

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kunyit

Kunyit dikenal dengan beberapa nama daerah antara lain Kunyit (Jawa), Kunyit (Sumatera), Kunyik (Nusa Tenggara), Kuni (Sulawesi) dan Kulin (Maluku). Kunyit merupakan tumbuhan daerah subtropis sampai tropis dan tumbuh subur di dataran rendah antara 90 meter sampai dengan 2000 meter di atas permukaan laut. Tinggi tanaman kunyit sekitar 70 cm. Batang tanaman ini semu dan basah. Pelepah daunnya membentuk batang dengan helaian daun berbentuk bulat telur. Rimpangnya memiliki banyak cabang dengan kulit luarnya berwarna jingga kecoklatan. Buah daging rimpang kunyit berwarna merah jingga kekuning-kuningan (Thomas, 1989). Klasifikasi kunyit menurut Linnaeus adalah:

Kingdom : Plantae
Phylum : Magnoliophyta
Kelas : Liliopsida
Subkelas : Zingiberidae
Ordo : Zingiberales
Famili : Zingiberaceae
Genus : Curcuma
Spesies : Curcuma longa Linn.

Bagian yang sering dimanfaatkan sebagai obat adalah rimpang, untuk antikoagulan, antiedemik, menurunkan tekanan darah, obat malaria, obat cacing, obat sakit perut, memperbanyak ASI, stimulan, mengobati keseleo, memar dan rematik. Kandungan utama dalam rimpang kunyit adalah kurkuminoid yang terdiri

dari kurkumin, demetoksikurkumin dan bis-demetoksikurkumin. Kandungan lainnya antara lain air, protein, lemak, mineral, serat kasar, karbohidrat, pati, karoten, tanin, dan minyak atsiri.

Kurkuminoid pada kunyit berkhasiat sebagai antihepatotoksik (Kiso *et al.*, 1983) enthelmintik, antiedemik, analgesic. Selain itu kurkumin juga dapat berfungsi sebagai antiinflamasi dan antioksidan (Masuda *et al.*, 1993). Menurut Supriadi, kurkumin juga berkhasiat mematikan kuman dan menghilangkan rasa kembung karena dinding empedu dirangsang lebih giat untuk mengeluarkan cairan pemecah lemak. Minyak atsiri pada kunyit dapat bermanfaat untuk mengurangi gerakan usus yang kuat sehingga mampu mengobati diare. Selain itu, juga bisa digunakan untuk meredakan batuk dan anti kejang.

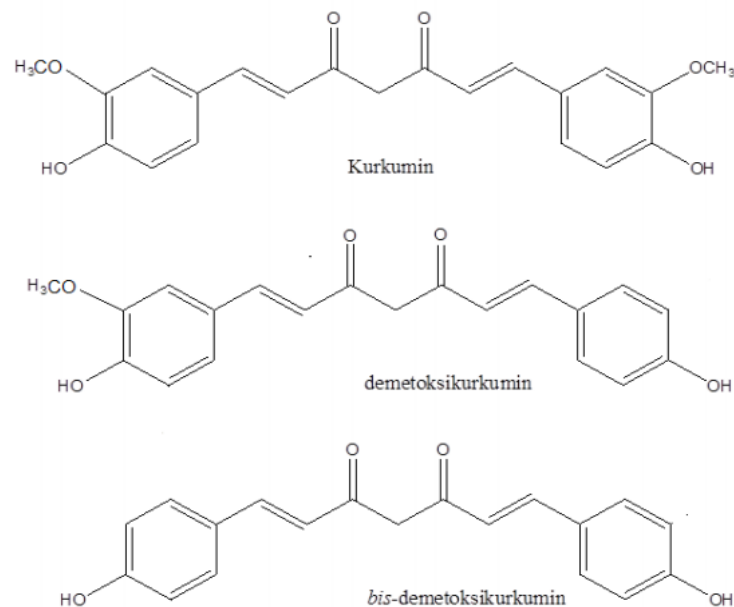


Gambar 1. Tanaman kunyit dan kunyit

2.2 Kurkumin

Kurkumin merupakan senyawa kurkuminoid yang merupakan pigmen warna kuning pada rimpang temulawak dan kunyit. Senyawa ini termasuk golongan fenolik. Kelarutan kurkumin sangat rendah dalam air dan eter, namun larut dalam pelarut organik seperti etanol dan asam asetat glasial. Kurkumin

