

LAPORAN PENELITIAN TESIS

PERBANDINGAN METODE SOKHLETASI DAN MAE (*Microwave Assisted Extraction*) UNTUK EKSTRAKSI SENYAWA POLIFENOL KULIT BUAH KAKAO (*Theobroma cacao* L.) DAN APLIKASINYA SEBAGAI ANTIOKSIDAN MINYAK SAWIT CURAH



Oleh:

DARASIA, S.TP

PROGRAM MAGISTER ILMU TEKNOLOGI PANGAN
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2023

USULAN PENELITIAN TESIS

**PERBANDINGAN METODE SOKHLETASI DAN MAE
(Microwave Assisted Extraction) UNTUK EKSTRAKSI SENYAWA
POLIFENOL KULIT BUAH KAKAO (*Theobroma cacao* L.) DAN
APLIKASINYA SEBAGAI ANTIOKSIDAN MINYAK SAWIT CURAH**

Tesis

Sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar magister
Program ilmu dan teknologi pangan

Disusun dan diajukan oleh:

DARASIA
G032202003

Kepada

PROGRAM MAGISTER ILMU DAN TEKNOLOGI PANGAN

FAKULTAS PERTANIAN

UNIVERSITAS HASANUDDIN

2023

TESIS

PERBANDINGAN METODE SOKHLETASI DAN MAE (*Microwave Assisted Extraction*) UNTUK EKSTRAKSI SENYAWA POLIFENOL KULIT BUAH KAKAO (*Theobroma cacao* L) DAN APLIKASINYA SEBAGAI ANTIOKSIDAN MINYAK SAWIT CURAH

Disusun dan diajukan oleh

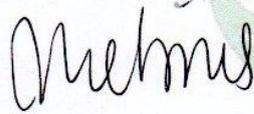
DARASIA

NIM: G032202003

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian yang dibentuk dalam rangka penyelesaian studi Program Magister Program Studi Ilmu dan Teknologi Pangan Fakultas Pertanian Universitas Hasanuddin
Pada tanggal 11 Januari 2023
dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

Pembimbing Utama



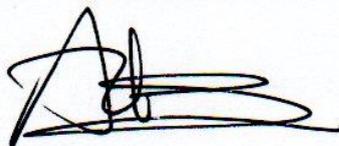
Prof. Dr. Ir. Meta Mahendradatta
NIP. 19660917 199112 2 001

Pembimbing Pendamping

 2/3/23

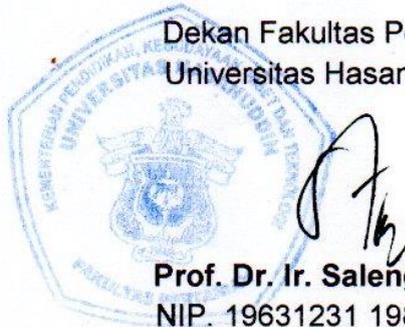
Dr. Andi Hasizah M., M.Si
NIP. 19680522 201508 2 001

Ketua Program Studi
Ilmu dan Teknologi Pangan



Dr. Adiansyah Syarifuddin, S.TP., M.Si
NIP. 19770527 200312 1 001

Dekan Fakultas Pertanian
Universitas Hasanuddin



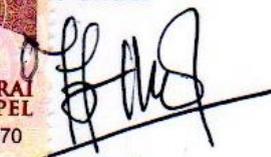
Prof. Dr. Ir. Salengke, M.Sc
NIP. 19631231 198811 1 005

PERNYATAAN KEASLIAN TESIS DAN PELIMPAHAN HAK CIPTA

Dengan ini saya menyatakan bahwa, tesis berjudul “ Perbandingan metode Sokhletasi dan MAE (Microwave Assisted extraction) untuk ekstraksi senyawa polifenol kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) dan aplikasinya sebagai antioksidan minyak sawit curah ” adalah benar karya saya dengan arahan dari komisi pembimbing (Prof.Dr.Ir.Meta Mahendradatta sebagai Pembimbing Utama dan Dr. Ir. Andi Hasizah M., M.Si sebagai Pembimbing Pendamping). Karya ilmiah ini belum diajukan dan tidak sedang diajukan dalam bentuk apa pun kepada perguruan tinggi mana pun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka tesis ini.

Dengan ini saya melimpahkan hak cipta dari karya tulis saya berupa tesis ini kepada Universitas Hasanuddin.

Makassar, .. Januari 2023

Penulis

Darasia



UCAPAN TERIMAH KASIH

Segala puji bagi Allah SWT yang Maha Pengasih dan Maha Penyayang atas segala rahmat dan hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan ini yang judul “ perbandingan metode ekstraksi Sokhletasi dan metode MAE (Microwave Assisted Extraction) untuk ekstraksi senyawa polifenol kulit buah kakao dan aplikasinya sebagai antioksidan pada minyak sawit curah Selama proses penyusunan laporan ini penulis banyak dibantu oleh berbagai pihak. Oleh karena itu, dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ibu Prof. Dr. Ir. Meta Mahendradatta sebagai pembimbing I yang telah membimbing dan mengarahkan selama penyusunan laporan penelitian ini
2. Ibu Dr. Ir. Andi Hasizah, M.Si sebagai pembimbing II yang telah membimbing dan mengarahkan selama penyusunan laporan ini.
3. Bapak Dr. Adiansyah Syarifuddin, S.TP, M.Si sebagai Ketua Program Studi Magister Ilmu dan Teknologi Pangan.
4. Ibunda Hj. Sawiah dan seluruh keluarga atas dukungan dan doanya mulai awal perkuliahan hingga penyusunan laporan ini, Terkhusus kepada kedua anak saya Athirah Kiasatina Badar dan Anugrah Baharuddin .
5. Bapak Basri Nur S.Pd, M.Pd dan Bapak Amrullah, S.Pd, M.Si sebagai kepala sekolah dan Kepala Tata usaha SMK SMTI Makassar telah memberikan izin untuk melanjutkan pendidikan dan telah memberikan ijin untuk melaksanakan penelitian di laboratorium SMK SMTI Makassar.
6. Teman teman sejawat ibu Damasiah, ibu Nursiah, ibu Hastini, pak Rudi, A.Siti Muliani, Hadija Enrayani, Dian Yuneri, St Aisya, Widyarti, Jihan, Emi dan teman-teman yang lainnya, yang telah membantu selama pengujian di laboratorium SMK SMTI Makassar.

7. Adinda Rahmaniar, S.TP, M.TP atas bantuannya dalam pengolahan data statistik penelitian.
8. Teman-teman seperjuangan mahasiswa magister angkatan 2020 semester genap terkhusus kepada saudara Idayani dan Musia yang telah mendukung dan memberi semangat selama proses penyusunan laporan ini.
9. Semua pihak yang telah banyak membantu dan memberikan fasilitas.

Penulis menyadari menyadari bahwa laporan ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu saran dan kritik yang membangun sangat penulis harapkan untuk kesempurnaan laporan ini.

Makassar, 2023

Penulis,

Darasia

ABSTRAK

Perbandingan metode Sokhletasi dan MAE (Microwave assisted extraction) untuk senyawa polifenol kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) dan aplikasinya sebagai antioksidan minyak sawit curah.

Darasia dibimbing oleh Meta Mahendradatta dan Andi Hasizah.

Kulit buah kakao adalah limbah dari hasil pengolahan kakao yang dapat diolah menjadi produk olahan. Kulit buah kakao mempunyai kandungan senyawa Polifenol yang bersifat antioksidan. Salah satu cara untuk mengambil senyawa polifenol adalah ekstraksi. Hasil ekstraksi Polifenol kulit buah kakao digunakan sebagai antioksidan pada minyak sawit curah. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh metode ekstraksi Sokhletasi dan MAE (*Microwave Assisted Extraction*) terhadap kandungan senyawa polifenol dan aktivitas antioksidan ekstrak kulit buah kakao serta mengetahui pengaruh senyawa polifenol ekstrak kulit buah kakao terhadap mutu minyak sawit curah. Penelitian ini menggunakan Rancangan Acak lengkap 2 faktorial dan uji statistika Independent sampel T test menggunakan software IBM SPSS statistics 21. Penelitian tahap pertama adalah ekstraksi dengan perlakuan metode (Sokhletasi dan MAE) selanjutnya hasil ekstrak polifenol dianalisis terhadap total fenol, aktivitas antioksidan dan rendemen. Pada penelitian tahap kedua, hasil ekstraksi polifenol kulit buah kakao digunakan sebagai antioksidan pada minyak sawit curah dimana ekstrak senyawa polifenol kulit buah kakao ditambahkan ke dalam minyak sawit curah dengan waktu penyimpanan/kontak selama 0, 2, 4 dan 6 pekan. Sebagai kontrol adalah minyak sawit curah tanpa penambahan ekstrak polifenol kulit buah kakao. Minyak dianalisis terhadap kadar air, asam lemak bebas, bilangan peroksida, bilangan iod, aroma volatil dan warna. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ekstraksi MAE menghasilkan kandungan total fenol yang lebih tinggi yakni 6,47 mg GAE/g, aktivitas antioksidan (IC₅₀) sebesar 27,20 (µg/mL) dan kadar rendemen sebesar 6,74%. Minyak interaksi dengan penambahan ekstrak senyawa polifenol kulit buah kakao dan waktu penyimpanan dapat menunda kerusakan minyak sawit curah dengan hasil pengujian kadar air, asam lemak bebas, bilangan peroksida yang lebih rendah dan bilangan iod yang lebih tinggi pada penyimpanan 6 pekan menghasilkan kadar air 1,1%; asam lemak bebas 0,62%; Bilangan peroksida 10,8 meq/kg; Bilangan iod 8,66 g iod/100g; senyawa aroma volatil yaitu alkohol, furan, hidrokarbon, aldehid, asam lemak serta berwarna blue.

