

SKRIPSI

**PENGARUH JENIS PELARUT EKSTRAKSI
TERHADAP KADAR ALKALI (KALIUM, NATRIUM,
DAN KALSIUM) YANG DIPEROLEH DARI KULIT
BUAH KAKAO (*Theobroma cacao* L.) DENGAN
METODE SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM**

**THE EFFECT OF TYPE EXTRACTION SOLVENT
ON ALKALI ASSAY (POTASSIUM, SODIUM,
AND CALCIUM) FROM CACAO POD HUSK
(*Theobroma cacao* L.) BY USING ATOMIC
ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY**

Disusun dan diajukan oleh

**AMANDA A
N011 17 1040**



**PROGRAM STUDI FARMASI
FAKULTAS FARMASI
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2021**

**PENGARUH JENIS PELARUT EKSTRAKSI
TERHADAP KADAR ALKALI (KALIUM, NATRIUM,
DAN KALSIUM) YANG DIPEROLEH DARI KULIT
BUAH KAKAO (*Theobroma cacao* L.) DENGAN
METODE SPEKTRIFOTOMETRI SERAPAN ATOM**

**THE EFFECT OF TYPE EXTRACTION SOLVENT
ON ALKALI ASSAY (POTASSIUM, SODIUM,
AND CALCIUM) FROM CACAO POD HUSK
(*Theobroma cacao* L.) BY USING ATOMIC
ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY**

SKRIPSI

untuk melengkapi tugas-tugas dan memenuhi
syarat-syarat untuk mencapai gelar sarjana

**AMANDA A
N011 17 1040**

**PROGRAM STUDI FARMASI
FAKULTAS FARMASI
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2021**

**PENGARUH JENIS PELARUT EKSTRAKSI
TERHADAP KADAR ALKALI (KALIUM, NATRIUM,
DAN KALSIUM) YANG DIPEROLEH DARI KULIT
BUAH KAKAO (*Theobroma cacao* L.) DENGAN
METODE SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM**

AMANDA A

N011 17 1040



Disetujui oleh:

Pembimbing Utama,

Pembimbing Pendamping,

Drs. H. Syaharuddin Kasim, M.Si., Apt. Aminullah, S.Si., M.Pharm.Sc., Apt.
NIP. 19630801 199003 1 001 NIP. 19820210 200912 1 004

Pada tanggal, 7 Juni 2021

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

PENGARUH JENIS PELARUT EKSTRAKSI
TERHADAP KADAR ALKALI (KALIUM, NATRIUM,
DAN KALSIMUM) YANG DIPEROLEH DARI KULIT
BUAH KAKAO (*Theobroma cacao* L.) DENGAN
METODE SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM

Disusun dan diajukan oleh:

AMANDA A
N011 17 1040


Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian yang dibentuk dalam
rangka Penyelesaian Studi Program Sarjana Program Studi Farmasi
Fakultas Farmasi Universitas Hasanuddin
pada tanggal 7/6/2021
dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

Pembimbing Utama,

Pembimbing Pendamping,


Drs. H. Syaharuddin Kasim, M.Si., Apt.
NIP. 19630804 199003 1 001


Aminullah, S.Si., M.Pharm.Sc., Apt.
NIP. 19820210 200912 1 004


Rit. Ketua Program Studi S1 Farmasi,
Fakultas Farmasi Universitas Hasanuddin


Prof. Dr. rer. nat. Mariani A. Manggau, Apt.
NIP. 19670519 199203 2 002

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan dibawah ini;

Nama : Amanda A

NIM : N011 17 1040

Program Studi : Farmasi

Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa Skripsi dengan Judul "Pengaruh Jenis Pelarut Ekstraksi Terhadap Kadar Alkali (Kalium, Natrium, Dan Kalsium) Yang Diperoleh Dari Kulit Buah Kakao (*Theobroma cacao* L.) Dengan Metode Spektrofotometri Serapan Atom" adalah karya saya sendiri dan tidak melanggar hak cipta pihak lain. Apabila di kemudian hari skripsi karya saya ini terbukti bahwa sebagian atau keseluruhannya adalah hasil karya orang lain yang saya pergunakan dengan cara melanggar hak cipta pihak lain, maka saya bersedia menerima sanksi.

