebagai berikut : 105, 120, dan > 120 menit.

Keywords : curcumin, Hydrogenation, antioxidant

1. PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu Negara tropis yang kaya akan tanaman, termasuk didalamnya adalah tanaman rempah. Sejak jaman dahulu, banyak negara asing yang menjelajah dunia hanya untuk mendapatkan rempah-rempah. Tanaman rempah terdiri dari berbagai jenis, diantaranya kunyit, jahe, dan lengkuas. Secara umum, tanaman rempah ini memiliki banyak manfaat, yaitu sebagai obat, penyedap rasa, perawatan kecantikan dan sebagainya.

Kunyit sebagai salah satu tanaman rempah yang banyak terdapat di Indonesia, juga memiliki banyak manfaat, yaitu dapat digunakan sebagai bahan aditif alami pada makanan, tekstil, mengobati beberapa penyakit, perawatan kecantikan, serta upacara adat di beberapa daerah. Kehadiran kunyit memberikan aroma, rasa dan warna kuning yang khas. Selain itu kunyit memiliki aktivitas biologis sebagai anti inflamasi, anti bakteri, antioksidan, antimutagen, juga anti tumor.

Antioksidan sendiri mempunyai peranan yang cukup penting bagi kesehatan tubuh, dalam hal mempertahankan tubuh dari kerusakan (penyakit) yang disebabkan oleh radikal-radikal bebas. Sedangkan pada industri, antioksidan diperlukan tidak hanya sebatas bahan aditif pada minyak tetapi juga banyak digunakan dalam industri obat-obatan.

Dari penelitian sebelumnya telah berhasil diisolasi senyawa dari kunyit yang memiliki aktivitas antioksidan yang cukup tinggi. Dan setelah diidentifikasi, diketahui bahwa senyawa tersebut adalah kurkumin. Kurkumin biasa digunakan sebagai zat warna karena memberikan warna kuning yang khas. Akan tetapi, adanya warna tidak selalu diinginkan dalam suatu produk karena dapat menurunkan estetika dari produk tersebut. Dalam beberapa hal, akan lebih disukai produk yang tidak berwarna. Misalnya, untuk makanan, kosmetik dan juga obat-obatan tertentu.

Tujuan dari penelitian ini adalah mengisolasi zat warna dari kunyit (kurkumin) dan menghasilkan senyawa tidak berwarna dari kunyit tersebut melalui reaksi hidrogenasi. Dari produk yang dihasilkan, kemudian dilakukan pengujian aktivitas antioksidan dan dibandingkan dengan kurkumin.

2. PROSEDUR EKSPERIMEN

Persiapan sampel

Sebanyak 0,5 kg rimpang kunyit dikupas, dicuci bersih, diiris tipis-tipis dan dikeringkan di udara terbuka selama satu minggu. Rimpang yang telah kering, ditumbuk sampai halus, sehingga menghasilkan bubuk kunyit kering.

Isolasi sampel

Bubuk kunyit kering sebanyak 35 gram dibungkus kertas saring dan dimasukkan ke dalam soxlet. Etanol dilewatkan ke dalam soxlet, dipanaskan di atas penangas air selama 14 jam. Hasil ekstraksi dipekatkan dengan *rotary evaporator*. Kristal yang didapat dicuci dengan n-hexana dan diklorometana.

Hidrogenasi

Kurkumin sebanyak 1 mmol dilarutkan dalam 20 mL metanol dan kemudian ditambahkan 1 mmol NaBH_4 . Campuran ini distirer selama 20 menit. Setelah itu ditambahkan air dingin sebanyak 5 mL. Pelarut diuapkan dengan *rotary evaporator*. Endapan yang didapat dilarutkan dalam aseton dan ditambahkan Reagen Jones. Kemudian didiamkan beberapa jam untuk memberikan hasil yang lebih baik. Larutan yang didapat diekstraksi dengan etil asetat. Hasil ekstrak kemudian diuapkan.

Pembuatan reagen Jones: 3,35 gram CrO_3 ditambahkan 2,5 mL air dan diaduk. Setelah itu ditambahkan 3 mL H_2SO_4 pekat dan 12,5 mL air.

