

PEMANFAATAN EKSTRAK TANAMAN KETAN HITAM (*Oryza sativa Glutinosa*) SEBAGAI INDIKATOR ASAM BASA

Muhammad Arief Hasibuan*, Elva Yasmi Amran, Susilawati*****

Email : muhammad.arief.hasibuan@gmail.com, elvayasmi@gmail.com, wati.susila@ymail.com

No.Hp:085225909170

Program Studi Pendidikan Kimia
Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan
Universitas Riau

***Abstract:** Research was conducted with the aims to determine pH range, percentage acid base indicator titration error, and stability of *Oryza sativa Glutinosa* extract as acid base indicator. *Oryza sativa Glutinosa* grains respectively extracted with maseration using ethanol (HCl 1%). pH range determined by added the extract into buffer solutions pH 1-9. Percentage acid base indicator titration error determined by applied the extract in strong acid-strong base, weak acid-strong base, strong acid-weak base titration. The stability determined by applied the extract in strong acid- strong base titration for 4 (four) months with interval 1 (one) month. The pH range known at 6-7. Percentage acid base indicator titration error were $0,0714 \pm 0,0736$ % for strong acid-strong base titration, $0,0495 \pm 0,0379$ % for weak acid- strong base, and $3,5635 \pm 1,1621$ % for strong acid-weak base. The stability of the extract shown by small percentage acid base indicator titration error about $0,0803 \pm 0,0416$ %.*

Keywords : *Oryza sativa Glutinosa, Acid Base Indicator, Titration*

PEMANFAATAN EKSTRAK TANAMAN KETAN HITAM (*Oryza sativa Glutinosa*) SEBAGAI INDIKATOR ASAM BASA

Muhammad Arief Hasibuan*, Elva Yasmi Amran, Susilawati*****

Email : muhammad.arief.hasibuan@gmail.com, elvayasmi@gmail.com, wati.susila@ymail.com

No.Hp:085225909170

Program Studi Pendidikan Kimia
Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan
Universitas Riau

Abstrak: Telah dilakukan penelitian mengenai penentuan trayek pH, persen kesalahan titrasi asam basa, dan stabilitas dari ekstrak ketan hitam (*Oryza sativa Glutinosa*) sebagai indikator asam basa. Biji ketan hitam diekstraksi secara maserasi menggunakan etanol (HCl 1%). Trayek ph ditetntukan dengan menambahkan ekstrak ketan hitam ke dalam larutan buffer ph 1-9. Persen kesalahan titrasi ditentukan dengan perlakuan pada titrasi asam kuat-basa kuat, asam lemah-basa kuat, dan asam kuat-basa lemah. Stabilitas ekstrak ketan hitam diukur dengan perlakuan titrasi asam kuat-basa kuat selama 4 (empat) bulan dengan interval 1 (satu) bulan. Trayek ph ekstrak ketan hitam adalah 6-7. Persen kesalahan titrasi oleh indikator ekstrak ketan hitam adalah $0,0714 \pm 0,0736$ % untuk titrasi asam kuat-basa kuat, $0,0495 \pm 0,0379$ % untuk titrasi asam lemah-basa kuat, $3,5635 \pm 1,1621$ % untuk titrasi asam kuat-basa lemah. Kestabilan ekstrak ketan hitam ditunjukkan oleh kecilnya persen kesalahan titrasi yaitu $0,0803 \pm 0,0416$ %.

Keywords : *Oryza sativa Glutinosa*, Indikator Asam Basa, Titrasi

PENDAHULUAN

Tanaman secara umum terdiri dari bagian akar, batang, daun, bunga, dan buah. Di antara bagian-bagian tanaman tersebut ada yang memiliki pigmen warna. Pigmen warna merupakan senyawa metabolit sekunder yang diproduksi dari proses metabolisme sekunder tanaman. Pigmen warna pada tanaman memiliki warna yang beraneka ragam, seperti hijau yang berasal dari klorofil, kuning dari kurkuminoid, merah dari antosianin. Bagian tanaman yang memiliki warna hampir seluruhnya dapat digunakan sebagai indikator asam basa karena dapat berubah warna pada suasana asam dan basa walaupun kadang-kadang perubahan warna tersebut kurang jelas atau hampir mirip untuk perubahan pH tertentu (Siti Marwati, 2010).

Indikator asam basa adalah suatu zat yang warnanya berbeda-beda sesuai dengan konsentrasi ion hidrogen. Indikator asam basa umumnya merupakan suatu asam atau basa organik lemah yang dipakai dalam larutan yang sangat encer. Molekul-molekul indikator yang tidak terdisosiasi mempunyai warna yang berbeda dengan hasil disosiasinya (Willibrordus Harjadi, 1990). Indikator asam basa digunakan sebagai petunjuk kapan suatu titrasi asam basa harus diakhiri. Titrasi merupakan proses dari suatu metode pemeriksaan kimia yang dilakukan untuk menentukan kuantitas atau kadar suatu unsur/senyawa dari suatu perwakilan sampel berdasarkan pengukuran volume larutan pereaksi untuk bereaksi secara stoikiometri dengan zat yang ditentukan. Beberapa indikator titrasi asam basa saat ini telah banyak digunakan seperti *phenolphthalein* (PP), *bromothymol blue* (BB), *methyl orange*, *methyl red* dan *alizarin yellow*.