stabil pada suasana asam, tidak stabil pada kondisi basa dan adanya cahaya. Pada kondisi basa dengan pH diatas 7,45, 90% kurkumin terdegradasi membentuk produk samping berupa *trans*-6-(4'-hidroksi-3'-metoksifenil)-2,4-diookso-5-heksenal (mayoritas), vanilin, asam ferulat dan feruloil metan. Sementara dengan adanya cahaya, kurkumin terdegradasi menjadi vanilin, asam vanilat, aldehid ferulat, asam ferulat dan 4-vinilguaiakol (Brat dkk, 2008). Struktur kimia kurkuminoid yang terdiri atas kurkumin, demetoksikurkumin dan bis-demetoksikurkumin ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur kimia kurkumin, demetoksikurkumin dan bis-demetoksikurkumin

Beberapa metode yang biasa diterapkan untuk analisis kuantitatif kurkuminoid dalam temulawak dan kunyit antara lain metode spektrofotometri uv-vis (Jayaprakasha dkk, 2005; Pothitirat & Gritsanapan, 2006). Panjang gelombang maksimal kurkumin adalah pada 420-430 nm dalam pelarut organik seperti metanol dan etanol, namun senyawa lain dalam ekstrak rimpang

temulawak dan kunyit yang memiliki gugus kromofor dapat menyerap pada panjang gelombang tersebut, sehingga mengganggu analisis (Jayaprakasha dkk, 2005).

2.3 Kurkuminoid

Kurkuminoid adalah zat berwarna kuning sampai kuning jingga, berbentuk serbuk dengan sedikit rasa pahit. Kelarutannya dalam aseton, alkohol, asam asetat glasial, dan alkali hidroksida. Kurkuminoid tidak larut dalam air dan dietil eter. Kurkuminoid mempunyai aroma khas dan tidak beracun.

Fraksi kurkuminoid dalam rimpang temulawak terdiri dari 2 komponen yaitu kurkumin, dan desmetoksi-kurkumin. Berbeda dengan fraksi kurkuminoid dalam kunyit yang terdiri dari 3 komponen ditambah bidesmetoksi kurkumin. Sebenarnya kandungan kurkuminoid dalam rimpang kunyit relatif lebih banyak bila dibandingkan dengan rimpang temulawak, namun sifat dari bidesmetoksi-kurkumin ini adalah aktivitas kerjanya terhadap sekresi empedu yang antagonis dengan kurkumin dan desmetoksi kurkumin.

Kurkuminoid dapat berubah warna pada lingkungan pH yang berbeda. Dalam suasana asam, kurkuminoid berwarna kuning jingga sedangkan dalam suasana basa berwarna merah. Hal itu dapat terjadi karena ada sistem tautometri dalam molekulnya. Kurkuminoid juga bersifat sensitiv terhadap cahaya, karena terjadi dekomposisi struktur berupa siklisasi kurkumin atau terjadi degradasi struktur.

2.4 Spektrofotometer

Spektrofotometer merupakan alat yang digunakan untuk mengukur absorbansi dengan cara melewatkan cahaya dengan panjang gelombang tertentu pada suatu obyek kaca atau kuarsa yang disebut kuvet. Sebagian dari