Uji Aktivitas Antioksidan dengan menggunakan metode TLC-Fluorescence

Sebelum digunakan, plat KLT diaktifkan terlebih dahulu dengan cara dipanaskan dalam oven pada suhu 105°C selama 30 menit. Kemudian sampel yang akan diuji keberadaan aktivitas antioksidannya ditotolkan pada plat KLT dan dikembangkan dengan sistem pengembang yang dapat menghasilkan pemisahan dengan baik sama seperti uji KLT pada tahap sebelumnya. Lalu plat KLT yang telah dikembangkan tersebut dicelup selama 5 detik ke dalam larutan asam oleat 3% dalam n-hexana. Kemudian plat KLT tersebut diradiasi dengan sinar UV 254 nm secara kontinu. Pengamatan dilakukan tiap 15 menit. Waktu yang dibutuhkan oleh tiap bercak yang berfluoresensi untuk berubah (waktu induksi) dicatat.

Identifikasi

Hasil yang didapat diidentifikasi dengan FT-IR, Spektrofotometer UV, dan diukur titik lelehnya.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi Kurkumin

Isolasi senyawa kurkumin dilakukan dengan menggunakan soxlet dan pelarut etanol. Hal ini dimaksudkan untuk memisahkan kurkumin yang terkandung di dalam rimpang kunyit. Pada metoda ini, sebanyak 35 gram bubuk kunyit kering dibungkus dengan kertas saring kemudian dimasukkan ke dalam soxlet. Setelah itu dilakukan pemanasan selama 14 jam. Pada proses ini terjadi ekstraksi yang terus

menerus dimana bubuk kunyit akan selalu berinteraksi dengan pelarut, sehingga kurkumin yang terdapat dalam bubuk kunyit tersebut akan terbawa oleh pelarut dan terpisah dari bubuk kunyit.

Hasil ekstraksi selanjutnya dipekatkan dengan *rotary evaporator* sehingga diperoleh larutan kental berwarna merah kecoklatan. Setelah didiamkan selama beberapa hari, terbentuk kristal berbentuk jarum berwarna merah kecoklatan. Kristal dipisahkan dari larutannya dengan cara penyaringan. Kristal yang didapat dicuci dengan menggunakan n-hexana sampai air cucuannya tidak berwarna. Pencucian dilanjutkan dengan menggunakan pelarut yang agak lebih polar dari n-hexana yaitu diklorometana. Setelah pencucian warna kristal berubah menjadi lebih terang.

Ekstraksi dengan etanol memungkinkan terbawanya senyawa non-polar pada rimpang kunyit. Itulah sebabnya dilakukan pencucian kristal yang didapat dengan menggunakan pelarut n-hexana dan diklorometana. Kedua pelarut ini diharapkan dapat menghilangkan senyawa lain yang bersifat non polar yang masih menempel pada kristal. Sehingga akan didapatkan kristal kurkumin yang lebih murni.

Dari hasil pemisahan ini didapatkan kristal kurkumin sebanyak 0,4810 gram (1,3%). Uji KLT terhadap kristal dilakukan dengan melarutkan sedikit kristal ke dalam etanol, kemudian ditotolkan pada plat KLT berdampingan dengan standar kurkumin. Pelarut pengembang yang digunakan adalah etil asetat : etanol (2:1). Kedua spot ini memberikan harga R_f yang sama, yaitu 0,89. Kristal tersebut juga kemudian diukur titik lelehnya dan didapatkan titik lelehnya sebesar $182,8^\circ\text{C}$. Dari literatur diketahui bahwa titik leleh kurkumin sebesar 183°C , jadi dapat disimpulkan kurkumin hasil isolasi cukup murni.



Keterangan :

1 = Standar kurkumin

2 = Kurkumin hasil isolasi

$R_f = 0,89$

Gambar 1. Hasil uji KLT

Untuk lebih mempertegas bahwa hasil isolasi yang didapatkan adalah kurkumin, dilakukan identifikasi dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan juga spektrometer FT-IR. Hasil pengukuran dengan UV-Vis terlihat kemiripan antara standar dengan hasil isolasi, yaitu diperoleh $\lambda_{\text{max}} = 518,1$ nm untuk standar kurkumin dan $\lambda_{\text{max}} = 519,1$ nm untuk kurkumin hasil isolasi.