Kata Kunci : Penyimpanan, asam lemak bebas, bilangan peroksida

ABSTRACT

Comparison of Soxhlet and MAE (Microwave assisted extraction) extraction for polyphenol compounds of cocoa pods (*Theobroma cacao* L.) and their application as antioxidants in bulk palm oil.

Darasia is supervised by Meta Mahendradatta and Andi Hasizah

Cocoa pod skin is a waste from cocoa processing that can be processed into other products. Cocoa pod skin contains polyphenolic compounds which act as antioxidants. One way to obtain polyphenolic compounds is by extraction. Polyphenols extracted from cocoa pod shells then were used as antioxidants in bulk palm oil. The aim of this study were to determine the effect of the Soxhlet and MAE (*Microwave Assisted Extraction*) extraction methods on the content of polyphenolic compounds and the antioxidant activity of cocoa pod extract and to determine the effect of polyphenolic compounds from pod shell extract on the quality of bulk palm oil. This study used a completely randomized design with independent sample test-statistics and Mann Whitney test using IBM SPSS statistics 21 software. The first stage of the research was extraction with treatment methods (Sokhlet and MAE) then the polyphenol extract results were analyzed for total phenol, antioxidant activity and yield. In the second phase of the study, polyphenolic extraction from cocoa pods was used as antioxidant in bulk palm oil where extracts of polyphenolic compounds from cocoa pods were added to bulk palm oil with storage/contact times of 0, 2, 4 and 6 weeks. As the control was bulk palm oil without the addition of cocoa pod polyphenolic extract The oil was analyzed for water content, free fatty acids, peroxide value, iodine number, volatile aroma and color. The results showed that the MAE extraction method produced a higher total phenol content of 6.47 mg GAE/g, an antioxidant activity (IC₅₀) of 27.20 (µg/ml) and a yield of 6.74%. Oil with the addition of extracts of polyphenol compounds from cocoa pod shells can delay the deterioration of bulk palm oil with test results at 6 weeks of storage yielding a moisture content of 1.1%; free fatty acids 0.62%; Peroxide number 10.8 meq/kg; Iodine number 8.66 g iodine/100g; volatile aroma compounds, namely alcohol, furan, hydrocarbons, aldehydes, fatty acids and blue in color.

Keywords: Storage, free fatty acids, peroxide value

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMPUL.....	i
USULAN PENELITIAN TESIS	i
LEMBAR PENGESAHAN TESIS.....	ii
PERNYATAAN KEASLIAN TESIS DAN PELIMPAHAN HAK CIPTA	iii
UCAPAN TERIMAH KASIH	iv
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB I .PENDAHULUAN.....	15
1.1 Latar Belakang	15
1.3 Tujuan Penelitian.....	19
1.4 Manfaat Penelitian.....	20
1.5 Batasan Penelitian.....	20
1.6 Hipotesis Penelitian	21
BAB II .TINJAUAN PUSTAKA.....	22
2.1 Gambaran Umum Kakao (<i>Theobroma cacao L</i>).....	22
2.2 Kulit Buah Kakao	24
2.3 Ekstraksi	25
2.4 Sokhletasi	26
2.5 MAE (<i>Microwave Assisted Extraction</i>)	28
2.6 Polifenol.....	30
2.7 Antioksidan	33
2.8 Minyak Goreng Sawit Curah.....	35
BAB III. METODE PENELITIAN.....	39
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian.....	39

3.2 Bahan dan Peralatan	39
3.3 Variabel Penelitian	39
3.4 Desain Penelitian	39
3.5 Prosedur Penelitian	41
3.5.1 Pembuatan Bubuk Kulit Buah Kakao	41
3.5.2 Ekstraksi Bubuk Kulit Buah Kakao	41
3.5.3 Penambahan Ekstrak Kulit Buah Kakao ke dalam Minyak Sawit	44
3.6 Parameter penelitian	45
3.6.1 Uji total	45
3.6.2 Uji aktivitas antioksidan	47
3.6.3 Rendemen Ekstrak	49
3.6.4 Uji kadar air	49
3.6.5 Uji Asam lemak bebas	49
3.6.6 Uji Bilangan Peroksida	50
3.6.7 Uji Bilangan Iod	50
3.6.8 Analisis Komponen Volatil dengan GC-MS	50
3.6.9 Uji warna	51
3.7 Analisa Data	51
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	52
4.1 Rendemen Ekstrak	52
4.2 Total Fenol	53
4.3 Aktivitas Antioksidan	55
4.4 Kadar Air Minyak	57
4.5 Asam lemak bebas	60
4.6 Bilangan Peroksida	64
4.7 Bilangan iod	68
4.8 Aroma volatil	72
4.9 Warna	83
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	87
5.1 Kesimpulan	87
5.2 Saran	87

DAFTAR PUSTAKA.....	88
LAMPIRAN.....	94

DAFTAR TABEL

Nomor urut	Halaman
1. Hasil uji fitokimia ekstrak kulit buah kakao	31
2. Karakteristik minyak sawit.....	35
3. Perlakuan metode ekstraksi dan pelarut	39
4. Kombinasi perlakuan penambahan ekstrak polifenol kulit buah kakao dan penyimpanan minyak sawit curah.....	39
5. Aroma volatil minyak tanpa penambahan ekstrak polifenol Kulit buah kakao penyimpanan 0 pekan	72
6. Kelompok aroma volatile pada minyak tanpa penambahan ekstrak polifenol kulit buah kakao penyimpanan 0 pekan....	73
7. Aroma volatil minyak dengan penambahan ekstrak polifenol kulit buah kakao penyimpanan 0 pekan.....	74
8. Kelompok aroma volatil pada minyak dengan penambahan ekstrak polifenol kuli buah kakao penyimpanan 0 pekan....	76
9. Aroma volatil minyak tanpa penambahan ekstak polifenol Kulit buah kakao penyimpanan 6 pekan.....	77
10. Kelompok aroma volatil pada minyak tanpa penambahan ekstrak polifenol kulit buah kakao penyimpanan 6 pekan.....	78
11. Aroma volatile minyak dengan penambahan ekstrak polifenol Kulit buah kakao penyimpanan 6 pekan.....	79
12. Kelompok aroma volatile pada minyak dengan penambahan Ekstrak polifenol kulit buah kakao penyimpanan 6 pekan...	79
13. Deskripsi warna Hue.....	84

DAFTAR GAMBAR

No Urut	Halaman
1. Bagian bagian buah kakao.....	22
2. Reaksi antioksidan dengan radikal bebas.....	34
3. Diagram alir ekstraksi kulit biji kakao.....	42
4. Diagram alir uji mutu minyak sawit curah.....	44
5. Rendemen hasil ekstraksi dengan menggunakan metode Sokhletasi dan MAE.....	51
6. Total fenol hasil ekstraksi dengan menggunakan metode Sokhletasi dan MAE.....	53
7. Aktivitas antioksidan hasil ekstraksi dengan menggunakan Metode Sokhletasi dan MAE.....	55
8. Kadar air minyak pada interaksi ekstrak polifenol dengan dengan waktu penyimpanan.....	56
9. Kadar air minyak perlakuan tunggal penambahan Ekstrak polifenol kulit buah kakao.....	57
10. Kadar air minyak perlakuan tunggal waktu penyimpanan...	58
11. Asam lemak bebas minyak interaksi ekstrak polifenol dengan waktu penyimpanan.....	60
12. Asam lemak bebas minyak perlakuan tunggal penambahan Ekstrak polifenol kulit buah kakao.....	61
13. Asam lemak bebas minyak perlakuan tunggal waktu penyimpanan.....	61
14. Bilangan peroksida minyak pada interaksi ekstrak polifenol dengan Waktu penyimpanan.....	64
15. Bilangan peroksida minyak perlakuan tunggal penambahan Ekstrak polifenol kulit buah kako.....	65
16. Bilangan peroksida minyak perlakuan tunggal waktu penyimpanan	65
17. Bilangan iod minyak pada interaksi ekstrak polifenol dengan Waktu penyimpanan.....	68
18. Bilangan iod minyak perlakuan tunggal penambahan Ekstrak polifenol kulit buah kako.....	69
19. Bilangan iod minyak perlakuan tunggal waktu penyimpanan	69
20. Chromatogram aroma volatil minyak tanpa penambahan ekstrak polifenol kulit buah kakao penyimpanan 0 pekan.	73