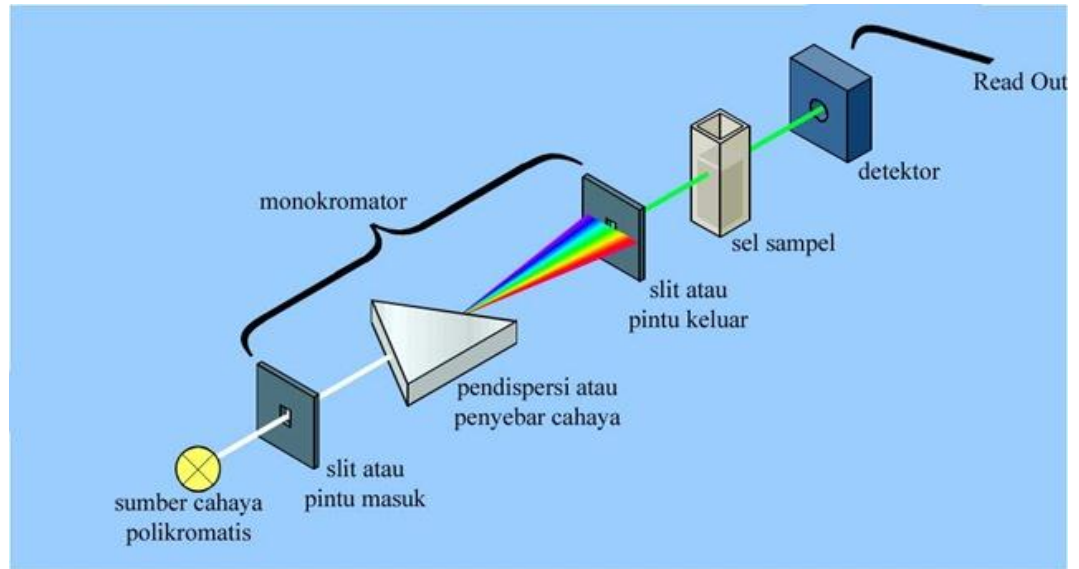
cahaya tersebut akan diserap dan sisanya akan dilewatkan. Nilai absorbansi dari cahaya yang dilewatkan akan sebanding dengan konsentrasi larutan didalam kuvet.

Spektrofotometer adalah alat yang terdiri dari spektrometer dan fotometer. Spektrometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diabsorpsi. Jadi spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang.

Kelebihan spektrofotometer dibandingkan fotometer adalah panjang gelombang dari sinar putih lebih dapat terseleksi dan ini diperoleh dengan alat pengurai seperti prisma, grating ataupun celah optis. Pada fotometer filter, sinar dengan panjang gelombang yang diinginkan diperoleh dengan berbagai filter dari berbagai warna yang mempunyai spesifikasi melewatkan trayek panjang gelombang tertentu.

Pada fotometer filter, tidak mungkin diperoleh panjang gelombang yang benar-benar monokromatis, melainkan suatu trayek panjang gelombang 30-40 nm. Sedangkan pada spektrofotometer, panjang gelombang yang benar-benar terseleksi dapat diperoleh dengan bantuan alat pengurai cahaya seperti prisma. Suatu spektrofotometer tersusun dari sumber spektrum tampak yang kontinyu, monokromator, sel pengabsorpsi untuk larutan sampel atau blangko dan suatu alat untuk mengukur perbedaan absorpsi antara sampel dan blangko ataupun pembanding.

Secara sederhana Instrumen spektrofotometri yang disebut spektrofotometer terdiri dari : sumber cahaya – monokromator – sel sampel – detektor – read out (pembaca).



Gambar 3. Instrumen Spektrofotometer

2.4.1 Komponen-komponen Spektrofotometer

a. Sumber Radiasi

Sumber energi radiasi yang biasa untuk daerah ultraviolet dan daerah cahaya tampak adalah sebuah lampu wolfram ataupun lampu tabung discas hidrogen (atau deuterium). Keباikan lampu Wolfram adalah energi radiasi yang dibebaskan tidak bervariasi pada berbagai panjang gelombang. Jika potensial tidak stabil, akan didapatkan energi yang bervariasi. Untuk mengkompensasi hal ini maka dilakukan pengukuran transmittan larutan sampel selalu disertai larutan panjang pembanding.