Indikator asam-basa dapat diperoleh secara langsung dari alam. Menurut Mulyono (2010) sumber indikator asam basa alami dapat berasal dari tanaman (akar, daun, bunga, buah, atau biji) dan dapat dibuat melalui ekstraksi dengan pelarut yang sesuai. Beberapa penelitian mengenai pemanfaatan ekstrak pigmen tanaman sebagai indikator asam basa telah dilakukan. Izonfuo *et al* (2006) melaporkan bahwa pigmen warna antosianin dari ekstrak tanaman rosella (*Hibiscus Sabdariffa*) dan ekstrak tanaman binahong (*Basella alba*) dapat digunakan sebagai indikator pada titrasi asam basa. Indikator ekstrak tanaman rosella (*Hibiscus Sabdariffa*) memiliki trayek pH 3,79 – 7,70 dengan perubahan warna dari merah muda (asam) ke hijau (basa). Sedangkan ekstrak tanaman binahong (*Basella alba*) memiliki trayek pH 6,68 – 8,66 dengan perubahan warna dari merah muda (asam) ke hijau (basa). Senyawa antosianin yang terdapat pada biji ketan hitam merupakan antosianin jenis sianidin-3-glikosida.

Berdasarkan literatur penelitian tentang indikator asam basa, ekstrak tanaman ketan hitam yang mengandung senyawa antosianin berpotensi dapat digunakan sebagai indikator asam basa alami. Pengujian ekstrak tanaman ketan hitam sebagai indikator pada titrasi asam basa perlu dilakukan dengan menentukan trayek pH, persen kesalahan teoritis dan kestabilan dalam rentang waktu tertentu.

METODE PENELITIAN

Penelitian dilaksanakan dari bulan Agustus tahun 2015 sampai dengan Mei tahun 2016 di Laboratorium Pendidikan Kimia Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan Universitas Riau. Pengukuran spektrum tampak senyawa hasil ekstraksi dilakukan di Laboratorium Pengujian dan Analisa Kimia Fakultas Teknik Universitas Riau.

Peralatan

Peralatan yang digunakan pada penelitian adalah gelas kimia, labu ukur, pipet volume, erlenmeyer, termometer, pipet tetes, tabung reaksi, kaca arloji, batang pengaduk, spatula, seperangkat alat titrasi, neraca digital analitik *Ohaus* dengan nomor serial PA214, *rotary vacuum evaporator Büchi* dengan nomor serial R-200, spektrofotometer sinar tampak *Spectronic 20 Genesys* dengan nomor serial S-2000.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian adalah biji tanaman ketan hitam, etanol teknis (*CV. Agung Menara Abadi*), metanol (*p.a*), larutan HCl 37%, (*Germany: Merck*); larutan CH₃COOH (asam asetat), (*Germany: Merck*); larutan NH₄OH 25%, (*Germany: Merck*); (*Germany: Merck*); padatan NaOH (*Germany: Merck*); larutan buffer pH 1–9 (*Germany: Merck*); FeCl₃, pita Mg, fenolftalein, metil jingga, aluminium foil, kertas saring dan akuades.

Prosedur Penelitian

Pengambilan dan Persiapan Sampel

Sampel biji ketan hitam diperoleh secara acak dari pasar tradisional kecamatan Tampan, Pekanbaru. Sebelum dimaserasi, biji ketan hitam dipisahkan dari pengotor yang terdapat dalam kemasan seperti batu dan kulitnya.

Pembuatan ekstrak pekat ketan hitam

Pembuatan ekstrak pekat ketan hitam dengan pelarut etanol-HCl dengan cara maserasi (perendaman) 50 gram biji ketan hitam menggunakan 100 mL etanol 95% (mengandung HCl pekat 1%) selama 24 jam. Setelah direndam selama 24 jam, ekstrak disaring menggunakan kertas saring kasar. Selanjutnya dilakukan pemekatan ekstrak menggunakan *rotary vacuum evaporator* pada 60 rpm selama 1,5 jam (Nanik Suhartatik, *dkk.*, 2013). Ekstrak pekat disimpan dalam botol gelap dan tertutup.

Pembuatan ekstrak pekat hitam dengan pelarut air-HCl menggunakan prosedur yang sama dengan pembuatan ekstrak pekat hitam dengan pelarut etanol-HCl. Perbedaannya pelarut yang digunakan aquadest dan waktu pemekatan selama 6 jam.

Pembuatan ekstrak Ekstrak pekat hitam dengan pelarut metanol-HCl (untuk pengukuran absorbansi menggunakan sinar tampak) menggunakan prosedur yang sama dengan pembuatan ekstrak pekat hitam dengan pelarut etanol-HCl. Perbedaannya pelarut yang digunakan adalah metanol.

Uji Kualitatif Ekstrak Ketan hitam

Uji kualitatif senyawa fenol dilakukan dengan memasukkan 5 ml ekstrak ketan hitam ke dalam tabung reaksi. Dimasukkan satu potong pita Magnesium (1 cm) kemudian ditambahkan beberapa tetes HCl pekat. Uji positif menghasilkan warna merah muda, merah, atau hijau kebiruan

Uji kualitatif senyawa golongan flavonoid dilakukan dengan memasukkan 5 ml ekstrak ketan hitam ke dalam tabung reaksi kemudian ditambahkan beberapa tetes larutan besi (III) klorida 1% (FeCl_3). Diamati, jika ekstrak mengandung senyawa fenol maka akan diperoleh larutan berwarna hijau, merah ungu, biru atau hitam yang kuat

Pengukuran absorbansi ekstrak ketan hitam dilakukan dengan cara mengencerkan ekstrak pekat ketan hitam (pelarut metanol-HCl) lalu diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer cahaya tampak dengan panjang gelombang 400-600 nm.

Penentuan Trayek pH

Sebanyak 5 ml larutan buffer pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 dan 9 dimasukkan ke dalam tabung reaksi yang telah diberi tanda sesuai nilai pH. Kemudian, sebanyak 1 tetes ekstrak ketan hitam dimasukkan ke dalam tabung reaksi yang telah berisi larutan buffer. Selanjutnya diamati (jika warna yang dihasilkan kurang tampak, maka dapat dilakukan penambahan indikator) dan dicatat perubahan warna yang terjadi pada setiap tabung reaksi. Pengulangan dilakukan sebanyak tiga kali.