21. Chromatogram aroma volatil minyak dengan penambahan ekstrak polifenol kulit buah kakao penyimpanan 0 pekan...	75
22. Chromatogram aroma volatil minyak tanpa penambahan ekstrak polifenol kulit buah kakao penyimpanan 6 pekan...	78
23. Chromatogram aroma volatil minyak dengan penambahan ekstrak polifenol kulit buah kakao penyimpanan 6 pekan...	80
24. warna minyak selama pada interaksi ekstrak polifenol dengan Waktu penyimpan	83
25. warna minyak perlakuan tunggal penambahan ekstrak polifenol kulit buah kakao.....	83
26. warna minyak perlakuan tunggal waktu penyimpanan.....	83
27. Deskripsi wana hue.....	84

DAFTAR LAMPIRAN

No urut	Halaman
1. Data hasil penelitian tahap 1.....	82
2. Data hasil penelitian tahap 2.....	96
3. Foto kegiatan penelitian.....	117
4. Curriculum vitae.....	120

BAB I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan negara penghasil kakao terbesar nomor 3 di seluruh dunia sehingga produksi kakao di Indonesia terbilang cukup tinggi yaitu mencapai 657.050 ton pada tahun 2018 (Badan Pusat Statistika, 2019). Tanaman kakao (*Theobroma cacao* L.) merupakan tanaman perkebunan yang umumnya tumbuh di daerah tropis. Tanaman perkebunan diketahui kaya akan senyawa-senyawa bioaktif, terutama polifenol, yang mempunyai khasiat sebagai antioksidan dan antimikroba.

Selain menghasilkan biji kakao dalam proses penanganannya, perkebunan kakao juga menghasilkan produk ikutan (limbah) berupa kulit buah kakao kurang lebih 73,77% dari berat buah secara keseluruhan. Saat ini kulit buah kakao hanya sebagai limbah pada perkebunan kakao rakyat yang selalu berlimpah dan belum dikelola dengan baik. Kulit buah tersebut menimbulkan masalah pencemaran lingkungan sedangkan setiap ton biji kakao kering akan menghasilkan 10 ton kulit kakao basah (Ernarisa, 2021).

Kulit buah (pod) kakao adalah bagian mesokarp atau bagian dinding buah kakao, yang mencakup kulit terluar sampai daging buah sebelum kumpulan biji. Kulit buah kakao merupakan bagian terbesar dari buah kakao (75,52 % dari buah kakao segar). Setiap tahun produksi biji kakao meningkat yang mengakibatkan semakin meningkatnya kulit buah kakao yang terbuang (Pusat Penelitian Kopi dan Kakao, 2004). Kulit buah kakao belum dimanfaatkan secara optimal bahkan sebagian besar masih merupakan limbah perkebunan kakao karena hanya dikumpulkan pada lubang kemudian ditimbun atau dibuang di sekitar tanaman kakao. Untuk itu perlu dicari cara pemanfaatan kulit buah kakao yang lebih efisien dan memiliki nilai ekonomis yang lebih tinggi.

Adanya komponen polifenol dalam biji kakao, tidak menutup kemungkinan juga terdapat dalam kulit buah kakao dengan khasiat yang sama. Menurut Sartini *dkk* (2017), kulit buah kakao mengandung campuran

flavonoid atau tannin terkondensasi atau terpolimerisasi, seperti antosianidin, katekin, leukoantosianidin yang kadang-kadang terikat dengan glukosa.

Kulit buah kakao mengandung komponen kimia berupa lignin, polifenol dan teobromin (Sartini *et al.*, 2012). Polifenol sendiri merupakan bahan antioksidan alami yang memiliki manfaat untuk kesehatan manusia. Kandungan polifenol bisa dijadikan patokan dalam melihat karakteristik antioksidan yang berasal dari bahan pangan. Antioksidan berfungsi untuk memperkecil terjadinya proses oksidasi baik dalam makanan maupun dalam tubuh. Anggayasti (2014) menyatakan bahwa jenis antioksidan alami di antaranya adalah vitamin C, flavonoid, vitamin E, dan polifenol. Komponen fenolik kakao, utamanya flavonoid mempunyai potensi bahan antioksidan alami (Sartini *et al.*, 2017). Hasil penelitian Anggayasti (2019) menyatakan bahwa kulit luar buah kakao memiliki kadar polifenol total tertinggi pada kadar air kulit buah segar 80 persen yaitu sebesar 321,95 ppm.

Pengambilan senyawa polifenol dapat dilakukan dengan proses ekstraksi. Dengan adanya perkembangan metode ekstraksi dari konvensional (sederhana) ke arah modern, diharapkan akan diperoleh hasil ekstraksi dengan kadar yang optimal. Metode ekstraksi konvensional yang umum digunakan adalah metode maserasi, yang dilakukan dengan cara merendam simplisia ke dalam pelarut yang bisa menarik zat yang ada pada simplisia tersebut dengan variasi waktu yang berbeda-beda (Ratna dkk, 2017). Namun kelemahan dari metode ini adalah memerlukan waktu ekstraksi yang lebih lama. Selain metode maserasi metode ekstraksi konvensional yang lain adalah metode Sokhletasi. Ekstraksi Sokhletasi memberikan keuntungan dibandingkan dengan proses lainnya, karena pada proses ekstraksi Sokhletasi serbuk selalu terbasahi oleh cairan penyari yang jernih dan berlangsung kontinyu, sehingga ekstraksi akan efektif. Selain itu, proses pemanasan antara pelarut dan bahan organik

selama proses ekstraksi dapat memperbaiki kualitas ekstrak yang dihasilkan.

Metode sokhlet yaitu metode ekstraksi panas dingin. Pada ekstraksi ini pelarut dan sampel ditempatkan secara terpisah. Prinsipnya adalah ekstraksi dilakukan secara terus-menerus menggunakan pelarut yang relatif sedikit. Bila ekstraksi telah selesai maka pelarut dapat diuapkan sehingga akan diperoleh ekstrak. Biasanya pelarut yang digunakan adalah pelarut-pelarut yang mudah menguap atau mempunyai titik didih yang rendah (Leba, 2017).

Nurlaili et al., 2014 menyatakan bahwa salah satu metode konvensional yang diduga efektif dalam mengekstrak senyawa bioaktif adalah Sokhletasi. Prinsip Sokhletasi adalah penyaringan yang berulang-ulang sehingga hasil yang didapat sempurna dan pelarut yang digunakan relatif sedikit. Pelarut organik dapat menarik senyawa organik dalam bahan alam secara berulang-ulang. Ekstraksi cara sokhlet menghasilkan rendemen yang lebih besar jika dibandingkan dengan maserasi. Hal ini disebabkan karena dengan adanya perlakuan panas yang dapat meningkatkan kemampuan pelarut untuk mengekstraksi senyawa-senyawa yang tidak larut didalam kondisi suhu kamar, serta terjadinya penarikan senyawa yang lebih maksimal oleh pelarut yang selalu bersirkulasi dalam proses kontak dengan simplisia. Sehingga memberikan peningkatan rendemen.

Metode ekstraksi modern adalah MAE (*Microwave Assisted Extraction*) merupakan teknik ekstraksi yang memanfaatkan radiasi gelombang mikro untuk memanaskan pelarut secara cepat dan efisien. Perbedaan antara ekstraksi konvensional dengan ekstraksi menggunakan MAE (*Microwave Assisted Extraction*) adalah lama waktu yang digunakan. Selain itu metode MAE (*Microwave Assisted Extraction*) juga dapat membantu meningkatkan jumlah rendemen ekstrak kasar dalam waktu ekstraksi dan jumlah pelarut yang lebih rendah dibandingkan dengan metode ekstraksi konvensional (Langat, 2011).

Metode MAE (*Microwave Assisted Extraction*) merupakan metode yang efisien dibandingkan dengan metode maserasi karena menghasilkan rendemen yang lebih tinggi, suhu yang rendah, dan waktu ekstraksi yang lebih singkat pada ekstraksi senyawa fenolik (Yuneri, 2017). Metode MAE (*Microwave Assisted Extraction*) dapat dengan mudah diaplikasikan oleh beberapa industry kecil karena menggunakan microwave dan pelarut yang mudah didapatkan di toko kimia untuk proses ekstraksinya.