b. Monokromator

Monokromator berfungsi mengubah cahaya polikromatis menjadi cahaya yang monokromatis. Alatnya dapat berupa prisma atau kisi difraksi. Untuk mengarahkan sinar monokromatis yang diinginkan dari hasil

penguraian ini digunakan celah. Jika celah posisinya tetap, maka prisma atau gratingnya yang dirotasikan untuk menghasilkan panjang gelombang yang diinginkan. Ada dua tipe prisma yaitu susunan Cornu yang menggunakan sudut 60° dan susunan Littrow yang menggunakan prisma yang sisinya tegak lurus dengan arah sinar yang berlapis aluminium serta mempunyai sudut optik 30° .

c. Kuvet

Pada pengukuran di daerah tampak, kuvet kaca atau kuvet kaca korex dapat digunakan, tetapi untuk pengukuran pada daerah UV kita harus menggunakan sel karsa karena gelas tidak tembus cahaya pada daerah ini. Umumnya tebal kuvetnya adalah 10 mm, tetapi yang lebih kecil atau yang lebih besar dapat digunakan. Sel yang biasa digunakan berbentuk persegi atau berbentuk silinder. Sel yang baik adalah kuarsa atau gelas hasil leburan serta seragam keseluruhannya.

d. Detektor

Peranan detektor adalah memberikan respon terhadap cahaya pada berbagai panjang gelombang. Dalam detektor diharapkan kepekaan tinggi di dalam spektral yang penting, tanggap linier untuk tenaga radiasi, waktu tanggap yang cepat, dapat dipengaruhi oleh amplifikasi dan tingkat stabilitas yang tinggi.

e. Amplifier

Amplifier merupakan rangkaian yang memperkuat pembacaan dari detektor. Dimana energi cahaya yang dihasilkan diubah menjadi energi listrik yang bisa dibaca dengan baik oleh rekorder.

f. Rekorder

Alat yang membaca energi yang diperkuat oleh amplifiser berupa angka. Angka tersebut dapat berupa transmittan atau absorbansi (Khopkar, 1990; Day dan A. L. Underwood, 1981)

2.4.2 Daftar Panjang Gelombang dan Warna Komplementer

Apabila radiasi atau cahaya putih dilewatkan melalui larutan yang berwarna maka radiasi dengan panjang gelombang tertentu akan diserap secara selektif dan radiasi sinar lainnya akan diteruskan. Absorbansi maksimum dari larutan berwarna terjadi pada daerah warna yang berlawanan dengan warna yang diamati, misalnya larutan berwarna merah akan menyerap radiasi maksimum pada daerah warna hijau. Dengan kata lain warna yang diserap adalah warna komplementer dari warna yang diamati (Suharta, 2005).

Tabel 1. Daftar panjang gelombang dan warna komplementer

Panjang gelombang (nm)	Warna warna yang diserap	Warna komplementer (warna yang terlihat)
400 – 435	Ungu	Hijau kekuningan
435 – 480	Biru	Kuning
480 – 490	Biru kehijauan	Jingga
490 – 500	Hijau kebiruan	Merah
500 – 560	Hijau	Ungu kemerahan
560 – 580	Hijau kekuningan	Ungu
580 – 595	Kuning	Biru
595 – 610	Jingga	Biru kehijauan
610 – 800	Merah	Hijau kebiruan

2.4.3 Tahapan Analisa

Tahap analisa dengan menggunakan spektrofotometri terdiri dari 3 tahap yaitu sebagai berikut:

- Pemilihan panjang gelombang

Panjang gelombang sinar yang digunakan harus dipilih karena komponen yang akan dianalisa menyerap sinar tersebut semaksimal mungkin. Dengan demikian penyerapan sinar tidak dipengaruhi oleh komponen pengganggu yang ada dalam analit. Jika analit mempunyai warna tertentu maka unsur komplementernya merupakan bagian panjang gelombang maksimum yang sesuai untuk analisa tersebut. Panjang gelombang dapat ditentukan dengan membuat kurva hubungan antara serapan dan panjang gelombang yang menghasilkan serapan tertinggi merupakan panjang gelombang maksimum.