Aplikasi Ekstrak Pekat Ketan Hitam (Pelarut Etanol-HCl) Pada Titration Asam Kuat Dengan Basa Kuat

Perlakuan titrasi HCl dengan NaOH menggunakan indikator fenolftalein dilakukan dengan cara sebanyak 20 ml larutan HCl 0,1 N dipipet dengan tepat ke dalam Erlenmeyer 250 mL. kemudian ditambahkan 3 tetes fenolftalein dan mentitrasinya dengan larutan NaOH 0,1 N hingga terbentuk warna merah muda. Dicatat volume NaOH 0,1 N terpakai dan diulangi sebanyak tiga kali. Dihitung rata-rata volume NaOH 0,1 N terpakai beserta standar deviasinya.

Perlakuan titrasi HCl dengan NaOH menggunakan indikator ekstrak pekat ketan hitam dilakukan sama seperti perlakuan titrasi HCl dengan NaOH menggunakan indikator fenolftalein. Perbedaannya digunakan indikator ekstrak pekat ketan hitam dan titrasi diakhiri hingga terbentuk warna bening kehijauan.

Pembuatan kurva titrasi HCl dengan NaOH dilakukan dengan cara sebanyak 20 ml larutan HCl 0,1 N dipipet dengan tepat ke dalam Erlenmeyer 250 mL. Mentitrasinya dengan larutan NaOH 0,1 N dengan melakukan pengukuran pH setiap penambahan 2 ml NaOH 0,1 N hingga penambahan mencapai 30 ml. Menggambarkan data dalam bentuk grafik.

Aplikasi Ekstrak Pekat Ketan Hitam (Pelarut Etanol-HCl) Pada Titration Asam Lemah Dengan Basa Kuat

Perlakuan titrasi CH_3COOH dengan NaOH menggunakan indikator fenolftalein dilakukan sama seperti perlakuan titrasi HCl dengan NaOH menggunakan indikator fenolftalein. Perbedaannya titrat yang digunakan adalah CH_3COOH 0,1 N.

Perlakuan titrasi CH_3COOH dengan NaOH menggunakan indikator ekstrak pekat ketan hitam dilakukan sama seperti perlakuan titrasi HCl dengan NaOH menggunakan indikator ekstrak pekat ketan hitam. Perbedaannya titrat yang digunakan adalah CH_3COOH 0,1 N.

Pembuatan kurva titrasi CH_3COOH dengan NaOH dilakukan sama seperti pembuatan kurva titrasi HCl dengan NaOH. Perbedaannya titrat yang digunakan adalah CH_3COOH 0,1 N.

Aplikasi Ekstrak Peekat Ketan Hitam (Pelarut Etanol-HCl) Pada Titrasasi Asam Kuat Dengan Basa Lemah

Perlakuan titrasasi HCl dengan NH_4OH menggunakan indikator metil jingga dilakukan dengan cara sebanyak 20 ml larutan HCl 0,1 N dipipet dengan tepat ke dalam Erlenmeyer 250 mL. kemudian ditambahkan 2 tetes indikator metil jingga dan mentitrasasinya dengan larutan NH_4OH 0,1 N hingga terbentuk warna kuning. Dicatat volume NH_4OH 0,1 N terpakai dan diulangi sebanyak tiga kali.

Perlakuan titrasasi HCl dengan NH_4OH menggunakan indikator ekstrak peekat ketan hitam dilakukan sama seperti perlakuan titrasasi HCl dengan NH_4OH menggunakan indikator metil jingga. Perbedaannya digunakan indikator ekstrak peekat ketan hitam dan titrasasi diakhiri hingga terbentuk warna bening kehijauan.

Pembuatan kurva titrasasi HCl dengan NH_4OH dilakukan dengan cara sebanyak 20 ml larutan HCl 0,1 N dipipet dengan tepat ke dalam Erlenmeyer 250 mL. Mentitrasasinya dengan larutan NH_4OH 0,1 N dengan melakukan pengukuran pH setiap penambahan 2 ml NH_4OH 0,1 N hingga penambahan mencapai 30 ml. Menggambarkan data dalam bentuk grafik.

Aplikasi Ekstrak Peekat Ketan Hitam (Pelarut Air-HCl) Pada Titrasasi Asam Dengan Basa

Perlakuan terhadap ekstrak peekat ketan hitam pelarut air-HCl sebagai indikator pada titrasasi asam basa menggunakan prosedur yang sama dengan perlakuan terhadap ekstrak peekat ketan hitam pelarut etanol-HCl. Namun, prosedur untuk titrasasi asam lemah oleh basa kuat dan titrasasi asam kuat oleh basa lemah tidak dilakukan karena ekstrak peekat ketan hitam mudah rusak dan tidak stabil.

Uji kestabilan ekstrak ketan hitam sebagai indikator

Pengujian ekstrak ketan hitam (pelarut etanol-HCl dan pelarut air-HCl) sebagai indikator titrasasi asam basa dilakukan pada titrasasi asam kuat oleh basa kuat. Titrasasi dilakukan dengan variasi waktu dan interval satu bulan. Dicatat volume NaOH terpakai dan pH pada titik akhir titrasasi.

Teknik Analisis Data

Penentuan Trayek pH Ekstrak Ketan Hitam

Trayek pH ekstrak ketan hitam ditentukan berdasarkan perubahan warna signifikan yang terjadi pada rentang pH larutan buffer.