Hidrogenasi kurkumin

Dalam penelitian ini dilakukan hidrogenasi dengan cara reduksi menggunakan NaBH_4 dan dilanjutkan dengan oksidasi menggunakan reagen Jones. Sodium borohidrida adalah nukleofil yang dapat mereduksi aldehid dan keton sederhana menjadi alkohol dan biasanya bereaksi dengan α, β -unsaturated keton dengan cara yang sama dan memberikan alkohol dengan adisi langsung ke gugus karbonil. Borohidrida mereduksi tidak hanya gugus karbonil tapi juga ikatan rangkap, karena pada kenyataannya ikatan rangkap yang akan tereduksi lebih dahulu pada adisi konyugasi (ikatannya lebih lemah), diikuti adisi ke gugus karbonil. Selain menggunakan NaBH_4 , reagen lain yang biasa digunakan adalah LiAlH_4 yang merupakan reagen yang lebih kuat daripada NaBH_4 . Tetapi dibandingkan dengan LiAlH_4 , sodium borohidrida merupakan reagen yang lebih aman karena dalam reaksinya dapat menggunakan pelarut air dan alkohol seperti etanol dan metanol.

Karena tujuan awal dari hidrogenasi ini hanya untuk menghilangkan ikatan rangkap, maka keton yang sudah tereduksi menjadi alkohol perlu dioksidasi kembali. Salah satu caranya yaitu dengan menggunakan reagen Jones. Reagen Jones ini dibuat dengan cara melarutkan CrO_3 dalam air dan H_2SO_4 pekat. Ketika sampel dilarutkan dalam aseton, penambahan reagen jones akan mengoksidasi alkohol sekunder menjadi keton.

Pada percobaan, kurkumin dilarutkan dalam metanol kemudian ditambahkan NaBH_4 . Larutan kurkumin yang awalnya berwarna kuning, setelah penambahan NaBH_4 semakin lama berubah menjadi merah kecoklatan dan menghasilkan gas. Larutan ini distirer selama 30 menit untuk menyempurnakan dan mempercepat reaksi. Setelah reaksi selesai, ke dalam larutan ditambahkan sedikit air untuk menghilangkan NaBH_4 berlebih. Sampel 1 ini kemudian diuapkan dengan menggunakan *rotary evaporator*, untuk menghilangkan metanol. Hal ini dilakukan mengingat akan dilakukannya oksidasi menggunakan reagen kromat, jika di dalam sampel tersebut masih terdapat alkohol maka alkohol tersebut yang akan teroksidasi

terlebih dahulu, karena strukturnya yang lebih sederhana dibandingkan dengan sampel.

Setelah pelarut diuapkan, ke dalam sampel tersebut ditambahkan aseton dan juga reagen jones. Aseton ini melarutkan sampel dan juga reagen jones, tapi tidak akan bereaksi dengan kromat. Setelah didiamkan selama beberapa jam larutan berubah warna menjadi biru kehijauan yang menandakan adanya alkohol yang teroksidasi. Kemudian larutan ini diekstraksi dengan etil asetat untuk memisahkan produk yang diinginkan, dari larutan kromat. Hasil ekstrak diuapkan kembali hingga didapatkan kristal berwarna putih seberat 0,1170 gram. Kristal ini kemudian diidentifikasi dengan menggunakan FTIR dan juga spektrofotometer UV-Vis.

Identifikasi dengan UV-Vis menunjukkan bahwa kristal putih ini mempunyai $\lambda_{\text{max}} = 329,9$ nm yang jelas sangat berbeda dengan kurkumin awal.