- Pembuatan kurva kalibrasi

Kurva kalibrasi ditetapkan dengan pengukuran serapan dengan berbagai pengenceran larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya dengan tepat. Kurva linier hubungan antara konsentrasi dengan serapan larutan baku yang diperoleh digunakan untuk penentuan persamaan garis regresinya. Persamaan regresi linier ini digunakan untuk analisa kuantitatif suatu senyawa.

- Penetapan kadar sampel

Penetapan kadar senyawa yang terdapat dalam sampel dianalisa berdasarkan tahap-tahapan perlakuan. Larutan yang diperoleh dengan memberikan perlakuan kondisi yang sesuai dengan larutan standar diukur dengan cara spektrofotometri pada panjang gelombang maksimum dan

hasilnya disesuaikan dengan kurva pembanding, sedangkan kadar sampel dihitung berdasarkan persamaan regresinya linier yaitu:

$$Y = a + bx \qquad A = a + bc$$

Dimana : A = absorbansi a = titik perpotongan

b = slope c = konsentrasi

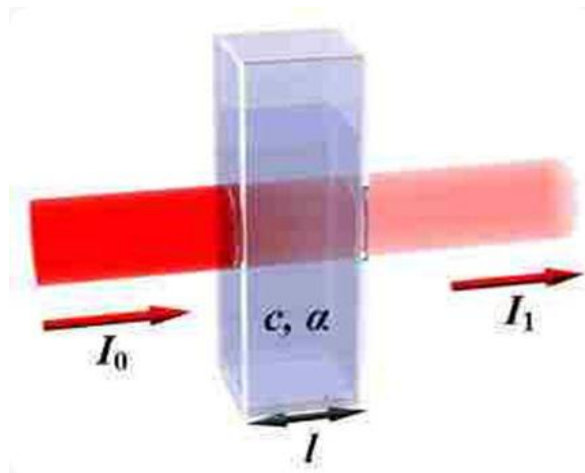
2.4.4 Proses Absorpsi Cahaya pada Spektrofotometri

Ketika cahaya dengan berbagai panjang gelombang (cahaya polikromatis) mengenai suatu zat, maka cahaya dengan panjang gelombang tertentu saja yang akan diserap. Di dalam suatu molekul yang memegang peranan penting adalah elektron valensi dari setiap atom yang ada hingga terbentuk suatu materi. Elektron-elektron yang dimiliki oleh suatu molekul dapat berpindah (eksitasi), berputar (rotasi) dan bergetar (vibrasi) jika dikenai suatu energi.

Jika zat menyerap cahaya tampak dan ultraviolet maka akan terjadi perpindahan elektron dari keadaan dasar menuju ke keadaan tereksitasi. Perpindahan elektron ini disebut transisielektronik. Apabila cahaya yang diserap adalah cahaya inframerah maka elektron yang ada dalam atom atau elektron ikatan pada suatu molekul dapat hanya akan bergetar (vibrasi). Sedangkan gerakan berputar elektron terjadi pada energi yang lebih rendah lagi misalnya pada gelombang radio.

Atas dasar inilah spektrofotometri dirancang untuk mengukur konsentrasi yang ada dalam suatu sampel. Dimana zat yang ada dalam sel sampel disinari dengan cahaya yang memiliki panjang gelombang tertentu. Ketika cahaya mengenai sampel sebagian akan diserap, sebagian akan dihamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan.

Pada spektrofotometri, cahaya datang atau cahaya masuk atau cahaya yang mengenai permukaan zat dan cahaya setelah melewati zat tidak dapat diukur, yang dapat diukur adalah I_t/I_0 atau I_0/I_t (perbandingan cahaya datang dengan cahaya setelah melewati materi (sampel)). Proses penyerapan cahaya oleh suatu zat dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 4. Proses Penyerapan Cahaya oleh Zat dalam Sampel

Dari gambar diatas terlihat bahwa zat sebelum melewati sel sampel lebih terang atau lebih banyak di banding cahaya setelah melewati sel sampel. Cahaya yang diserap diukur sebagai absorbansi (A), sedangkan cahaya yang hamburkan diukur sebagai transmitansi (T), dinyatakan dengan hukum lambert-beer atau Hukum Beer, berbunyi: “jumlah radiasi cahaya tampak (ultraviolet, inframerah dan sebagainya) yang diserap atau ditransmisikan oleh suatu larutan merupakan suatu fungsi eksponen dari konsentrasi zat dan tebal larutan”.