Makassar, 7 Juli 2021

Yang menyatakan



Amanda A

UCAPAN TERIMA KASIH

Alhamdulillah, segala puji hanya kepada Allah Subhanahu Wa Ta'ala atas berkat, rahmat, dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan judul “Pengaruh Jenis Pelarut Ekstraksi Terhadap Kadar Alkali (Kalium, Kalsium, Dan Natrium) Yang Diperoleh Dari Kulit Buah Kakao (*Theobroma cacao* L.) Dengan Metode Spektrofotometri Serapan Atom” sebagai salah satu syarat dalam memperoleh gelar sarjana pada Program Studi S1 Farmasi Fakultas Farmasi Universitas Hasanuddin.

Pada kesempatan ini pula izinkan penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dalam penyusunan skripsi ini.

1. Bapak Drs. H. Syaharuddin Kasim, M.Si., Apt. sebagai pembimbing utama dan bapak Aminullah, S.Si., M.Pharm.Sc., Apt. sebagai pembimbing pendamping skripsi karena telah meluangkan waktu, tenaga, dan ilmunya dalam memberikan pengarahan serta bimbingan kepada penulis mulai dari awal rencana penulisan skripsi sampai selesai.
2. Tim dosen penguji ibu Yuyu Mulsiani Evary, S.Si., M.Pharm.Sci., Apt. dan bapak Achmad Himawan, S.Si., M.Si., Apt. yang telah memberikan arahan, saran dan nasihat yang membangun dalam penyempurnaan skripsi ini.

3. Serta terkhusus kepada kedua orang tua penulis, Ayahanda Akmal NG dan Ibunda Rusmiati serta saudara penulis Putri Regina Akmal dan Kaltsum Akmal yang selama ini telah memberikan doa, dukungan, motivasi, serta memberikan segala tenaganya agar penulis bisa menyelesaikan pendidikan yang sangat luar biasa ini.
4. Dekan dan para Wakil Dekan Fakultas Farmasi Universitas Hasanuddin yang telah memberikan kontribusi dalam pengembangan dan peningkatan mutu serta kualitas dari Fakultas Farmasi sehingga dapat menikmati hasil dari apa yang telah dikerjakan.
5. Bapak Drs. H. Syaharuddin Kasim, M.Si., Apt. sebagai penasihat akademik yang selama ini telah memberikan saran dan nasihat kepada penulis selama menjalani studi S1 di Fakultas Farmasi Universitas Hasanuddin.
6. Bapak dan Ibu dosen Fakultas Farmasi Universitas Hasanuddin yang telah membagi ilmu dan pengalamannya kepada penulis dengan kesabaran dan keikhlasan yang sangat dibutuhkan selama penulis menjalani perkuliahan hingga selesai.
7. Seluruh Staf Fakultas Farmasi Universitas Hasanuddin yang telah membantu penulis dalam pengurusan administrasi selama perkuliahan hingga selesai.
8. Tim peneliti Putri Utami Haris dan Dewi Arifyana serta teman-teman penelitian lainnya atas kerja sama, dukungan, dan doanya selama

penelitian berlangsung serta suka maupun duka yang telah dilalui bersama-sama.

9. Sahabat-sahabat penulis Meliani, Nur Insani Asdar, Nur Padilla, dan Kaharuddin atas motivasi, kerja sama, dukungan, masukan, kebersamaan serta doanya selama penulis mengerjakan skripsi ini hingga selesai.
10. Teman-teman Clostridium (Angkatan 2017 Farmasi UNHAS), KEMAFAR-UH, dan keluarga besar LD SALSABIL FF-UH terima kasih atas kehangatan, kebersamaan, serta duka yang telah dilalui beberapa tahun terakhir yang senantiasa menjadi semangat bagi penulis dalam menjalani rutinitas sebagai mahasiswa Farmasi.