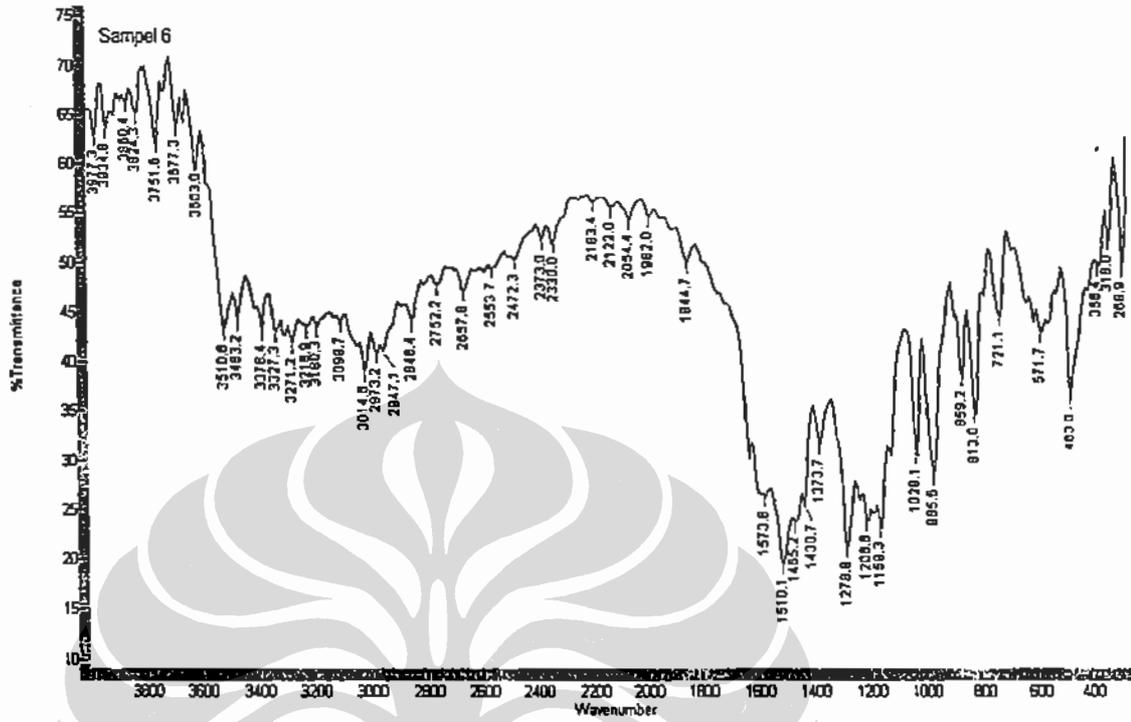
Uji Aktivitas antioksidan

Lemak dan minyak yang tersusun oleh asam lemak, akan mengalami proses oksidasi apabila dibiarkan kontak dengan udara atau dilakukan proses pemanasan. Faktor pemanasan dan radiasi UV merupakan faktor yang berperan penting dalam proses oksidasi pada penelitian ini.

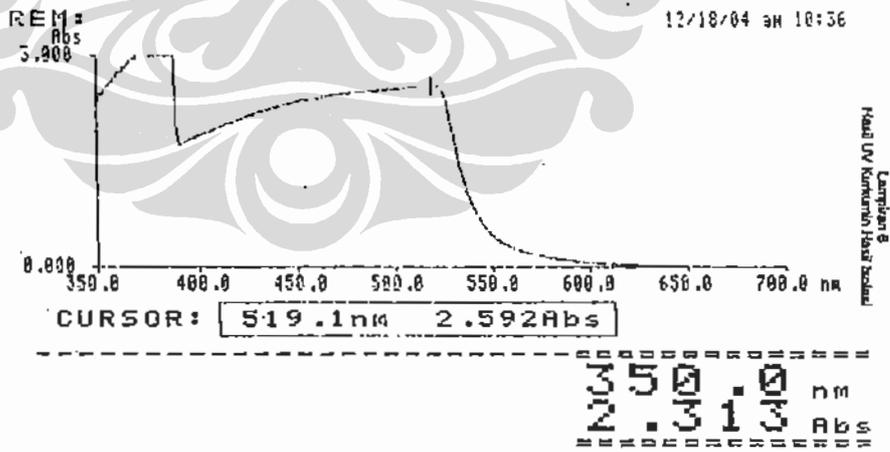
Metode TLC-Fluorescence biasanya digunakan sebagai metode pendahuluan, yaitu untuk mengetahui sejak awal ada atau tidak adanya aktivitas antioksidan pada suatu senyawa. Metode TLC-Fluorescence merupakan metode yang relatif sederhana, cepat dan murah. Walaupun begitu, metode ini dapat menunjukkan aktivitas antioksidan.

Dengan metode ini, aktivitas antioksidan ditunjukkan dengan pengamatan bertahannya spot pada KLT menuju menghilangnya spot, ketika plat KLT ini diradiasi dengan sinar UV pada panjang gelombang 254 nm. Perubahan ini menunjukkan telah terjadinya proses oksidasi pada asam oleat, sehingga oksidasi ini akan berakibat terhadap spot sampel yang diuji. Semakin bertahannya sampel, semakin bersifat antioksidan.