Perhitungan Persen Kesalahan Titrasasi Oleh Indikator Pada Titrasasi Asam Basa

Pada titrasasi asam kuat (HCl) oleh basa kuat (NaOH), persen kesalahan titrasasi oleh indikator ekstrak ketan hitam dan fenolftalein dapat dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$\%(X - 1) = \left[\frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{\frac{C_A^0 V_A}{V_A + V_B}} \right] \times 100$$

Keterangan : $[OH^-]$ = konsentrasi OH^- pada titik akhir titrasi
 $[H^+]$ = konsentrasi H^+ pada titik akhir titrasi
 C_A^0 = konsentrasi awal titrat (asam)
 V_A = volume titrat (asam)
 V_B = volume titran (basa)

Pada titrasi asam lemah (CH_3COOH) oleh basa kuat ($NaOH$), persen kesalahan titrasi oleh indikator ekstrak ketan hitam dan fenolftalein dapat dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$\%(X - 1) = \left[\frac{[OH^-] - [H^+]}{\frac{C_A^0 V_A}{V_A + V_B}} - \frac{[H^+]}{[H^+] - K_a} \right] \times 100$$

Keterangan : $K_a = 10^{-4,76}$

Pada titrasi asam kuat (HCl) oleh basa lemah (NH_4OH), persen kesalahan titrasi oleh indikator ekstrak ketan hitam dan metil jingga dapat dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$\%(X - 1) = \left[\frac{[H^+] - [OH^-]}{\frac{C_B^0 V_B}{V_A + V_B}} - \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \right] \times 100$$

Keterangan : $K_a = 10^{-9,24}$

Pengujian Kestabilan Ekstrak Ketan Hitam Sebagai Indikator Asam Basa

Kestabilan ekstrak ketan hitam sebagai indikator asam basa dilihat dari standar deviasi persen kesalahan titrasi selama rentang 4 (empat) bulan dengan interval 1 (satu) bulan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil ekstraksi ketan hitam

Ekstraksi ketan hitam menggunakan pelarut etanol (HCl 1%) menghasilkan larutan ekstrak berwarna ungu kehitaman yang kemudian dipekatkan menggunakan *rotary vacuum evaporator*. Ekstrak pekat ketan hitam yang diperoleh disimpan dalam botol kaca gelap.

Hasil uji Fitokimia ekstrak ketan hitam

Hasil uji flavonoid pada ekstrak ketan hitam menggunakan tes $Mg-HCl$ menghasilkan perubahan warna larutan ekstrak ketan hitam dari berwarna merah

keunguan menjadi warna merah muda yang menunjukkan bahwa secara kualitatif ekstrak ketan hitam mengandung flavonoid (Sharstry *et.all*, 2010).

Hasil uji fenolik terhadap ekstrak ketan hitam menggunakan larutan FeCl_3 1% menghasilkan perubahan warna larutan ekstrak ketan hitam dari berwarna merah keunguan menjadi hijau kebiruan yang menunjukkan bahwa secara kualitatif ekstrak ketan hitam mengandung senyawa fenolik (Sumalatha *et.all*, 2012).

Pengukuran absorbansi ekstrak ketan hitam pada panjang gelombang 400 nm – 600 nm menghasilkan spektrum dengan dua puncak yaitu pada panjang gelombang 446 nm dan 514 nm.

Hasil penentuan trayek pH ekstrak ketan hitam

Penentuan trayek pH ekstrak ketan hitam terjadi pada pH 6-7 dengan perubahan warna dari merah keunguan ke biru kehijauan.

Hasil Penerapan Ekstrak Ketan Hitam pada Titrasi Asam Kuat oleh Basa Kuat (Titrasi larutan HCl oleh larutan NaOH)

Perbandingan data volume NaOH terpakai, pH pada titik akhir dan persen kesalahan titrasi pada titrasi 20 mL HCl 0,1 N oleh NaOH 0,1 N dengan menggunakan indikator ekstrak etanol ketan hitam dan ekstrak air ketan hitam serta indikator fenolftalein sebagai pembanding disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Volume NaOH terpakai dan pH pada titik akhir titrasi 20 mL HCl 0,1 N oleh NaOH 0,1 N

Indikator	No.	Volume NaOH terpakai	pH pada titik akhir	Persen kesalahan titrasi
Ekstrak Ketan Hitam (Etanol)	1	21,05 mL	9,26	0,0373%
	2	21,10 mL	9,88	0,1559%
	3	21,05 mL	9,01	0,0210%
	Rata-rata ± Standar Deviasi (SD)	21,07 ± 0,03 mL	9,38 ± 0,45	0,0714 ± 0,0736 %
Ekstrak Ketan Hitam (Air)	1	21,25 mL	10,65	0,9213%
	2	21,15 mL	10,23	0,3494%
	3	21,15 mL	10,12	0,2712%
	Rata-rata ± Standar Deviasi (SD)	21,18 ± 0,06 mL	10,33 ± 0,28	0,5139 ± 0,3549%
Fenolftalein	1	21,10 mL	10,59	0,7995%
	2	21,10 mL	10,47	0,6065%
	3	21,15 mL	10,72	1,0798%
	Rata-rata ± Standar Deviasi (SD)	21,12 ± 0,03 mL	10,59 ± 0,12	0,8286 ± 0,2379%

Hasil Penerapan Ekstrak Ketan Hitam pada Titrasi Asam Lemah oleh Basa Kuat (Titrasi larutan CH_3COOH oleh larutan NaOH)

Perbandingan data volume NaOH terpakai, pH pada titik akhir dan persen kesalahan titrasi pada titrasi 20 mL CH_3COOH 0,1 N oleh NaOH 0,1 N dengan menggunakan indikator ekstrak ketan hitam (etanol) dan indikator fenolftalein sebagai

pembandingan disajikan pada Tabel 2. Perlakuan menggunakan indikator ekstrak air ketan hitam tidak dilakukan karena keadaan indikator ekstrak air ketan hitam sudah tidak baik.