Kepada pihak yang tidak sempat disebutkan namanya, semoga Allah Subhanahu Wa Ta'ala senantiasa memberikan rahmat-Nya kepada kita semua.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari sempurna, namun semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan, Aamiin.

Makassar, _____ 2021

Amanda A

ABSTRAK

AMANDA A. Pengaruh Jenis Pelarut Ekstraksi Terhadap Kadar Alkali (Kalium, Natrium, Dan Kalsium) Yang Diperoleh Dari Kulit Buah Kakao (*Theobroma cacao* L.) Dengan Metode Spektrofotometri Serapan Atom. (dibimbing oleh Syaharuddin Kasim dan Aminullah)

Indonesia merupakan negara ketiga penghasil buah kakao tertinggi setelah Pantai Gading dan *Ghana* merupakan negara yang ada di Afrika Barat. Kulit buah kakao mengandung beberapa logam alkali diantaranya kalium, kalsium, natrium, dan magnesium. Namun, kulit buah kakao tidak dimanfaatkan dengan baik dan terkadang dibiarkan begitu saja sehingga hanya menjadi limbah perindustrian. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh jenis pelarut terhadap kadar alkali pada abu kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) dengan metode spektrofotometri serapan atom. Penelitian ini dilakukan dengan metode *leaching* atau ekstraksi padat cair. Jenis pelarut yang digunakan bervariasi diantaranya air suling, asam asetat 0,7 M, dan asam klorida 0,7 M secara pemanasan dan tanpa pemanasan. Selanjutnya dianalisis dengan menggunakan spektrofotometri serapan atom. Hasil terbaik yang didapatkan berdasarkan kadar alkali yaitu, untuk logam kalium banyak terdapat pada ekstrak menggunakan pelarut air suling pemanasan 65⁰C sebesar 23,42%, natrium pada pelarut asam asetat tanpa pemanasan sebesar 0,00819%, dan kalsium pada pelarut asam asetat tanpa pemanasan sebesar 0,03109%. Hal ini menunjukkan bahwa penggunaan jenis pelarut dapat mempengaruhi kadar alkali pada abu kulit buah kakao berdasarkan kelarutan suatu senyawa pada masing-masing pelarut.

Kata Kunci: Abu Kulit Buah Kakao, Logam Alkali, Spektrofotometri Serapan Atom.

ABSTRACT

AMANDA A. The Effect Of Type Extraction Solvent On Alkali Levels (Potassium, Sodium, And Calcium) From Cacao Pod Husk (*Theobroma Cacao* L.) By Using Atomic Absorption Spectrophotometry. (supervised by Syaharuddin Kasim and Aminullah)

Indonesia is the third highest cocoa producer country after Ivory Coast and Ghana is a country in West Africa. Cocoa pod husk contains several alkaline metals including potassium, calcium, sodium, and magnesium. However, the pods are not utilized properly and are sometimes left alone so that they only serve as industrial benefits. Therefore, The aim of study was to determine the effect of solvent variations on alkaline levels (*Theobroma cacao* L.) by using atomic absorption spectrophotometry method. This research was conducted with by leaching or solid-liquid extraction method. The solvents used of various types, including distilled water, 0.7 M acetic acid, 0.7 M hydrochloric acid by heating and without heating. Then analyzed using atomic absorption spectrophotometry. The best result obtained were based on alkaline levels namely for potassium extraction using distilled water solvent heating at 650⁰C at 23.42%, sodium in acetic acid solvent without heating a 0.00819%, and calcium in acetic acid solvent without heating at 0.03109%. This research showed that the extraction type of solvent can affect the alkaline content in the cocoa pod ash based on solubility of a compound in each of the solvents.

Keywords: Cocoa Pod Husk Ash, Alkaline Metals, Atomic Absorption Spectrophotometry.

