

ISOLASI ASAM SITRAT PADA BUAH BELIMBING WULUH (*Averrhoa bilimbi L.*) DENGAN MENGGUNAKAN LARUTAN KALSIMUM KLORIDA (CaCl₂)

Anita Zuroidah, Akademi Farmasi Surabaya

Ratih Kusuma Wardani, Akademi Farmasi Surabaya

Djamilah Arifiyana, Akademi Farmasi Surabaya

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengisolasi asam sitrat pada buah belimbing wuluh (*Averrhoa bilimbi L.*) dengan menggunakan kalsium klorida (CaCl₂). Karakteristik sampel buah belimbing wuluh yang digunakan yaitu buah belimbing wuluh muda dengan panjang buah ±5-6 cm. Proses isolasi dimulai dengan menghaluskan buah menggunakan juicer untuk diambil sari buahnya. Pada penelitian ini digunakan variasi volume 400 dan 500 mL. Isolasi asam sitrat dilakukan dengan penambahan kalsium klorida (CaCl₂) dalam suasana basa pada sari buah belimbing wuluh, sehingga terbentuk endapan kalsium sitrat. Endapan kalsium sitrat tersebut dicampurkan dengan larutan asam sulfat (H₂SO₄) sehingga menghasilkan larutan asam sitrat. Larutan Asam sitrat yang diperoleh dipekatkan dan didiamkan untuk membentuk kristal asam sitrat. Hasil isolasi asam sitrat diperoleh 1,5832 gram untuk 400 mL volume sari buah dan 2,1267 gram untuk 500 mL volume sari buah, dan diperoleh 28% dan 19% untuk masing-masing randemen.

Kata kunci: Belimbing Wuluh (*Averrhoa bilimbi L.*), Asam Sitrat, Kalsium Klorida (CaCl₂), Isolasi.

ABSTRACT

This research aims to isolate citric acid in the star fruit (*Averrhoa bilimbi.L*) with a calcium chloride (CaCl₂). The characteristic of star fruit (*Averrhoa bilimbi*

L.) samples used were young star fruit with ± 5 -6 cm long fruit. The isolation process begins with destruct the fruit using juicer to get the extract. In this research 400 mL and 500 mL were used as volume variation. Isolation of citric acid was done by addition calcium chloride (CaCl_2) to extract of star fruit juice in base condition, so calcium citric precipitate was formed. The calcium citric precipitate was mixed with a solution of sulfuric acid (H_2SO_4) to produce citric acid solution. Citric acid solution was concentrated and aged to form citric acid crystals. The result of citric acid isolation obtained 1,5832 gram for 400 mL volume juice and 2,1267 gram for 500 mL volume juice, and get 28% and 19% for yield respectively.

Keywords: Star Fruit (*Averrhoa bilimbi L.*), Citric Acid, Calcium Chloride (CaCl_2), Isolation.

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara tropis yang kaya akan ragam pangan hayati. Indonesia tergolong beriklim basah sehingga berbagai jenis tumbuh-tumbuhan terutama buah-buahan dapat tumbuh dengan subur (Mayun, dkk., 2016). Salah satu buah-buahan yang sudah lama dibudidayakan masyarakat Indonesia adalah buah belimbing wuluh.

Buah belimbing wuluh (*Averrhoa bilimbi L*) sering digunakan sebagai bumbu masakan terutama untuk memberikan rasa asam pada masakan. Selain itu juga dimanfaatkan sebagai obat tradisional untuk berbagai penyakit seperti batuk rejan, gangguan fungsi pencernaan, tekanan darah tinggi, sariawan, jerawat, gigi berlubang, kelumpuhan, gusi berdarah, dan radang rectum (Soebiyanto, 2008 dan Parikesit, 2011, dalam Wiradimadja, dkk., 2015).

Buah belimbing wuluh banyak mengandung flavonoid, vitamin C, saponin, tanin, kalsium, kalium, dan beberapa asam organik seperti asam asetat, asam sitrat, asam format, asam laktat, dan asam oksalat (Supriyanto, dkk., 2010, dalam Syafrijal, 2017). Kandungan senyawa kimia yang terdapat pada buah belimbing wuluh memiliki manfaat besar terlebih, kandungan asam sitratnya.