Tabel 2. Volume NaOH terpakai dan pH pada titik akhir titrasi 20 mL CH_3COOH 0,1 N oleh NaOH 0,1 N

Indikator	No.	Volume NaOH terpakai	pH pada titik akhir	Persen kesalahan titrasi
Ekstrak Ketan Hitam (Etanol)	1	19,20 mL	9,14	0,0312%
	2	19,20 mL	8,96	0,0242%
	3	19,25 mL	9,67	0,0930%
	Rata-rata ± Standar Deviasi (SD)	19,22 ± 0,03 mL	9,25 ± 0,37	0,0495 ± 0,0379%
	1	19,20 mL	9,35	0,0464%
Fenolftalein	2	19,25 mL	9,88	0,1496%
	3	19,30 mL	10,02	0,2063%
	Rata-rata ± Standar Deviasi (SD)	19,25 ± 0,05 mL	9,75 ± 0,35	0,1341 ± 0,0811%

Hasil Penerapan Ekstrak Ketan Hitam pada Titrasi Asam Kuat oleh Basa Lemah (Titrasi larutan HCl oleh NH_4OH)

Perbandingan data volume NH_4OH terpakai, pH pada titik akhir dan persen kesalahan titrasi pada titrasi 20 mL HCl 0,1 N oleh NH_4OH 0,1 N dengan menggunakan indikator ekstrak ketan hitam (etanol) dan indikator metil jingga sebagai pembandingan disajikan pada Tabel 3. Perlakuan menggunakan indikator ekstrak air ketan hitam tidak dilakukan karena keadaan indikator ekstrak air ketan hitam sudah tidak baik.

Tabel 3. Volume HCl terpakai dan pH pada titik akhir titrasi 20 mL HCl 0,1 N oleh NH_4OH 0,1 N

Indikator	No.	Volume HCl terpakai	pH pada titik akhir	Persen kesalahan titrasi
Ekstrak Ketan Hitam (Etanol)	1	20,75 mL	7,84	3,8300%
	2	20,75 mL	7,61	2,2913%
	3	20,80 mL	7,97	4,5693%
	Rata-rata ± Standar Deviasi (SD)	20,77 ± 0,03 mL	7,81 ± 0,18	3,5635 ± 1,1621%
	1	20,45 mL	5,19	0,0041%
Metil Jingga	2	20,50 mL	5,82	0,0349%
	3	20,50 mL	6,03	0,0597%
	Rata-rata ± Standar Deviasi (SD)	20,48 ± 0,03 mL	5,68 ± 0,44	0,0329 ± 0,0278%

Hasil pengujian kestabilan ekstrak ketan hitam sebagai indikator asam basa

Pengujian kestabilan ekstrak etanol ketan hitam dan ekstrak air ketan hitam sebagai indikator titrasi asam basa etanol ketan hitam dan ekstrak air ketan hitam disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Pengujian kestabilan ekstrak ketan hitam sebagai indikator titrasi asam basa

Indikator	Bulan ke-	Volume NaOH terpakai	pH pada titik akhir	Persen kesalahan titrasi
Ekstrak Ketan Hitam (Etanol)	1	21,05 mL	9,47	0,0606%
	2	21,10 mL	9,28	0,0391%
	3	21,10 mL	9,62	0,0857%
	4	21,10 mL	9,82	0,1358%
	Rata-rata ± Standar Deviasi (SD)	21,09 ± 0,025 mL	9,55 ± 0,23	0,0803 ± 0,0416%
Ekstrak Ketan Hitam (Air)	1	21,18 mL	10,33	0,00514%
	2	–	–	–
	3	–	–	–
	4	–	–	–
	Rata-rata ± Standar Deviasi (SD)	21,18 mL	10,33	0,00514%