DAFTAR ISI

	halaman
UCAPAN TERIMA KASIH	vi
ABSTRAK	ix
ABSTRACT	x
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
BAB I PENDAHULUAN	1
I.1 Latar Belakang	1
I.2 Rumusan Masalah	4
I.3 Tujuan Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
II.1 Tanaman Kakao (<i>Theobroma cacao</i> L.)	5
II.2 Ekstraksi	10
II.3 Logam Alkali	14
II.4 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)	15
BAB III METODE PENELITIAN	24
III.1 Tempat dan Waktu Penelitian	24
III.2 Alat dan Bahan Penelitian	24
III.3 Metode Penelitian	24

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	29
IV.1 Ekstraksi Abu Kulit Buah Kakao	30
IV.2 Hasil Pengukuran pH	31
IV.3 Pembuatan Kurva Baku	32
IV.4 Penentuan Kadar Alkali	35
IV.4.1 Kadar Kalium	35
IV.4.2 Kadar Natrium	38
IV.4.3 Kadar Kalsium	40
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	42
V.1 Kesimpulan	42
V.2 Saran	42
DAFTAR PUSTAKA	43
LAMPIRAN	47

DAFTAR TABEL

Tabel	halaman
1. Jenis-jenis gas pembakar pada AAS	18
2. Hasil pengukuran pH ekstrak	32
3. Data absorban pada larutan baku kalium	32
4. Data absorban pada larutan baku natrium	33
5. Data absorban pada larutan baku kalsium	34
6. Kadar kalium abu kulit buah kakao	36
7. Kadar natrium abu kulit buah kakao	38
8. Kadar kalsium abu kulit buah kakao	40
9. Hasil pengukuran logam kalium dalam sampel	52
10. Hasil pengukuran logam natrium dalam sampel	53
11. Hasil pengukuran logam kalsium dalam sampel	54

DAFTAR GAMBAR

Gambar	halaman
1. Tanaman kakao	5
2. Daun kakao	6
3. Cabang dan batang kakao	7
4. Biji kakao	7
5. Bunga kakao	8
6. Buah kakao	9
7. Spektrofotometri serapan atom	16
8. Skema umum komponen pada alat SSA	16
9. Kurva baku logam kalium	33
10. Kurva baku logam natrium	34
11. Kurva baku logam kalsium	35
12. Gambar kadar kalium	36
13. Gambar kadar natrium	38
14. Gambar kadar kalsium	40
15. Abu kulit buah kakao	50
16. Proses destruksi	50
17. Penimbangan abu kulit buah kakao	50
18. Pembuatan larutan abu kulit buah kakao	50
19. Proses ekstraksi	50

20. Pengecekan suhu ekstraksi	50
21. Penyaringan hasil ekstraksi	51
22. Hasil akhir ekstraksi	51
23. Pengukuran pH ekstraksi	51
24. Hasil pengukuran	51
25. Pengukuran sampel	51

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	halaman
1. Skema kerja penelitian	47
2. Gambar penelitian	50
3. Tabel hasil pengukuran	42
4. Perhitungan	55

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Kakao (*Theobroma cacao* L.) merupakan salah satu komoditas unggul di Indonesia yang mempunyai nilai jual yang tinggi. Indonesia merupakan negara penghasil coklat terbesar ketiga di dunia setelah Pantai Gading dan *Ghana* (Mulyo *et al.*, 2020). Kakao (*Theobroma cacao* L.) berasal dari Amerika termasuk ke dalam famili *Sterculiaceae* yang tumbuh hingga ketinggian 6-8 m di daerah tropis (Eletta *et al.*, 2020) (Kouwelton *et al.*, 2020). Setiap tahunnya produksi kakao di Indonesia mengalami pertumbuhan yang signifikan hingga mencapai 3,5% (Lilis *et al.*, 2017). Dari data direktorat jendral perkebunan menyebutkan, Indonesia memproduksi 783.978 ton coklat di tahun 2019.

Buah kakao memiliki banyak manfaat diantaranya sebagai antidepresan, antikanker, dan antioksidan (Azizah *et al.*, 2014). Buah kakao terdiri dari kulit buah kakao 75,67%, plasenta 2,59% dan biji kakao 21,74%. Bagian buah kakao yang banyak dimanfaatkan ialah bijinya. Di industri makanan, biji kakao diolah menjadi dasar pembuatan coklat (Lasma *et al.*, 2016). Biji Kakao yang telah diolah menjadi produk coklat akan menghasilkan limbah berupa kulit buah kakao yang sering kali tidak dimanfaatkan dengan baik dan terkadang dibiarkan begitu saja sehingga menjadi limbah (Purnamawati *et al.*, 2014). Dilaporkan bahwa rasio kulit buah kakao terhadap biji kakao meningkat hingga 10 kali massa biji.