Asam sitrat merupakan asam organik lemah yang larut dalam air. Ditemukan pada daun dan buah tumbuhan genus Citrus. Senyawa ini merupakan bahan pengawet yang baik dan alami serta banyak digunakan dalam industri tekstil, kosmetik, farmasi, dll. Asam sitrat dalam industri pangan digunakan sebagai penambah rasa masam pada makanan dan minuman ringan.

Beberapa metode telah dilakukan untuk mengekstrak asam sitrat dari buah. Napitupulu (2008) telah melakukan penelitian pemisahan asam sitrat dari buah asam jawa menggunakan metode ekstraksi soxhletasi dengan pelarut metanol. Chanukya, dkk. (2015) menggunakan *Supported Liquid Membrane* (LSM) untuk mengekstraksi asam sitrat dari jus buah jeruk, jeruk nipis, dan lemon. Przybyl dan Kurek (2013) telah melakukan isolasi asam sitrat dalam jus buah lemon segar dengan menggunakan CaCl_2 .

Berdasarkan penelitian-penelitian yang telah dijelaskan sebelumnya, maka peneliti berniat untuk mengisolasi kandungan asam sitrat pada buah belimbing wuluh dengan menggunakan larutan kalsium klorida (CaCl_2). Pada penelitian ini dilakukan isolasi asam sitrat dari buah belimbing wuluh menggunakan CaCl_2 karena mudah dilakukan, bahannya mudah didapatkan, serta tidak membutuhkan alat khusus seperti metode soxhletasi dan *Supported Liquid Membrane* (LSM).

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian yaitu buah belimbing wuluh muda yang dipetik di Desa Wadak Kidul Gresik dengan panjang buah $\pm 5\text{-}6$ cm, NaOH *pro analysis* (Emsure[®]), CaCl_2 *pro analysis* (Emsure[®]), HCl *pro analysis* (Sigma Aldrich[®]), H_2SO_4 (p), dan akuades.

Peralatan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini antara lain: *juicer* Philips, neraca analitik Ohaus[®], *hot plate* Maspion[®], *magnetic stirrer* Cimarec^{+™}, pipet ukur 10 mL, gelas ukur Herma[®] 50 mL; 100 mL, erlenmeyer Herma[®] 250 mL, gelas beker Pyrex[®] dan Herma[®] 50 mL; 100 mL; 250 mL; 500 mL; 1000 mL, corong, gelas arloji, sendok tanduk, batang pengaduk, pipet tetes, kertas saring Whatman no. 42, dan kertas pH Macherey-Nagel (MN).

Prosedur kerja

Pengambilan sari buah

Buah belimbing wuluh dicuci bersih, kemudian dihaluskan dengan *juicer*. Hasil *juicer* selanjutnya disaring dengan kain serai dan kertas saring untuk diambil sari buahnya. Pada penelitian ini volume sari buah yang digunakan yaitu 400 mL dan 500 mL.

Isolasi asam sitrat

sari buah belimbing wuluh dituang ke gelas beker. Sari buah ditambahkan larutan NaOH 10% sedikit demi sedikit sampai pH 7-8 kemudian disaring dengan kertas saring. Filtrat hasil penyaringan ditambahkan larutan CaCl₂ 10% sebanyak 50 mL setiap 100 mL sari buah. Larutan diaduk selama 15 menit menggunakan *magnetic stirrer*, dipanaskan hingga mendidih, dan disaring dengan kertas saring. Endapan dikumpulkan dan dicuci dengan air panas, kemudian ditambahkan dengan HCl 2M sebanyak 5 mL setiap 100 mL sari buah. Selanjutnya ditambahkan dengan NaOH 2M sedikit demi sedikit hingga pH sekitar 7,5. Larutan tersebut kemudian dididihkan dan disaring kembali dengan kertas saring. Endapan yang terbentuk diambil dan dikeringkan pada suhu kamar. Setelah kering, endapan ditimbang dan ditambahkan dengan H₂SO₄ 2M. Larutan tersebut kemudian diaduk selama ±30 menit. Larutan kemudian disaring dengan kertas saring. Filtrat kemudian dipekatkan dengan cara dipanaskan. Larutan konsentrat kemudian didiamkan pada suhu ruang sampai terbentuk kristal asam sitrat. Kristal asam sitrat yang terbentuk disaring dan dikeringkan pada suhu kamar. Kristal yang sudah kering selanjutnya ditimbang dan dihitung % randemennya berdasarkan rumus sebagai berikut:

$$\% \text{ Randemen} = \frac{\text{Massa Sebenarnya}}{\text{Massa Teori}} \times 100\%$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Tabel 1. Hasil Isolasi Asam Sitrat

No.	Volume Larutan (mL)	As. Sitrat hasil isolasi (gram)	% Randemen
1.	400	1,5832	28%
2.	500	2,1267	19%

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui asam sitrat pada buah belimbing wuluh dapat diisolasi dengan menggunakan larutan kalsium klorida (CaCl_2). Buah belimbing wuluh memiliki beberapa kandungan asam organik antara lain asam sitrat, asam oksalat, asam format, asam asetat, dan asam laktat (Hertanto,2012). Isolasi asam sitrat ini dilakukan dengan menggunakan beberapa reagen kimia diantaranya kalsium klorida (CaCl_2) dan asam sulfat (H_2SO_4). Pada penelitian ini dilakukan 2 kali percobaan yaitu dengan volume sari buah 400 mL dan 500 mL.

Buah belimbing wuluh yang sudah dipetik dicuci bersih, masing-masing buah dipotong menjadi 3 bagian kecil, dan selanjutnya dihaluskan dengan menggunakan *juicer* untuk diambil sari buahnya. Sari buah hasil penyaringan diukur volumenya, serta diukur pH awal. Sari buah yang didapatkan berwarna hijau kekuningan dengan pH awal = 0. Sari buah kemudian ditambahkan NaOH 10% hingga diperoleh pH 8. Tujuan dari penambahan NaOH 10% ini yaitu untuk membuat suasana larutan menjadi basa sehingga endapan kristal kalsium sitrat ($\text{Ca}_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14}$) lebih terlihat jelas (berbentuk amorf) (Setiono, 1985, dalam Puspawati, dkk., 2017). Pada waktu penambahan NaOH terjadi perubahan warna seiring dengan meningkatnya pH sari buah yaitu dari warna kuning kehijauan menjadi hijau daun.

Larutan kemudian disaring untuk diambil filtratnya. Filtrat tersebut selanjutnya ditambahkan dengan larutan CaCl_2 10% sejumlah 50 mL setiap 100 mL sari buah. Filtrat diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama ± 15 menit, dan dipanaskan hingga mendidih. Penambahan CaCl_2 ini bertujuan untuk mengendapkan ion sitrat dalam bentuk garam kalsium sitrat. Hasil yang didapatkan sesuai dengan teori yaitu asam sitrat dapat bereaksi dengan larutan CaCl_2 membentuk endapan kalsium sitrat ($\text{Ca}_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14}$) setelah dididihkan selama beberapa menit (Vogel, 1991). Adanya kation Ca^{2+} dalam CaCl_2 dapat mengikat ion sitrat dalam sari buah belimbing wuluh. Selain bereaksi dengan ion sitrat, kation Ca^{2+} juga dapat bereaksi dengan ion oksalat membentuk endapan putih kristalin kalsium oksalat (Vogel, 1991).

Larutan yang telah mendidih didiamkan sebentar hingga terlihat membentuk dua lapisan yaitu cairan berwarna kekuningan (lapisan atas) dan endapan berwarna putih (lapisan bawah). Proses selanjutnya yaitu larutan disaring dengan kertas saring dalam kondisi yang masih panas. Endapan diambil dan dipindahkan ke gelas beker. Endapan yang diperoleh dari hasil penyaringan ini adalah endapan yang berwarna putih keabu-abuan. Endapan tersebut selanjutnya dicuci dengan air panas sebanyak 3 kali pencucian dengan menggunakan metode dekantasi. Tujuan dari pencucian ini yaitu untuk menghilangkan pengotor yang masih tertinggal dalam residu selain kalsium sitrat .