PEMBAHASAN

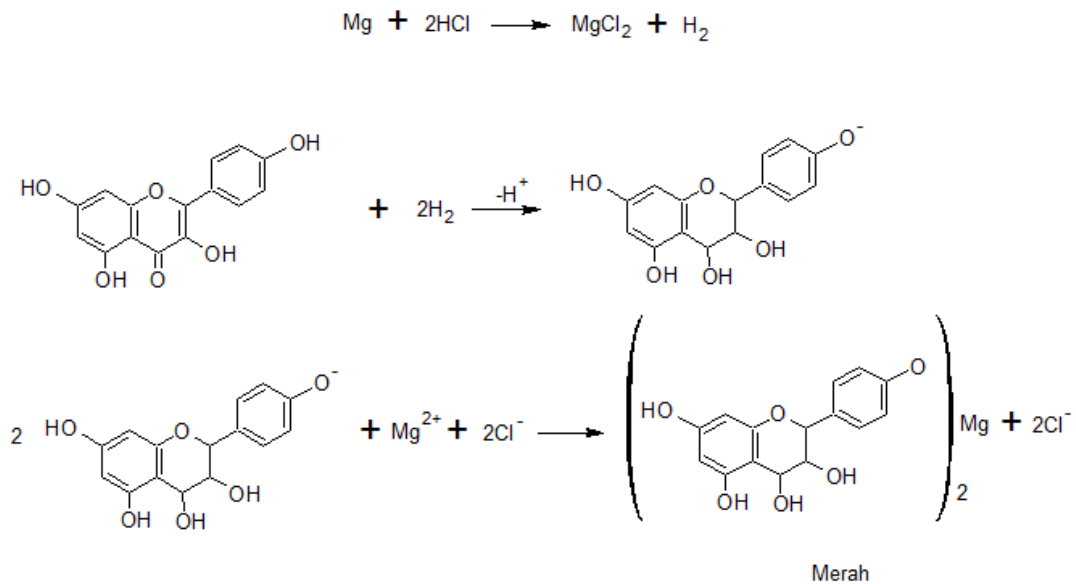
Ekstraksi Ketan Hitam

Ekstraksi antosianin pada ketan hitam menggunakan etanol karena memiliki kemiripan kepolaran dengan antosianin dibandingkan pelarut air murni. Semakin tinggi proporsi etanol dan semakin rendah proporsi air yang digunakan dapat meningkatkan konsentrasi antosianin yang dihasilkan (Sri Winarti dkk, 2008). HCl 1% ditambahkan ke dalam pelarut karena antosianin stabil dalam suasana asam. Senyawa antosianin di dalam strukturnya mengandung kation flavium, di dalam asam menunjukkan suatu sistem O-heterosiklis yang di dalam cincin C mempunyai ikatan $-C=O-C-$ terkonjugasi sehingga muatan positifnya terdelokalisasi ke seluruh sistem molekul membentuk struktur-struktur resonansi. Pengaruh resonansi menyebabkan struktur molekul pigmen antosianin stabil sebagai kation dengan menampilkan warna merah. Untuk menjaga kestabilan antosianin, penyimpanan dilakukan dalam wadah gelap dan tertutup untuk menghindari kontak dengan sinar matahari dan oksigen yang dapat menyebabkan degradasi antosianin selama penyimpanan (Ozela, *et al*, 2007)

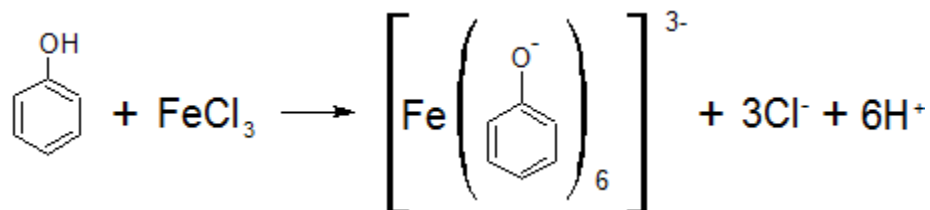
Uji Fitokimia Ekstrak Ketan Hitam

Senyawa antosianin yang merupakan pigmen warna pada ekstrak ketan hitam merupakan salah satu dari golongan flavonoid sehingga keberadaannya dapat diketahui dengan uji kualitatif flavonoid menggunakan tes Mg-HCl. Perlakuan tersebut menyebabkan ekstrak ketan hitam yang berwarna merah keunguan berubah warna menjadi berwarna merah muda. Indikasi tersebut menunjukkan bahwa ekstrak ketan hitam mengandung senyawa flavonoid. Reaksi yang terjadi disajikan pada Gambar 1.

Struktur kimia antosianin terdiri dari senyawa fenolik sehingga keberadaan senyawa antosianin pada ekstrak ketan hitam dapat diketahui dengan uji kualitatif fenol menggunakan larutan $FeCl_3$ 1%. Perlakuan tersebut menyebabkan ekstrak ketan hitam yang berwarna merah keunguan berubah warna menjadi berwarna hijau kebiruan. Indikasi tersebut menunjukkan bahwa ekstrak ketan hitam mengandung senyawa fenolik. Reaksi yang terjadi disajikan pada Gambar 2.



Gambar 1. Reaksi uji flavonoid menggunakan Tes Mg-HCl (YP Arum, dkk., 2012)



Gambar 2. Reaksi Uji fenolik menggunakan larutan FeCl_3 1% (YP Arum, dkk., 2012)

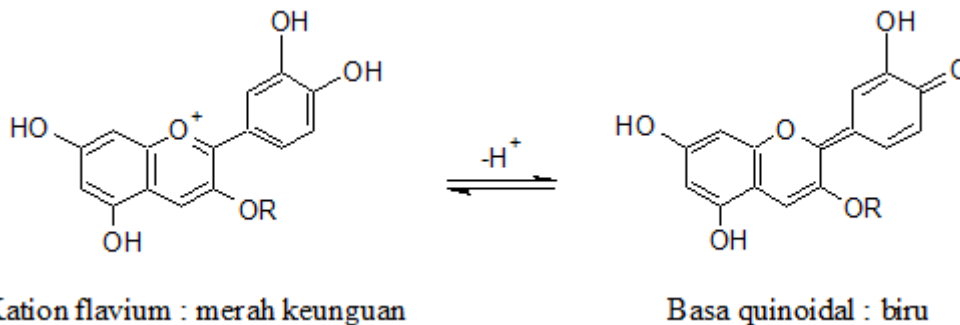
Spektrum cahaya tampak ekstrak ketan hitam dalam pelarut metanol-HCl menghasilkan dua puncak pada pita I, yaitu terletak pada panjang gelombang 446 nm dan 514 nm. Dari spektrum yang diperoleh, diduga pigmen warna ekstrak ketan hitam adalah senyawa jenis flavonoid golongan antosianin karena memiliki puncak serapan maksimum pada rentang panjang gelombang 465 nm – 560 nm (Markham, 1988).

Pengukuran serapan pada panjang gelombang sinar ultraviolet untuk melihat pita II seharusnya dilakukan juga untuk menambah keyakinan akan keberadaan senyawa antosianin pada ekstrak ketan hitam. Namun karena keterbatasan alat, pengukuran serapan pada panjang gelombang sinar ultraviolet tidak dilakukan. Penggunaan pelarut metanol-HCl dalam pengukuran absorbansi pada cahaya tampak karena spektrum yang dihasilkan menggunakan pelarut etanol kurang memuaskan (Markham, 1988).