Metode MAE (*Microwave Assisted extraction*) merupakan metode yang mengkombinasikan pelarut dengan gelombang mikro. Metode ini membutuhkan waktu yang cukup singkat sehingga tergolong lebih efisien. Secara fundamental metode MAE (*Microwave Assisted extraction*) berbeda dengan ekstraksi secara konvensional seperti maserasi karena pada metode ini ekstraksi terjadi akibat perubahan struktur sel akibat gelombang mikro. Gelombang mikro yang dihasilkan dapat meningkatkan suhu pelarut pada bahan yang dapat menyebabkan dinding sel pecah dan zat-zat yang terkandung dalam sel keluar menuju pelarut, sehingga rendemen yang dihasilkan meningkat (Chemat dan Giancarlo, 2013). Suhu yang lebih tinggi yang dicapai oleh radiasi gelombang mikro dapat menghidrolisis ikatan eter dari selulosa, yang merupakan konstituen utama dari dinding sel tanaman, dan dapat dikonversi menjadi fraksi larut dalam 1 sampai 2 menit (Mandal *et al*, 2007).

Senyawa antioksidan dapat melindungi bahan pangan dengan melakukan perlambatan kerusakan, ketengikan atau perubahan warna yang disebabkan oksidasi. Sebagian besar masyarakat Indonesia memanfaatkan sawit untuk dijadikan minyak. Minyak sawit rentan mengalami kerusakan akibat oksidasi dan hidrolisis selama penyimpanan. Kerusakan akibat oksidasi dan hidrolisis ini menimbulkan ketengikan, yang bisa menurunkan mutu minyak sawit di pasaran. Bau tengik yang muncul terjadi selain akibat adanya kontak dengan oksigen (oksidasi), juga karena adanya kontak dengan molekul air (hidrolisis) atau kontak dengan logam. Proses oksidasi atau hidrolisis ini biasanya bisa dicegah atau diminimalisir

dengan penambahan antioksidan. Antioksidan dari bahan alami yang lebih aman untuk kesehatan dan harganya lebih murah dibandingkan antioksidan sintesis. Antioksidan merupakan senyawa alami yang sering kita temui pada bahan makanan. Antioksidan dalam makanan sering mengalami penurunan kualitas akibat adanya pemanasan dan proses pengolahan. Oleh karena itu perlu dilakukan penambahan antioksidan dari luar untuk melindungi makanan dari pengaruh reaksi oksidasi. Antioksidan juga diperlukan sebagai salah satu bahan pengawet alami khususnya untuk bahan makanan yang banyak mengandung minyak dan lemak.

Berdasarkan hal di atas penulis melakukan penelitian untuk mengatasi berlimpahnya limbah kulit buah kakao yang dihasilkan dari perkebunan buah kakao. Hal itu dilakukan melalui pemanfaatan senyawa polifenol yang terkandung dalam limbah kulit buah kakao sebagai antioksidan. Ekstraksi kulit buah kakao dilakukan dengan membandingkan 2 metode ekstraksi yang tepat yakni Sokhletasi dan MAE (*Microwave Assited Exstraction*) untuk menghasilkan ekstrak yang optimal selanjutnya diaplikasikan sebagai antioksidan pada minyak sawit curah.

1.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah penelitian ini adalah

1. Bagaimana pengaruh metode ekstraksi Sokhletasi dan MAE (*Microwave Assisted Extraction*) terhadap senyawa polifenol dan aktivitas antioksidan ekstrak kulit buah kakao?
2. Bagaimana pengaruh senyawa polifenol ekstrak kulit buah kakao terhadap mutu minyak sawit curah?

1.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mengetahui pengaruh metode ekstraksi Sokhletasi dan MAE (*Microwave Assisted Extraction*) terhadap kandungan senyawa polifenol dan aktivitas antioksidan ekstrak kulit buah kakao.

2. Mengetahui pengaruh senyawa polifenol ekstrak kulit buah kakao terhadap mutu minyak sawit curah.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan memberi manfaat sebagai berikut:

1. Bagi masyarakat: memberikan informasi bagi masyarakat tentang kandungan senyawa polifenol serta aktivitas antioksidan dari ekstrak kulit buah kakao yang dapat digunakan sebagai antioksidan alami.
2. Bagi pelaku industri pengolahan cokelat: memanfaatkan limbah kulit buah kakao sehingga dapat meningkatkan nilai gunanya.
3. Bagi peneliti: menambah informasi tentang ekstraksi senyawa polifenol dari kulit buah kakao dengan metode Sokhletasi dan metode MAE (*Microwave Assisted Extraction*), uji aktivitas antioksidan serta pengaruh senyawa polifenol ekstrak kulit buah kakao terhadap mutu minyak sawit curah .

1.5 Batasan Penelitian

Supaya pembahasan dalam penelitian ini dapat terarah dan tidak melebar maka perlu dilakukan pembatasan masalah sebagai berikut:

1. Penelitian ini dilakukan dalam skala laboratorium.
2. Bahan yang digunakan adalah kulit buah kakao pada Unit Produksi Kakao SMK SMTI Makassar.
3. Variabel yang diteliti adalah metode ekstraksi dan pengaruh senyawa polifenol ekstrak kulit buah kakao terhadap mutu minyak sawit curah.
4. Parameter yang diuji adalah kandungan senyawa polifenol (total fenol) kulit buah kakao, aktivitas antioksidan kulit buah kakao, dan mutu minyak sawit curah (kadar air, asam lemak bebas, bilangan peroksida, bilangan iod, warna dan aroma volatil).

1.6 Hipotesis Penelitian

Berikut adalah hipotesis dari penelitian ini:

1. Semakin tinggi kandungan senyawa polifenol ekstrak kulit buah kakao maka semakin tinggi aktivitas antioksidan ekstrak kulit buah kakao (nilai IC50 semakin rendah).
2. Ada pengaruh senyawa polifenol ekstrak kulit buah kakao terhadap mutu minyak sawit curah (kadar air, asam lemak bebas, bilangan peroksida, bilangan iod, warna dan aroma volatil).

BAB II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Gambaran Umum Kakao (*Theobroma cacao* L)

Kakao merupakan merupakan tanaman keras yang berasal dari Amerika selatan. Tanaman ini berbentuk pohon yang ketinggiannya dapat mencapai 10 meter. Taksonomi sistematika tanaman kakao menurut susilo (2015) adalah sebagai berikut :

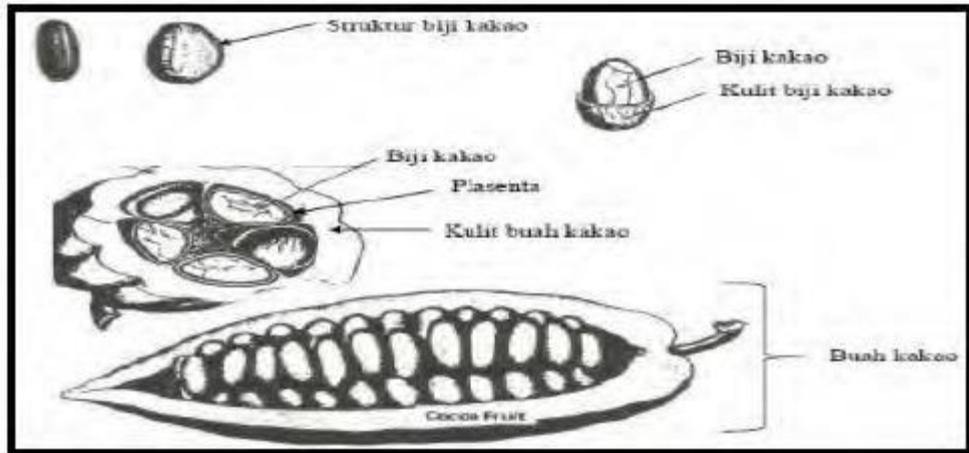
Divisi : *Spermatophyta*
Subdivisi : *Angiospermae*
Kelas : *Dicotyledoneae*
Subkelas : *Dialypetalae*
Bangsa : *Malvales*
Suku : *Sterculiaceae*
Marga : *Theobroma*
Genus : *Theobroma cacao* L

Theobroma cacao ditemukan pertama kali dilembah sungai amazon di Amerika selatan. Varietas pertama kakao yang ditemukan adalah Criolo. Seiring dengan berjalannya waktu beberapa varietas lain juga ditemukan, diantaranya forastero dan trinitario. Tanaman kakao telah dibudidayakan di daerah tropis diseluruh dunia. Saat ini pantai gading, ghana dan indonesia merupakan tiga negara produsen biji kakao terbesar di dunia (Susilo, 2015).