Residu yang telah dicuci kemudian ditambahkan dengan larutan HCl 2M sejumlah 5 mL setiap 100 mL sari buah dan diukur pH larutannya. Pada waktu penambahan HCl 2M ini diperoleh larutan yang berwarna putih susu dengan nilai pH= 0. Penambahan HCl ini dapat berfungsi untuk melarutkan endapan kalsium oksalat yang mungkin terbentuk pada saat penambahan CaCl₂ (Vogel, 1991).

Prosedur selanjutnya yaitu larutan ditambahkan dengan NaOH 2M hingga diperoleh pH 7. Larutan dipanaskan hingga mendidih sambil diaduk dengan menggunakan *magnetic stirer*. Peningkatan pH dan pemanasan diatas dilakukan karena kalsium sitrat akan dapat mengendap pada pH 7-7,2 dengan suhu 80°C (Pazouki dan Panda, 1998).

Larutan selanjutnya disaring dengan kertas saring untuk diambil endapannya. Endapan dikeringkan di suhu ruang, dan selanjutnya ditimbang bobotnya. Hasil Endapan yang didapatkan adalah endapan kalsium sitrat yang berwarna putih keabu-abuan dengan berat 7,3681 gram untuk sampel dengan volume sari buah 400 mL dan 14,7596 gram untuk sampel dengan volume sari buah 500 mL.

Endapan kalsium sitrat selanjutnya ditambahkan dengan H₂SO₄ 2M. Volume H₂SO₄ yang di tambahkan dihitung berdasarkan persamaan reaksi yaitu:



Pada penelitian ini, untuk sampel dengan volume sari buah 400 mL ditambahkan H₂SO₄ sebanyak 44,4 mL dan untuk sampel dengan volume sari buah 500 mL ditambahkan H₂SO₄ sebanyak 88,8 mL. Penambahan H₂SO₄ berfungsi untuk mengubah garam kalsium sitrat menjadi kalsium sulfat. Adanya ion Ca²⁺ pada

garam kalsium sitrat dapat bereaksi dengan ion sulfat (SO_4^{2-}) membentuk endapan garam kalsium sulfat dan asam sitrat dapat terisolasi (Panjinugroho, 2016).

Setelah ditambahkan dengan H_2SO_4 2M, campuran larutan tersebut diaduk dengan *magnetic stirer* selama ± 30 menit, hal ini bertujuan agar pembentukan garam kalsium sulfat lebih maksimal dan ion kalsium pada kalsium sitrat dapat terpisah dengan asam sitrat. Larutan selanjutnya disaring dengan menggunakan kertas saring untuk memisahkan kalsium sulfat (padat) dengan asam sitrat (cair).

Filtrat hasil penyaringan kemudian dipekatkan dengan cara dipanaskan. Tujuan pemanasan tersebut yaitu untuk menghilangkan sisa pelarut yang masih tertinggal di dalam filtrat dengan cara diuapkan, dan untuk memaksimalkan proses kristalisasi asam sitrat. Menurut Myerson (2002) dalam Misfadhila, dkk. (2016), syarat suatu larutan agar dapat mengkristalisasi yaitu larutan telah mencapai lewat jenuh. Cara yang dapat dilakukan untuk mencapai kondisi lewat jenuh tersebut diantaranya dengan perubahan temperatur (pemanasan) dan penguapan pelarut. Filtrat kemudian didiamkan hingga terbentuk kristal asam sitrat. Kristal asam sitrat yang terbentuk disaring dan dikeringkan pada suhu ruang. Kristal asam sitrat kering selanjutnya ditimbang hasilnya dan dihitung % randemen asam sitrat yang didapatkan.