Berdasarkan hukum Lambert-Beer, rumus yang digunakan untuk menghitung banyaknya cahaya yang dihamburkan:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \text{ atau } \% T = \frac{I_t}{I_0} \times 100 \%$$

Dan absorbansi dinyatakan dengan rumus:

$$A = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_0}$$

Dimana I_0 merupakan intensitas cahaya datang dan I_t atau I_1 adalah intensitas cahaya setelah melewati sampel.

Rumus yang diturunkan dari Hukum Beer dapat ditulis sebagai:

$$A = a.b.c \text{ atau } A = \epsilon.b.c$$

Dimana:

A = Absorbansi

a = Tetapan absorbtivitas (jika konsentrasi larutan yang diukur dalam ppm)

c = Konsentrasi larutan yang diukur

ϵ = Tetapan absorbtivitas molar (jika konsentrasi larutan yang diukur dalam ppm)

b atau terkadang digunakan l = Tebal larutan (tebal kuvet diperhitungkan juga umumnya 1cm).

Spektrofotometer modern dikalibrasi secara langsung dalam satuan absorbansi. (Dalam beberapa buku lama $\log I_0/I$ disebut densitas optik dan l digunakan sebagai ganti simbol P). Perbandingan I/I_0 disebut transmitans (T), dan beberapa instrumen disajikan dalam % transmitans, $(I/I_0) \times 100$. Sehingga hubungan absorbansi dan transmitans dapat ditulis sebagai :

$$A = -\log T$$

Dengan menggunakan beberapa instrumen, hasil pengukuran tercatat sebagai 56 transmitansi dan absorbansi dihitung dengan menggunakan rumus tersebut. Dari pembahasan diatas dapat dikatakan bahwa konsentrasi dari suatu unsur berwarna harus sebanding dengan intensitas warna larutan. Ini adalah dasar pengukuran yang menggunakan pembandingan visual dimana intensitas warna dari suatu larutan dari suatu unsur yang konsentrasinya tidak diketahui

dibandingkan dengan intensitas warna dari sejumlah larutan yang diketahui konsentrasinya.

2.5 Spektrofotometer Visible

Spektrofotometri visible disebut juga spektrofotometri sinar tampak. Pada spektrofotometri ini yang digunakan sebagai sumber sinar/energi adalah cahaya tampak (visible). Cahaya visible termasuk spektrum elektromagnetik yang dapat ditangkap oleh mata manusia. Panjang gelombang sinar tampak adalah 400 sampai 800 nm. Sehingga semua sinar yang dapat dilihat oleh kita, entah itu putih, merah, biru, hijau, apapun, selama ia dapat dilihat oleh mata, maka sinar tersebut termasuk ke dalam sinar tampak (visible).

Sumber sinar tampak yang umumnya dipakai pada spektro visible adalah lampu Tungsten. Tungsten yang dikenal juga dengan nama Wolfram merupakan unsur kimia dengan simbol W dan no atom 74. Tungsten mempunyai titik didih yang tertinggi (3422 °C) dibanding logam lainnya. Karena sifat inilah maka ia digunakan sebagai sumber lampu. Sampel yang dapat dianalisa dengan metode ini hanya sample yang memiliki warna. Hal ini menjadi kelemahan tersendiri dari metode spektrofotometri visible. Oleh karena itu, untuk sample yang tidak memiliki warna harus terlebih dulu dibuat berwarna dengan menggunakan reagent spesifik yang akan menghasilkan senyawa berwarna. Reagent yang digunakan harus betul-betul spesifik hanya bereaksi dengan analat yang akan dianalisa. Selain itu juga produk senyawa berwarna yang dihasilkan harus benar-benar stabil.