Penentuan Trayek pH Indikator Ekstrak Ketan Hitam

Perubahan warna indikator terjadi karena perionan senyawa akibat perubahan pH yang menyebabkan perubahan struktur yaitu struktur molekul dan ionnya berbeda. Akibatnya sifat penyerapan sinar ikut berbeda dan menyebabkan perbedaan warna. Ekstrak ketan hitam yang mengandung antosianin mengalami perubahan warna yang berbeda pada perubahan pH. Perubahan warna terjadi dari warna merah keunguan (kondisi asam) ke warna hijau kebiruan (kondisi basa). Pada kondisi asam struktur antosianin berada dalam bentuk kation flavium. Ketika pH dinaikkan dalam

kesetimbangan terjadi pelepasan proton dari kation flavium sehingga struktur antosianin berubah menjadi bentuk basa quinoidal. Reaksi perubahan struktur antosianin akibat perubahan pH disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Reaksi perubahan warna antosianin akibat perubahan pH (Lee, *et al.*, 2005)

Di luar trayek pH, indikator hanya menampilkan warna asam atau warna basa tanpa tergantung dari pH sesungguhnya. Sedangkan di dalam trayek pH terlihat warna yang berbeda sesuai dengan pH sebenarnya. Terjadinya trayek pH merupakan akibat kesetimbangan dan karena kemampuan mata untuk membedakan campuran warna terbatas (Willibrordus Harjadi, 1990).

Penerapan Ekstrak Ketan Hitam pada Titrasi Asam Kuat oleh Basa Kuat (Titrasi larutan HCl oleh larutan NaOH)

Titrasi larutan HCl oleh larutan NaOH merupakan titrasi asam kuat oleh basa kuat yang memiliki titik ekuivalen pada pH 7 sehingga pemilihan indikator agak leluasa, baik yang bertrayek pH di bawah 7, sekitar 7 maupun di bawah 7 dapat dipakai (Willibrordus Harjadi, 1990). Indikator ekstrak ketan hitam memiliki trayek pH 6–7 namun pada saat perlakuan titrasi, titik akhir yang diperoleh berada diluar trayek pH. Perbedaan yang terjadi akibat konsentrasi larutan titran dan titrat masing-masing 0,1 N. Semakin besar konsentrasi larutan titran dan titrat maka semakin besar daerah curam kurva titrasi sehingga pH titik akhir juga menjadi semakin jauh dari titik ekuivalen.

Persen kesalahan titrasi yang ditunjukkan oleh indikator ekstrak etanol ketan hitam memiliki rata-rata paling kecil dibandingkan dengan indikator ekstrak air ketan hitam dan fenolftalein yaitu sebesar $0,0714 \pm 0,0736\%$. Artinya titik akhir yang ditunjukkan oleh indikator ekstrak etanol ketan hitam paling dekat dengan titik ekuivalen.

Penerapan Ekstrak Ketan Hitam pada Titrasi Asam Lemah oleh Basa Kuat (Titrasi larutan CH_3COOH oleh larutan NaOH)

Titrasi larutan CH_3COOH dengan larutan NaOH merupakan titrasi asam lemah oleh basa kuat yang memiliki titik ekuivalen pada pH di atas 7 akibat larutan garam yang terbentuk terhidrolisis parsial. Indikator yang sebaiknya digunakan pada titrasi asam lemah oleh basa kuat adalah indikator dengan trayek pH di atas pH 7 (Willibrordus Harjadi, 1990). Indikator fenolftalein digunakan sebagai indikator pembanding karena memenuhi syarat yaitu trayek pH di atas 7.

Pada perlakuan titrasi walaupun trayek pH indikator ekstrak etanol ketan hitam tidak berada di atas pH 7 namun persen kesalahan titrasi yang dihasilkan relatif kecil

dengan rata-rata $0,0495 \pm 0,0379\%$ dibandingkan dengan indikator fenolftalein yang memiliki persen kesalahan titrasi rata-rata $0,1341 \pm 0,0811\%$. Artinya titik akhir yang ditunjukkan menggunakan indikator ekstrak ketan hitam lebih dekat dengan titik ekuivalen.

Penerapan Ekstrak Ketan Hitam pada Titrasi Asam Kuat oleh Basa Lemah (Titrasi larutan HCl oleh larutan NH₄OH)

Titrasi larutan HCl dengan larutan NH₄OH merupakan titrasi asam lemah oleh basa kuat yang memiliki titik ekuivalen pada pH di bawah 7 akibat larutan garam yang terbentuk terhidrolisis parsial. Indikator yang sebaiknya digunakan pada titrasi jenis ini adalah indikator dengan trayek pH di bawah pH 7 (Willibrordus Harjadi, 1990). Sebagai indikator pembanding digunakan indikator metil jingga karena memenuhi syarat yaitu trayek pH di bawah 7.

Pada perlakuan titrasi walaupun trayek pH indikator ekstrak etanol ketan hitam berada di bawah pH 7 namun persen kesalahan titrasi yang dihasilkan relatif besar dengan rata-rata $3,5635 \pm 1,1621\%$ dibandingkan dengan indikator metil jingga yang memiliki persen kesalahan titrasi rata-rata $0,0329 \pm 0,0278\%$. Artinya titik akhir yang ditunjukkan menggunakan indikator ekstrak ketan hitam lebih jauh dengan titik ekuivalen. Kesalahan titik akhir yang ditunjukkan menggunakan indikator ekstrak ketan hitam disebabkan penambahan sedikit titrant yang menghasilkan perubahan warna menjadi hijau kebiruan berada pada daerah pH batas atas bagian curam kurva titrasi.