Hasil isolasi yang didapatkan pada penelitian ini yaitu untuk sampel dengan volume sari buah 400 mL diperoleh kristal asam sitrat sebanyak 1,5832 gram. Sampel dengan volume sari buah 500 mL diperoleh kristal asam sitrat sebanyak 2,1267 gram. Kristal asam sitrat yang diperoleh secara organoleptis telah sesuai dengan kristal asam sitrat menurut *Handbook of Pharmaceutical Excipients* (2009), yaitu berwarna putih. Pada hasil perhitungan % rendemen diketahui hasil yang didapatkan cukup kecil yaitu sejumlah 28% untuk sampel dengan volume sari buah 400 mL dan sejumlah 19% untuk sampel dengan volume sari buah 500 mL. Hal ini dikarenakan tingkat kematangan buah belimbing wuluh yang terlalu tinggi. Menurut Wills, dkk (1981) dalam Astutik (2015), semakin tinggi tingkat kematangan pada buah, maka kadar gula dalam buah semakin meningkat sehingga terjadi penurunan kadar asam pada buah.

SIMPULAN

Larutan kalsium klorida (CaCl_2) dapat digunakan untuk mengisolasi kandungan asam sitrat pada buah belimbing wuluh, hasil kristal yang berbentuk jarum dan berwarna putih. Kristal asam sitrat yang diperoleh dari proses isolasi yaitu 1,5832 gram untuk volume sari buah 400 mL dan 2,1267 gram untuk volume sari buah 500 mL. Hasil perhitungan % randemen kristal asam sitrat hasil isolasi diperoleh 28% untuk volume sari buah 400 mL dan 19 % untuk volume sari buah 500 mL.

RUJUKAN

- Astutik, F., F. 2015. Karakteristik Organoleptik Fisik dan Kimia Jeruk Siam (*Citrus nobilis var. microcarpa*) Semboro pada Suhu dan Lama Penyimpanan. **Skripsi**. Universitas Jember, Jember.
- Chanukya, B., S., Praksh, M., dan Rastogi, N., K. 2015. Extraction of Citric Acid from Fruit Juices Using Supported Liquid Membrane. **Journal of Food Processing and Preservation**. Halaman 1-10.
- Mayun, I., A. 2016. Identifikasi dan Karakterisasi Sumber Daya Genetik Buah-Buahan Lokal di Kabupaten Klungkung. **E-Jurnal Agroekoteknologi**. Volume 5, hal 103.
- Misfadhilah, S., Zulharmita, dan Siska, D., H. 2016. Pembuatan Salisilat secara Semisintetis dari Bubuk Kopi Olahan Tradisional Kerinci. **Jurnal Farmasi Higea**. Volume 8, No. 2.
- Napitupulu, P., M. 2008. Pemisahan dan Penentuan Kadar Asam Sitrat dari Buah Asam Jawa. **Skripsi**. Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Panjinugroho, F., D. 2016. Pengaruh Temperatur dan Zat Aditif Asam Sitrat 20 ppm pada Pembentukan Kristal CaSO_4 (Kalsium Sulfat). **Tugas Akhir**. Universitas Muhammadiyah, Semarang.

- Pazouki, M. dan Panda, T. 1998. Recovery of Citric Acid- a Review. **Bioprocess Engineering (19)**. Hal 435.
- Przybyl, A., K. 2013. Natural Product and Pharmacheutical. **Module of Laboratory of Organic Chemistry**. Adam Mickiewicz University, Polandia.
- Rowe, R., C., Sheskey, P., J., dan Quinn, M., E. 2009. **Handbook of Pharmaceutical Excipients**. London: Pharmaceutical Press.
- Shevla, G. 1990. **Vogel: Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro**. Diterjemahkan oleh Setiono, L. dan Pudjaatmaka, A., H. Jakarta: PT. Kalman Media Pustaka.
- Syafrijal, A. 2017. Pemanfaatan Sari Belimbing Wuluh dengan Variasi Konsentrasi untuk Menurunkan Kadar Cuprum pada Kupang di Wilayah Kenjeran Surabaya. **Karya Tulis ilmiah**. Akademi Farmasi Surabaya, Surabaya.
- Wiradimadja, R., Tanwiriah, W., dan Rusmana, D. 2015. Efek Penambahan Belimbing Wuluh (*Averrhoa bilimbi L.*) dalam Ransum terhadap Performan, Karkas, dan Income Over Feed Cost Ayam Kampung. **Ziraa'ah**. Vol 40 No 2, hal 86-91.