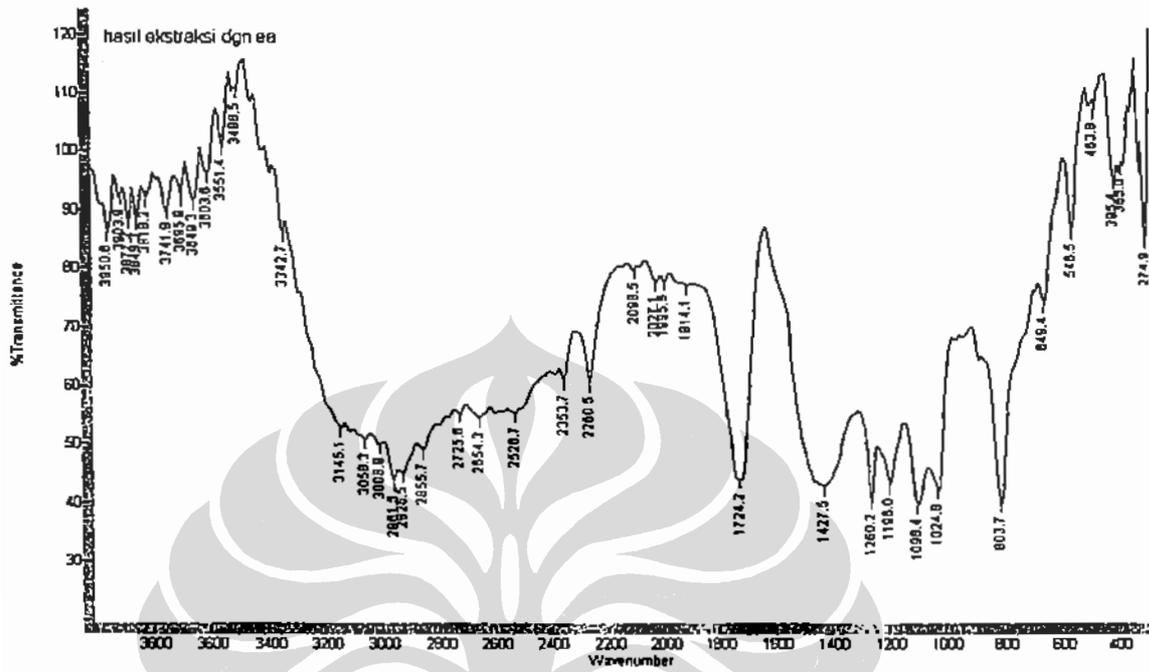
Uji aktivitas ini dilakukan terhadap kurkumin, kurkumin terhidrogenasi dan DL- α tokoferol sebagai pembanding. Pada awalnya, terlihat spot berwarna pada plat KLT, setelah diradiasi dengan lampu UV pada $\lambda = 254$ nm dengan jangka waktu tertentu, terlihat semakin lama warna spot semakin berkurang dan pada akhirnya hilang. Waktu yang diperlukan oleh bercak untuk bertahan (masih berwarna) menandakan waktu induksi komponen.



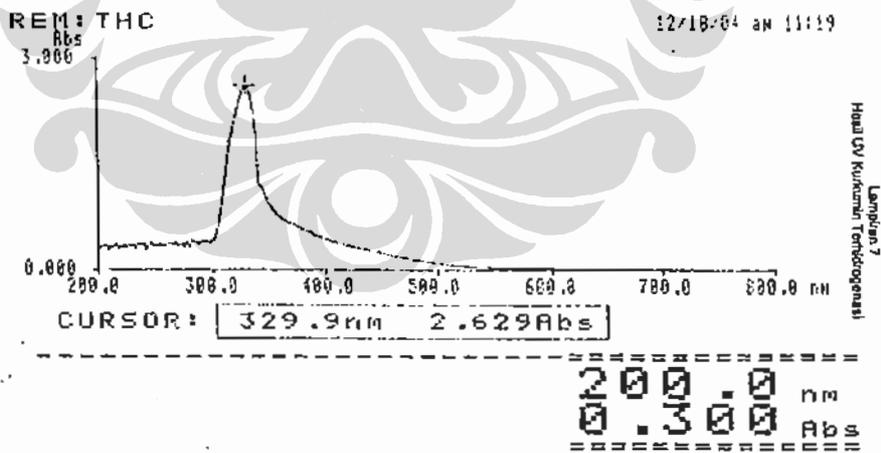
Gambar 2. FT-IR kurkumin hasil isolasi.