Pohon kakao (*Theobroma cacao* L.) adalah salah satu tumbuhan yang banyak ditemukan di Indonesia. Pertumbuhan kakao di Indonesia terus mengalami peningkatan setiap tahunnya. Setiap pohon kakao dapat menghasilkan sekitar 30 buah/tahun dengan berat satu buah kakao mencapai sekitar 300-500 gram (Wulan, 2001).

Theobroma cacao L. Menjadi salah satu tanaman komersial yang penting dan ditanam oleh sebagian besar para petani perkebunan serta menjadikannya komoditas unggulan yang memiliki produksi yang besar (Pallawagau et al., 2019).

Yuniar (2020) menjelaskan bahwa Kakao terdiri dari beberapa bagian yaitu kulit buah, pulp, plasenta, dan biji. Berikut bagian bagian buah kakao



Gambar 1 Bagian – bagian buah kakao

Buah kakao memiliki kulit yang tebal dan berisi 30-40 biji yang dikelilingi oleh pulp yang berlendir. Kakao merupakan salah satu sumber polifenol termasuk flavonoid yang tinggi, khususnya epicatechin yang dikenal mempunyai dampak yang baik bagi kesehatan jantung dan pembuluh darah (Riandika, 2013). Bagian bagian buah kakao terdiri atas kulit buah, pulp, plasenta dan biji. Kulit buah kakao dengan tekstur yang kasar, tebal dan keras sedangkan kulit biji kakao merupakan merupakan kulit tipis, lunak dan agak berlendir yang menyelubungi biji kakao (Yuniar, 2020).

Kakao terbagi atas 3 jenis yaitu kakao criolo (kakao mulia), kakao forestero (kakao curah/lindak) dan kakao trinitario. Kakao jenis criolo (kakao mulia) menghasilkan mutu biji yang baik, buahnya berwarna merah/hijau, kulit nya tipis berbintik bintik kasar dan lunak, bijinya berbentuk bulat telur dan berukuran besar dan kotiledon berwarna putih pada waktu basah. Jenis forestero menghasilkan biji kakao yang mutunya sedang, buahnya berwarna hijau, kulitnya tebal, biji buahnya tipis, kotiledon berwarna ungu pada waktu basah. Jenis trinitario bentuknya heterogen, buahnya berwarna hijau merah dan bentuknya macam-macam dan kotiledon berwarna ungu muda sampai ungu tua pada waktu basah (Anggayasti, 2019).

Komposisi kimia biji kakao curah yaitu 53,30% lemak; 3, 65 % air dan 1,5 % protein. Walaupun kandungan lemaknya yang tinggi pada kakao

namun lemaknya tidak mudah tengik karena kakao mengandung polifenol 6% sebagai antioksidan pencegah ketengikan (Anggayasti, 2019).

2.2 Kulit Buah Kakao

Kulit buah kakao menjadi produk sampingan utama dari pengolahan buah kakao. Kulit buah kakao memiliki persentasi sekitar 67%-76% dari bobot buah kakao segar (Campos-Vega et al., 2018).

Kulit buah kakao pada umumnya menjadi limbah perkebunan dan mengakibatkan pencemaran lingkungan. Kurangnya pengetahuan para petani kakao mengenai kandungan dan manfaat kulit buah kakao menjadi penyebab utama terbuangnya kulit buah kakao dengan percuma. Jikapun ada pemanfaatan kulit buah kakao, itu hanya sebatas pada pembuatan pupuk hingga bahan pakan ternak saja. Hal ini tentu belum optimal mengingat limbah dari kulit buah kakao yang produksinya sangat melimpah dan terdapatnya kandungan antioksidan pada kulit buah kakao yang dapat dimanfaatkan lebih lanjut (Kamelia & Fathurohman, 2017).

Kulit buah (pod) kakao adalah bagian mesokarp atau bagian dinding buah kakao, yang mencakup kulit terluar sampai daging buah sebelum kumpulan biji. Kulit buah kakao merupakan bagian terbesar dari buah kakao (75,52 % dari buah kakao segar). Setiap tahun produksi biji kakao mengalami peningkatan, hal ini mengakibatkan akan semakin meningkatnya kulit buah kakao yang terbuang (Pusat Penelitian Kopi dan Kakao, 2004). Perkebunan tanaman kakao banyak menghasilkan limbah, antara lain limbah kulit buah, dan daging buah (pulp), limbah dari tanaman kakao tersebut belum secara optimal dapat dimanfaatkan dengan baik. (Hasanah et al., 2015). Untuk itu perlu dicari cara pemanfaatan dari limbah tersebut yang lebih efisien dan memiliki nilai ekonomis yang lebih tinggi. Limbah kulit kakao yang sebagian besar terdiri dari polisakarida (selulosa dan hemiselulosa) dan lignin, serta sebagian kecil terdiri dari senyawa fenolik, tanin, alkaloid purin, dan cocoa butter. Berdasarkan komposisi kimia

kulit buah kakao tersebut, maka diduga bahwa kulit buah kakao memiliki aktivitas antioksidan (A, Rusli, & Rijai, 2015).

Kulit buah kakao mengandung senyawa polifenol yang dapat digunakan sebagai antioksidan alami yang bermanfaat bagi kesehatan manusia (Miranda et al., 2020). Senyawa polifenol yang terkandung pada kulit buah kakao diantaranya adalah flavonoid, katekin, epikatekin, asam fenolat, dan proantosianidin (Daniswara & Mujiburohman, 2020).

Kulit buah kakao adalah limbah industri perkebunan yang merupakan sumber energi dan protein yang cukup baik dengan kandungan protein 9- 19% dan serat kasar 13-26%, energi metabolis 2400 kkal/kg, lemak 4,6%, kalsium 0,61% dan fosfor 0,06% (Mulyatni A. S, *et al*, 2012).

2.3 Ekstraksi

Estraksi adalah suatu proses penarikan komponen atau zat aktif suatu simplisia dengan menggunakan pelarut tertentu. Pelarut yang digunakan harus dapat mengekstrak substansi yang diinginkan tanpa melarutkan material lainnya (Putri, 2015). Pelarut yang digunakan seharusnya memiliki titik didih yang rendah, murah, tidak toksik dan tidak mudah terbakar.

Kulit buah kakao merupakan bahan yang padat. Ekstraksi dari bahan padat dapat dilakukan jika bahan yang diinginkan dapat larut dalam solven (pelarut) pengekstraksi atau istilah ini lebih dikenal dengan ekstraksi padat-cair. Setelah terjadi transfer massa selama ekstraksi biasanya dilanjutkan dengan proses destilasi, evaporasi maupun pengeringan untuk mendapatkan zat yang lebih murni. Menurut Putri (2015) proses ekstraksi padat – cair dapat diuraikan sebagai berikut:

1. Pelarut bercampur dengan padatan sehingga permukaan padatan dilapisi oleh pelarut.
2. Terjadi difusi massa pelarut pada permukaan padatan ke dalam pori padatan inert tersebut. Laju difusi ini tergolong lambat karena pelarut harus menembus dinding sel padatan.

3. Solut yang terdapat dalam padatan larut dalam pelarut.
4. Campuran solut dalam pelarut berdifusi keluar dari permukaan padatan dan bercampur dengan pelarut.

Metode ekstraksi dipilih berdasarkan beberapa faktor seperti sifat dari bahan, daya penyesuaian dengan tiap macam metode ekstraksi, dan kepentingan dalam memperoleh ekstrak yang sempurna. Metode ekstraksi yang umum digunakan antara lain maserasi, perkolasi, dan Sokhletasi. Ketiga metode ini tergolong metode yang konvensional. Metode maserasi digunakan dengan cara merendam sampel dengan pelarut yang sesuai, baik murni maupun campuran. Metode perkolasi dengan mengalirkan cairan penyari melalui serbuk simplisia yang telah dibasahi. Sedangkan metode Sokhletasi adalah metode ekstraksi menggunakan pelarut yang selalu baru menggunakan alat khusus sehingga terjadi ekstraksi yang kontinyu dengan jumlah pelarut yang konstan dengan adanya pendingin (Dede, 2010).

Faktor-faktor yang mempengaruhi ekstraksi antara lain waktu, suhu, jenis dan konsentrasi pelarut, ukuran partikel serta perbandingan bahan dan pelarut. Konsentrasi pelarut berdampak pada kepolaritasan pelarut tersebut. Penetapan konsentrasi pelarut yang berbeda-beda ditujukan untuk mendapatkan pelarut dengan kepolaran mendekati senyawa fenolik pada kulit buah kakao.