Pengujian Kestabilan Ekstrak Ketan Hitam Sebagai Indikator Asam Basa

Stabilitas warna dari antosianin sangat dipengaruhi oleh pH, pelarut, suhu, konsentrasi antosianin dan strukturnya, oksigen, cahaya, asam askorbat, enzim dan zat lain yang menyertainya (Rein, 2005). Selama proses penyimpanan degradasi antosianin dapat terjadi (Ozela, *et al*, 2007). Agar ekstrak ketan hitam yang mengandung antosianin dapat bertahan lama maka perlakuan yang diberikan harus dapat mengurangi laju reaksi degradasi yaitu dengan cara menyimpan ekstrak dalam botol gelap agar terhindar dari cahaya dan tertutup agar tidak cepat teroksidasi oleh adanya oksigen.

Pengujian kestabilan ekstrak etanol ketan hitam dan ekstrak air ketan hitam dilakukan selama 4 (empat) bulan dengan interval waktu 1 (satu) bulan. Berdasarkan Tabel 4 ekstrak etanol ketan hitam relatif stabil untuk digunakan sebagai indikator titrasi asam kuat oleh basa kuat, terlihat dari persen kesalahan titrasi yang ditunjukkan memiliki standar deviasi yang relatif kecil yaitu $\pm 0,0416$. Sedangkan untuk ekstrak air ketan hitam, data pada bulan ke-2 hingga bulan ke-4 tidak dapat diperoleh karena dalam hitungan hari kondisi ekstrak ketan hitam sudah tidak baik yang ditunjukkan adanya busa, bau busuk, dan warna ekstrak yang memudar.

SIMPULAN DAN REKOMENDASI

Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian, dapat disimpulkan bahwa:

1. Trayek pH ekstrak ketan hitam adalah 6–7 dengan perubahan warna dari merah keunguan menjadi hijau kebiruan

2. Pada titrasi asam kuat oleh basa kuat, persen kesalahan titrasi oleh indikator ekstrak ketan hitam sebesar $0,0714 \pm 0,0736$ % sedangkan indikator fenolftalein sebesar $0,8286 \pm 0,2379$ %. Pada titrasi asam lemah oleh basa kuat, persen kesalahan titrasi oleh indikator ekstrak ketan hitam sebesar $0,0495 \pm 0,0379$ % sedangkan indikator fenolftalein sebesar $0,1341 \pm 0,0811$ %. Pada titrasi asam kuat oleh basa lemah, persen kesalahan titrasi oleh indikator ekstrak ketan hitam sebesar $3,5635 \pm 1,1621$ % sedangkan indikator metil jingga sebesar $0,0329 \pm 0,0278$ %.
3. Ekstrak ketan hitam relatif masih stabil digunakan sebagai indikator titrasi asam basa setelah 4 (empat) bulan dengan rata-rata persen kesalahan titrasi $0,0803 \pm 0,0416$ %.

Rekomendasi

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan terhadap ekstrak ketan hitam, peneliti merekomendasikan ekstrak ketan hitam sebagai indikator alternatif untuk titrasi asam kuat oleh basa kuat dan titrasi asam lemah oleh basa kuat.

DAFTAR PUSTAKA

- Izonfuo, L. T., Fekamhorhobo, G. K., Obomanu, G. K., dan Daworiye, L. T., (2006). Acid Base Indikator Properties of Dye from Local Plant: *Bassella alba* and *Hibiscus sabdariffa*. *Journal of Applied Sciences and Environmental Managemen*. 10(1): 5-8.
- Lee, Jungmin, Robert W. Durst, dan Ronald E. Wrolstad.
- Markham, K.R. 1988. *Cara Mengidentifikasi Flavonoid*. Diterjemahkan oleh Kosasih Padmawinata. Penerbit ITB. Bandung.
- Mulyono H.A.M. 2010. *Membuat Reagen Kimia di Laboratorium*. Bumi Aksara. Jakarta.
- Nanik Suhartatik, Mercuria Karyantina, Akhmad Mustofa, Muhammad Nur Cahyanto, Sri Raharjo dan Endang Sutriswati Rahayu. 2013. Stabilitas Ekstrak Antosianin Beras Ketan (*Oryza sativa* var. *glutinosa*) Hitam Selama Proses Pemanasan Dan Penyimpanan. *Jurnal Agritech* 33(4): 384-390. Fakultas Teknologi Pertanian Universitas Gajah Mada. Yogyakarta.
- Ozela, E.F., Paulo C.S. dan Milton C.C. 2007. Stability of anthocyanin in spinach vine (*Basella rubra*) fruits. *Cien. Inv. Agr.* 34(2): 115-120. 2007.
- Rein, Maarit. 2005. *Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins*. Disertasi. University of Helsinki. Helsinki.

- Sharstry, R.A., Biradar S.M., Mahadevan K.M., dan Habbu P.V. 2010. Isolation and Characterization of Secondary Metabolite from *Amorphopallus paeoniifolius* for Hepatoprotective activity. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Science*. 1(4): 429-437
- Siti Marwati. 2010. Aplikasi Beberapa Ekstrak Bunga Berwarna sebagai Indikator Alami pada Titrasi Asam Basa. Prosiding.Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA. 15 Mei 2010. FMIPA UNY. Yogyakarta.
- Sri Winarti, Ulya Sarofa, dan Dhini Anggraini. 2008. Ekstraksi dan Stabilitas Warna Ubi Jalar Ungu (*Ipomea batatas* L.) sebagai Pewarna Alami. *Jurnal Teknik Kimia*. 3(1): 207-214
- Sumalatha, B.V., Devprakash, Senthil Kumar G.P. dan Tamizh Mani. 2012. Isolation of Flavonol of *Terphrosia purpurea*. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Science*. 3(3): 105-110
- Willibrordus Harjadi. 1990. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Gramedia. Jakarta
- YP Arum, Supartono, Sudarmin. 2012. Isolasi dan Uji Daya Antimikroba Ekstrak Daun Kersen. *Jurnal MIPA*. 35 (2): 165-174.