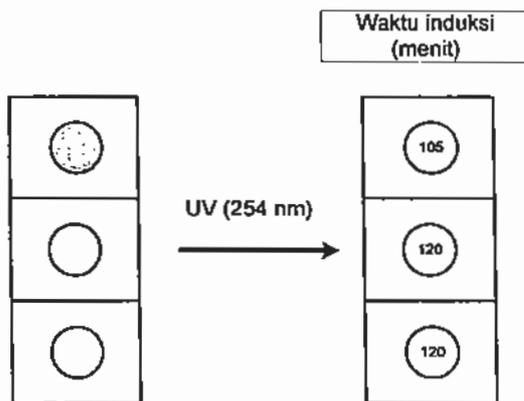
Gambar 3. Spektrum UV-Vis kurkumin hasil isolasi



Gambar 4. FT-IR kurkumin terhidrogenasi.



Gambar 5. Spektrum UV-Vis kurkumin erhidrogenasi.



Gambar 6. Hasil uji aktivitas antioksidan

Keterangan :

Atas : kurkumin
Tengah: kurkumin terhidrogenasi
Bawah : DL- α -Tokoferol

Bertahannya warna sampel pada spot menunjukkan bahwa sampel tersebut masih mempunyai kemampuan antioksidan, menghambat reaksi oksidasi asam oleat. Dan hilangnya warna menunjukkan asam oleat sudah mulai teroksidasi. Semakin lama warna sampel bertahan berarti semakin besar kemampuan sampel tersebut untuk melindungi asam oleat, semakin baik sebagai antioksidan.

Menurut hasil uji aktivitas dengan metode ini, didapatkan data bahwa waktu induksi untuk kurkumin sebesar 105 menit, sedangkan untuk kurkumin terhidrogenasi 120 menit, dan untuk tokoferol sampai saat itu warnanya masih bertahan. Berarti dilihat dari waktu induksinya dapat disimpulkan bahwa diantara ketiganya, tokoferol memiliki aktivitas antioksidan yang paling besar, diikuti oleh kurkumin terhidrogenasi dan kurkumin.

4. KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan bahwa :

1. Kurkumin hasil isolasi didapatkan sebanyak 0,4810 gram (1,3%).
2. Kurkumin terhidrogenasi yang didapatkan berupa kristal putih sebanyak 0,117 gram (31,45%).
3. Kurkumin terhidrogenasi memiliki waktu induksi 120 menit, berada di antara kurkumin (105 menit) dan DL- α -Tokoferol (> 120 menit).
4. Urutan aktivitas antioksidan: tokoferol > kurkumin terhidrogenasi > kurkumin.

DAFTAR ACUAN

1. Suhanah, *Studi Isolasi dan Aktivitas Radical Scavenger (Penangkap Radikal) rimpang kunyit (Curcuma longa)*, Departemen Kimia, Depok, 2003.
2. CAC. Araujo, LL. Leon. *Biological Activities of Curcuma longa L.*, Vol. 96(5), 723-728. 2001.
3. Prokash, Aruna. *Antioxidant Activity*, Medallion Lab. Analytical Progress, Vol. 19(2), 1-5. 2001.
4. Guddadarangavanahally K.J., Bhabani S.J., Pradeep S.N., Kunnumpurath K.S. *Evaluation of antioxidant activities and antimutagenicity of Turmeric Oil : A Byproduct from Curcumin Production*, Vol. 57c, 828-835. 2002.
5. Hiserodt R., Thomas G., Hartman Chi-Ting H., and Robert T.R. *Characterization of Powdered Turmeric by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. J.Chromatogr., Vol.740, 51-63. 1996.
6. Elizah, *Karakteristik senyawa aktif antioksidan dari kulit batang pala (Myristica fragrans)*, Departemen Kimia UI, 2001.
7. Riswiyanto. S. *Reaksi dan Mekanisme*. Departemen Kimia UI.
8. Smith, Michael B., *Organic synthesis 2nd ed.*, McGraw Hill, New York, 2002.