2.4 Sokhletasi

Teknik Sokhlet merupakan teknik ekstraksi menggunakan Sokhlet dengan pelarut cair (etanol, alkohol, n-heksan, dan lainnya). Prinsip Sokhletasi ialah teknik ekstraksi yang menggunakan pelarut yang selalu baru sehingga terjadi ekstraksi berulang dengan jumlah pelarut konstan dengan adanya pendingin balik. Keuntungan dari teknik ini adalah proses ekstraksi yang kontinyu, sampel terekstraksi oleh pelarut murni hasil kondensasi sehingga tidak membutuhkan banyak pelarut dan tidak memakan banyak waktu. Kerugian dari teknik ini adalah senyawa yang

bersifat termolabil dapat terdegradasi dikarenakan ekstrak yang diperoleh terus-menerus berada pada titik didih (Mukhriani, 2014).

Nurlaili et al., 2014 menyatakan bahwa salah satu metode konvensional yang diduga efektif dalam mengekstrak senyawa bioaktif adalah Sokhletasi. Prinsip Sokhletasi adalah penyaringan yang berulang-ulang sehingga hasil yang didapat sempurna dan pelarut yang digunakan relatif sedikit. Pelarut organik dapat menarik senyawa organik dalam bahan alam secara berulang-ulang. Ekstraksi cara sokhlet menghasilkan rendemen yang lebih besar jika dibandingkan dengan maserasi. Hal ini disebabkan karena dengan adanya perlakuan panas yang dapat meningkatkan kemampuan pelarut untuk mengekstraksi senyawa-senyawa yang tidak larut didalam kondisi suhu kamar, serta terjadinya penarikan senyawa yang lebih maksimal oleh pelarut yang selalu bersirkulasi dalam proses kontak dengan simplisia. Sehingga memberikan peningkatan rendemen.

Adanya pemanasan menyebabkan pelarut keatas lalu setelah diatas akan diembunkan oleh pendingin balik menjadi tetesan tetesan yang akan berkumpul kembali dan bila melewati batas lubang pipa samping sokhlet maka akan terjadi sirkulasi yang berulang ulang akan menghasilkan penyarian yang baik (Ratna dkk, 2017).

Metode ekstraksi Sokhletasi merupakan suatu metode pemisahan zat dari campurannya dengan pemanasan, pelarut yang digunakan akan mengalami sirkulasi, dibandingkan dengan cara maserasi, ekstraksi sokletasi memberikan hasil ekstrak yang lebih tinggi (Sri Irianty and Yenti, 2014).

Metode sokhlet yaitu metode ekstraksi panas dingin. Pada ekstraksi ini pelarut dan sampel ditempatkan secara terpisah. Prinsipnya adalah ekstraksi dilakukan secara terus-menerus menggunakan pelarut yang relatif sedikit. Bila ekstraksi telah selesai maka pelarut dapat diuapkan sehingga akan diperoleh ekstrak. Biasanya pelarut yang digunakan adalah pelarut-

pelarut yang mudah menguap atau mempunyai titik didih yang rendah (Leba, 2017).

2.5 MAE (*Microwave Assisted Extraction*)

Ekstraksi padat cair dapat dilakukan dengan berbagai metode, salah satunya dengan MAE (*Microwave Assisted Extraction*). Ekstraksi dengan MAE merupakan teknik ekstraksi yang relative baru, di mana *microwave* bekerja dengan memancarkan radiasi gelombang elektromagnetik non ionik yang berada di antara frekuensi 300 MHz hingga 300 GHz. (Tatke dkk, 2011). *Microwave* memanaskan molekul melalui dua fenomena yaitu konduksi ionik dan rotasi dipol. Ketika *Microwave* berinteraksi dengan pelarut polar, pemanasan substansi disebabkan oleh salah satu dari dua fenomena di atas. Pergerakan ion yang elektroforetik di bawah pengaruh perubahan medan listrik disebut konduksi ionik. Jika larutan melakukan sebuah tahanan terhadap pergerakan ion dan friksi pun terjadi maka larutan menjadi panas. Penyusunan kembali dipol dari molekul karena perubahan medan listrik yang sangat cepat disebut rotasi dipole (Tatke dkk, 2011).

Metode MAE (*Microwave Assisted Extraction*) merupakan metode yang efisien dibandingkan dengan metode maserasi karena menghasilkan rendemen yang lebih tinggi, suhu yang rendah, dan waktu ekstraksi yang lebih singkat pada ekstraksi senyawa fenolik (Yuneri, 2017). Metode MAE (*Microwave Assisted Extraction*) dapat dengan mudah diaplikasikan oleh beberapa industry kecil karena menggunakan microwave dan pelarut yang mudah didapatkan di toko kimia untuk proses ekstraksinya.

Ekstraksi konvensional memerlukan waktu yang cukup lama dibandingkan dengan Metode MAE (*Microwave Assisted Extraction*). Metode MAE (*Microwave Assisted Extraction*) memberikan laju ekstraksi yang lebih cepat, dimana energy gelombang mikro ditransfer secara efisien ke dalam bahan melalui mekanisme interaksi molekuler di dalam medan elektromagnetik sehingga terjadi transfer energi yang cepat dan efisien ke dalam pelarut matriks bahan. Pemanasan menggunakan microwave

melibatkan tiga kali konversi energi, yaitu konversi energi listrik menjadi energi elektromagnetik, konversi energi elektromagnetik menjadi energi kinetik dan konversi energi kinetik menjadi energi panas. Perlakuan dengan *microwave* mempengaruhi struktur sel akibat kenaikan suhu yang tiba-tiba dan meningkatkan tekanan internal. Selama proses dinding sel pecah, analit yang akan diekstrak keluar dari sel dan dapat berdifusi cepat ke dalam pelarut. Ekstraksi dengan MAE (*Microwave Assisted Extraction*) ini dapat meningkatkan kecepatan transfer massa zat terlarut dari matriks sampel ke dalam pelarut. (Mandal dkk, 2007)

Metode MAE (*Microwave Assisted extraction*) merupakan metode yang mengkombinasikan pelarut dengan gelombang mikro. Metode ini membutuhkan waktu yang cukup singkat sehingga tergolong lebih efisien. Secara fundamental metode MAE (*Microwave Assisted extraction*) berbeda dengan ekstraksi secara konvensional seperti maserasi karena pada metode ini ekstraksi terjadi akibat perubahan struktur sel akibat gelombang mikro. Gelombang mikro yang dihasilkan dapat meningkatkan suhu pelarut pada bahan yang dapat menyebabkan dinding sel pecah dan zat-zat yang terkandung dalam sel keluar menuju pelarut, sehingga rendemen yang dihasilkan meningkat (Chemat dan Giancarlo, 2013). Suhu yang lebih tinggi yang dicapai oleh radiasi gelombang mikro dapat menghidrolisis ikatan eter dari selulosa, yang merupakan konstituen utama dari dinding sel tanaman, dan dapat dikonversi menjadi fraksi larut dalam 1 sampai 2 menit (Mandal *et al*, 2007).

Pada MAE (*Microwave Assisted extraction*) kecepatan ekstraksi dan hasil *yield* yang tinggi kemungkinan dicapai sebagai hasil kombinasi sinergis antar dua fenomena transport yaitu gradient massa dan panas yang bekerja pada arah yang sama. Hal ini berbeda dengan ekstraksi menggunakan panas konvensional yang mana proses transfer massa terjadi dari dalam keluar, sementara perpindahan panas terjadi dari luar ke dalam substrat. Selain itu pada ekstraksi menggunakan panas konvensional panas di transfer dari media pemanas untuk interior sampel,

tetapi pada MAE (*Microwave Assisted extraction*) panas didisipasikan secara Volumetrik dalam media iradiasi (Chemat dan Giancarlo, 2013).

Menurut Putri (2015), berikut adalah kelebihan metode MAE (*Microwave Assisted Extraction*) dibandingkan metode ekstraksi yang lain yaitu:

- a. MAE (*Microwave Assisted extraction*) dapat menyelesaikan ekstraksi dalam beberapa menit lebih cepat dibandingkan dengan metode ekstraksi lain.
- b. Penggunaan pelarut yang sedikit sehingga mengurangi biaya pembelian pelarut.
- c. MAE (*Microwave Assisted extraction*) menghasilkan ekstrak dengan *yield* lebih besar daripada metode ekstraksi lain.
- d. MAE (*Microwave Assisted extraction*) menggunakan energy listrik lebih kecil dibandingkan metode ekstraksi yang lain.

2.6 Polifenol

Polifenol adalah senyawa yang tersusun dari banyak senyawa fenol. Senyawa polifenol mempunyai beberapa gugus hidroksil (-OH) pada cincin aromatiknya. Polifenol termasuk golongan metabolit sekunder yang berperan sebagai antioksidan (Anggayasti, 2019). Senyawa ini mampu menetralsir radikal bebas dan dapat meminimalkan efek kerusakan pada sel dan jaringan tubuh. Cara kerja senyawa fenolik yaitu dengan mengikat radikal bebas sehingga dapat mencegah proses inflamasi dan peradangan pada sel tubuh. Faktor-faktor yang dapat memengaruhi kekuatan senyawa fenolik sebagai antioksidan adalah ikatan gugus hidroksil pada cincin aromatic, posisi ikatan, posisi hidroksil bolak balik pada cincin aromatik dan kemampuannya dalam memberikan donor hidrogen atau elektron (Ernarisa, 2021).

Polifenol dapat ditemukan pada kakao, teh, kopi, buah-buahan, minyak zaitun, kayu manis, dan lainnya. Polifenol dalam kakao sebagian besar termasuk dalam kelompok flavonoid yang memiliki struktur dasar C6-

C3-C6 (Rachmawaty dkk, 2017). Menurut Misnawi dkk., (2004), biji kakao segar mengandung polifenol yang lebih tinggi dibandingkan dengan biji kakao fermentasi, yaitu sekitar 12%-18% berat kering. Kandungan polifenol didalam biji kakao dapat berkurang hingga 90% setelah difermentasi yaitu mencapai 5%-10%. Hal ini disebabkan karena selama proses fermentasi polifenol akan teroksidasi oleh enzim polifenol oksidase sehingga membentuk quinon dan diquinon.

Komponen kimia dalam biji kakao hampir sama dengan komponen kimia pada kulit buah kakao, yaitu sama-sama mengandung senyawa polifenol. Pratyaksa *dkk*, (2020) melaporkan bahwa kulit buah kakao yang dimaserasi dengan menggunakan pelarut etanol 96% menghasilkan karakteristik ekstrak yaitu nilai rendemen sebesar $5,22 \pm 0,05\%$, total fenolik sebesar $148,09 \pm 0,00$ mg GAE/g dan kapasitas antioksidan sebesar $118,71 \pm 0,13$ mg GAE/g.

Rachmawaty dkk (2020) telah melakukan uji fitokimia ekstrak kulit buah kakao dengan menggunakan pelarut etanol 70 % dan aseton yang dicampur air. Hasil nya disajikan dalam tabel berikut:

Tabel 1. Hasil uji fitokimia ekstrak kulit buah kakao

Senyawa kimia	Etanol 70%	Aseton: air
Alkaloid	+	+
Saponin	+	+
Tanin	+	+
Triterenoid	+	-
Steroid	-	-
Flavonoid	+	+
Fenol	+	+

Keterangan :

- (+) = Ada golongan senyawa aktif
- (-) = Tidak ada golongan senyawa aktif

Hasil uji fitokimia mengindikasikan bahwa ekstrak kulit buah kakao pada setiap perlakuan mengandung komponen fitokimia diantaranya alkaloid, flavonoid, tannin, saponin dan fenol. Sedangkan triterenoid hanya teridentifikasi pada ekstrak menggunakan pelarut etanol 70 %. Sejalan dengan penelitian sukatik dkk (2020), Hasil identifikasi gugus fungsi ekstrak kulit buah kakao pada spectra hasil FTIR adalah fenolik, cincin aromatic dan eter. Demikian juga penelitian yang dilakukan oleh Okuda and Ito (2011), hasil FTIR ekstrak kulit buah kakao menunjukkan puncak-puncak yang muncul pada spektrum mewakili sebagian gugus fungsi dari senyawa fenolik dan gugus fungsi lainnya seperti antosianin, antosianidin, katekin, epikatekin, epigallocatekin dan leukoantosiaidin.

Menurut Sartini *et al* (2009), kulit buah kakao segar yang diekstraksi dengan aseton 70% mengandung senyawa polifenol/fenolik yang berpotensi untuk dikembangkan sebagai antioksidan alami dengan IC50 0,08 mg/ml memiliki aktivitas anti *Streptococcus mutans*. Ekstrak aseton kulit buah kakao juga praktis tidak toksik. Salah satu uji kuantitatif dilakukan untuk penentuan kadar fenolik total pada ekstrak etanol menggunakan metode *Folin Ciocalteu*. Metode ini merupakan metode yang paling umum digunakan untuk menentukan kandungan fenolik total dalam tanaman dengan pertimbangan bahwa dengan teknik ini pengerjaannya lebih sederhana dan reagen *Folin Ciocalteu* digunakan karena senyawa fenolik dapat bereaksi dengan Folin membentuk larutan yang dapat diukur absorbansinya (Yuneri, 2017)

Sebagai larutan standar atau pembanding digunakan asam galat yang merupakan salah satu fenolik alami dan stabil. Asam galat termasuk dalam senyawa fenolik turunan asam hidroksibenzoat yang tergolong asam fenolik sederhana. Asam galat direaksikan dengan reagen *Folin Ciocalteu* menghasilkan warna kuning yang menandakan bahwa mengandung fenolik, Setelah itu ditambahkan dengan larutan Na_2CO_3 sebagai pemberi suasana basa. Selama reaksi berlangsung, gugus hidroksil pada senyawa fenolik bereaksi dengan pereaksi *Folin Ciocalteu*, membentuk kompleks

molibdenum-tungsten berwarna biru dengan struktur yang belum diketahui dan dapat dideteksi dengan spektrofotometer. Warna biru yang terbentuk akan semakin pekat, setara dengan konsentrasi ion fenolik yang terbentuk, artinya semakin besar konsentrasi senyawa fenolik maka semakin banyak ion fenolak yang akan mereduksi asam heteropoli menjadi kompleks *molibdenum-tungsten* sehingga warna yang dihasilkan semakin pekat (Yuneri, 2017).

2.7 Antioksidan

Antioksidan merupakan suatu senyawa yang dapat mencegah, memperlambat, dan menunda terjadinya proses oksidasi atau menetralkan radikal bebas. Radikal bebas merupakan molekul atau atom yang tidak memiliki pasangan pada orbit terluarnya sehingga bersifat tidak stabil. Radikal bebas ini berasal dari proses kimia dalam tubuh atau dari senyawa lain yang berubah menjadi radikal atau biasa disebut *Reactive Oxygen Species* (ROS) dan *Reactive Nitrogen Species* (RNS). *Reactive Oxygen Species* (ROS) dan *Reactive Nitrogen Species* (RNS) yang berlebihan akan berubah menjadi radikal bebas yang memiliki dampak pada membrane yakni dengan merusak lipid, protein, dan DNA pada membran sel (Winarsi, 2007).

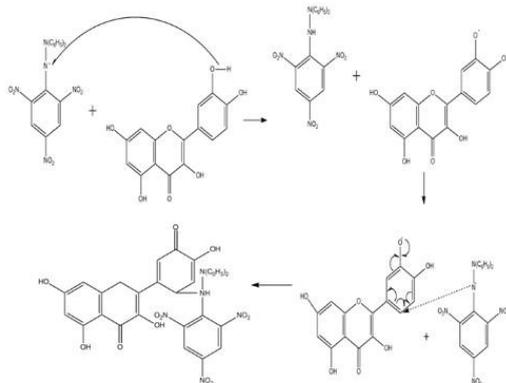
Antioksidan memiliki manfaat penting bagi kesehatan dan mempertahankan mutu produk pangan. Dalam kesehatan antioksidan berperan untuk mencegah kanker, tumor, penuaan dini, penyempitan pembuluh darah dan lain-lain. Dalam mempertahankan mutu produk pangan antioksidan berfungsi untuk mencegah terjadinya proses oksidasi yang dapat menimbulkan kerusakan pada produk seperti perubahan warna, aroma, citarasa, ketengikan serta kerusakan fisik lainnya (Tamat *et al.*, 2007). Menurut Santoso (2006), diperkirakan antioksidan dapat memperpanjang daya simpan makanan lebih dari 200 kali, tetapi tidak dapat memperbaiki makanan yang telah rusak.

Aktivitas antioksidan dipengaruhi oleh nilai total fenolik pada ekstrak. Semakin tinggi nilai total fenolik dalam ekstrak maka semakin tinggi pula aktivitas antioksidannya (Amelinda et al., 2018). Setelah waktu maserasi optimal, terjadi penurunan aktivitas antioksidan yang ditandai dengan meningkatnya nilai IC50. Penurunan aktivitas antioksidan disebabkan oleh waktu maserasi yang terlalu lama menyebabkan senyawa antioksidan rusak atau mengalami dekomposisi akibat oksidasi dan penguapan (Amelinda et al., 2018). Kaur dan Kapoor (2002) menyatakan bahwa senyawa fenolik memiliki efek biologis seperti antioksidan.

Aktivitas antioksidan diukur dengan cara melihat kemampuan peredaman DPPH oleh ekstrak, yang disebut juga sebagai persen inhibisi. Parameter yang digunakan untuk menunjukkan aktivitas antioksidan adalah *inhibition conceentration* (IC 50). Penentuan IC 50 masing masing ekstrak bertujuan untuk memperoleh jumlah dosis ekstrak yang dapat meredam radikal bebas sebesar 50%. Hal ini dikarenakan semakin kecil nilai IC 50 maka semakin tinggi aktivitas antioksidan suatu bahan. Suatu senyawa memiliki antioksidan sangat kuat apabila nilai IC 50 kurang dari 50 ppm, antioksidan kuat apabila nilai IC 50 antara 50 – 100 ppm, antioksidan sedang apabila nilai IC 50 berkisar antara 100-150 ppm dan antioksidan lemah apabila IC 50 berkisar antara 150-200 ppm dan apabila nilai IC 50 diatas dari 200 ppm maka termasuk kedalam antioksidan sangat lemah (citra dkk.,2015).

Kapasitas antioksidan dari kulit buah kakao disebabkan oleh adanya kandungan senyawa fenolik yang tinggi, terutama flavonol.. Kekuatan antioksidan secara langsung berkaitan dengan komposisi dalam senyawa fenolik, senyawa ini memperkuat karakteristik bioaktif dari kulit buah kakao (Okiyama et al., 2018).

Kulit buah kakao memiliki kandungan senyawa yang bermanfaat bagi kesehatan tubuh. Kulit buah kakao berpotensi untuk dijadikan bahan pangan yang dapat memenuhi asupan antioksidan untuk menangkal radikal bebas dalam tubuh manusia.



Gambar 2 . Reaksi Antioksidan dengan Radikal Bebas(Salamah & Widyasari, 2015)

Antioksidan merupakan senyawa yang dapat memperlambat oksidasi di dalam bahan pangan. Penggunaan meliputi bahan, antara lain lemak hewani, minyak nabati, produk pangan dengan kadar lemak tinggi, produk pangan berkadar lemak rendah, produk daging, produk ikan, dan produk-produk lain (Salamah & Widyasari, 2015).

Antioksidan berfungsi untuk mencegah terjadinya oksidasi lemak. Oksidasi lemak dapat berlangsung melalui tiga jalan, yaitu autooksidasi, fotooksidasi, dan oksidasi enzimatis (Salamah & Widyasari, 2015).

2.8 Minyak Goreng Sawit Curah

Minyak goreng sawit adalah bahan pangan dengan komposisi utama trigliserida yang berasal dari bahan nabati dengan atau tanpa perubahan kimiawi termasuk hidrogenasi, pendinginan dan telah melalui proses rafinasi atau pemurnian yang digunakan untuk menggoreng (SNI, 2013). Terdapat berbagai macam tanaman sebagai sumber pembuatan minyak goreng dan salah satunya dari tanaman kelapa sawit.

Minyak goreng sawit diperoleh dari daging buah kelapa sawit (*palm oil*) maupun dari biji kelapa sawit (*palm kernel oil*). Minyak goreng sawit merupakan salah jenis minyak goreng dengan komposisi asam lemak jenuh

yang berimbang di mana asam palmitat dan asam oleat merupakan komponen terbesarnya (44% dan 40%), secara berurutan). Warna minyak mentah kelapa sawit atau *Crude Palm Oil (CPO)* biasanya kuning kemerahan dengan jumlah karoten yang besar (0,05-0,2%). Warna ini tidak banyak dipengaruhi oleh proses netralisasi alkali, tetapi dengan proses hidrogenasi warna minyak kelapa sawit dapat berubah menjadi warna kuning yang sama dengan minyak nabati lainnya (Shahidi, 2005).

Minyak goreng merupakan salah satu kebutuhan pokok masyarakat dalam memenuhi kebutuhan hidup sehari-hari. Minyak goreng yang dikonsumsi sehari-hari sangat erat kaitannya dengan kesehatan. Terdapat dua jenis minyak goreng yaitu, minyak goreng curah dan minyak goreng kemasan. Perbedaan minyak goreng curah dan minyak goreng kemasan terletak pada penyaringannya yang berpengaruh terhadap kualitas minyak goreng. Minyak goreng kemasan mengalami dua kali penyaringan sedangkan minyak goreng curah mengalami satu kali penyaringan (Kukuh,2010). Berdasarkan data yang diperoleh pada tahun 2011, konsumsi minyak goreng curah sebanyak 63%, sedangkan konsumsi minyak goreng kemasan hanya sebanyak 37 % (Titis Jati Permata, 2011).

Karakteristik minyak sawit dapat dilihat pada tabel berikut :

Tabel 2. Karakteristik minyak sawit

No	Kriteria uji	satuan	persyaratan	Rujukan
1	Warna	-	Jingga kemerahan	SNI 01-2901-2006
2	Kadar air	%	0,5 max	SNI 01-2901-2006
3	Asam lemak bebas (palmitat)	%	0,5 max	SNI 01-2901-2006
4	Bilangan iod	giod/100 g	50-55	SNI 01-2901-2006
5	Bilangan lod	Meq O2/kg	10 max	SNI

Penanganan minyak goreng curah yang tidak langsung dari produsen ke konsumen, menyebabkan penurunan kualitas minyak goreng. Selain adanya pemalsuan, kemasan pembungkus minyak goreng curah yang tidak tepat dan interaksi langsung dengan matahari dapat mengubah struktur kimiawi minyak goreng. Minyak goreng curah biasanya dijual ke pasar tanpa menggunakan merek atau label produk, dan ditempatkan di jerigen besar atau drum, kemudian dijual literan kepada konsumen (Siswanto and Mulasari, 2015). Kondisi tersebut memungkinkan terjadinya kerusakan pada minyak akibat oksidasi oleh panas dan cahaya.

Kualitas minyak goreng dapat diketahui dengan pengujian parameter secara kimia dan fisika. Secara kimia kualitas mutu minyak dapat digambarkan melalui beberapa parameter seperti bilangan peroksida, kadar asam lemak bebas dan bilangan asam (Karouw and Indrawanto, 2015). Sedangkan uji fisika dapat diketahui dengan penentuan kadar air, berat jenis, titik leleh dan indeks bias minyak.

Kerusakan pada minyak goreng dapat terjadi karena kontak antara minyak goreng dengan oksigen maupun uap air. Kontak antara minyak goreng dengan oksigen menyebabkan terjadinya oksidasi, Sedangkan kontak antara minyak goreng dengan uap air menyebabkan terjadinya reaksi hidrolisis, sehingga menimbulkan rasa dan bau tengik pada minyak tersebut. Kerusakan ini terjadi selama proses di industri, pendistribusian, dan penyimpanan, serta saat digunakan untuk memasak (Sultana, dkk., 2007).

Menurut hermiati dkk, 2013 menyatakan bahwa Penyebab ketengikan dalam minyak/lemak dibagi atas tiga golongan, yaitu :

1. Ketengikan oleh oksidasi (oxidative rancidity).

Kerusakan lemak yang utama adalah timbulnya bau dan rasa tengik yang disebut proses ketengikan. Hal ini disebabkan oleh autooksidasi radikal asam lemak tidak jenuh dalam lemak. Autooksidasi dimulai dengan

pembentukan radikal-radikal bebas yang disebabkan oleh faktor-faktor yang dapat mempercepat reaksi seperti cahaya, panas, peroksida lemak atau hidroperoksida, logam-logam berat seperti Cu, Fe, Co, dan Mn, logam porfirin seperti hematin, hemoglobin, mioglobin, klorofil, dan enzim-enzim lipoksidase.

2. Ketengikan oleh enzim (enzymatic rancidity).

Bahan pangan berlemak dengan kadar air dan kelembaban udara tertentu, merupakan medium yang baik bagi pertumbuhan jamur. Jamur tersebut mengeluarkan enzim misalnya enzim lipo clastic dapat meguraikan trigliserida menjadi asam lemak bebas dan gliserol. Enzim peroksida dapat mengoksidasi asam lemak tidak jenuh sehingga terbentuk peroksida. Disamping itu enzim peroksida dapat mengoksidasi asam lemak jenuh pada ikatan karbon atom β , sehingga membentuk asam keton dan akhirnya metil keton.

3. Ketengikan oleh proses hidrolisa (hidrolitic rancidity).

Dalam reaksi hidrolisa, minyak atau lemak akan diubah menjadi bermacam-macam asam lemak bebas dan gliserol. Reaksi hidrolisa yang dapat mengakibatkan kerusakan minyak atau lemak ini terjadi karena adanya kandungan air dalam minyak atau lemak, yang pada akhirnya menyebabkan ketengikan dengan perubahan rasa dan bau pada minyak tersebut.