Dengan demikian, lebih dari sepuluh juta ton kulit buah kakao dapat dihasilkan setiap tahunnya (Wen Tien *et al*, 2018).

Sekitar 70-75% kulit buah kakao menjadi limbah. Pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh kulit buah kakao dapat menyebabkan nutrisi tanah semakin menipis, emisi gas rumah kaca (yaitu CO₂ dan CH₄), menimbulkan bau tak sedap, dan sumber inokulum untuk penyakit tanaman (Daniya, 2019) (Wen Tien *et al*, 2018). Semakin meningkatnya produksi biji buah kakao maka semakin meningkat pula limbah kulit buah kakao yang dihasilkan sehingga menjadi masalah jika tidak dimanfaatkan dengan baik. Beberapa teknologi industri telah mengolah kulit buah kakao menjadi pakan ternak dan pupuk (Lilis *et al*, 2017). Kulit buah kakao mengandung air sekitar 85%, serat kasar 27%, dan protein 8% (Azizah *et al.*, 2014). Selain itu, sekitar 10,8% logam alkali seperti kalium 43,5%, natrium 2,1%, magnesium 0,06%, serta kalsium 0,16% juga terdapat di dalam kulit buah kakao (Afrane, 1992).

Abu kulit buah kakao mengandung alkali seperti kalium dengan penambahan asam perklorat sehingga menghasilkan endapan putih (Berutu, 2020). Alkali banyak digunakan di industri seperti pembuatan sabun, detergen, obat-obatan, zat aditif makanan, industri gelas, serta pupuk (Suyanta, 2016). Selain itu, alkali juga berfungsi dalam proses ekstraksi polisakarida (karaginan) serta dapat meningkatkan mutu karaginan (Ega *et al.*, 2016). Penelitian kadar logam alkali terhadap kulit buah kakao telah banyak dilakukan oleh para peneliti, salah satunya Lilis

S, dkk (2017) dengan melakukan *leaching* kalium menggunakan pelarut air. Dari penelitian tersebut, diperoleh hasil konsentrasi alkali tertinggi pada massa abu 10 g, suhu ekstraksi 65^oC, dan waktu ekstraksi selama 60 menit sebesar 1,01 N. Didukung oleh penelitian Putri Riani, pada tahun 2020 yang melakukan ekstraksi KOH dari abu kulit buah kakao, didapatkan bahwa konsentrasi KOH yang diperoleh dari hasil ekstraksi selama 60 menit pada suhu 65^oC yaitu sebesar 0,025 N; 0,0498 N dan 0,103 N (Berutu, 2020). Selain itu, Yahaya, dkk (2012) juga melakukan penelitian dengan bahan baku yang sama yaitu limbah kulit kakao yang dibakar dengan insinerator pada 450^oC kemudian diekstraksi selama 1 jam. Filtrat yang dihasilkan memiliki kandungan kalium sebesar 37,44%.

Untuk mendapatkan alkali pada abu kulit buah kakao maka dilakukan ekstraksi. Ekstraksi dilakukan untuk memisahkan atau menarik satu atau lebih komponen atau senyawa-senyawa (analit) dari suatu sampel dengan menggunakan pelarut tertentu yang sesuai (Leba, 2017). Terdapat beberapa faktor yang dapat mempengaruhi proses ekstraksi salah satunya ialah jenis pelarut yang digunakan karena akan mempengaruhi kadar senyawa di dalam suatu sampel (Anindi Lupita *et al*, 2020).

Salah satu alat yang dapat digunakan untuk analisis logam ialah Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). SSA digunakan pada metode analisis untuk penentuan unsur-unsur logam dan metalloid yang pengukurannya berdasarkan penyerapan cahaya dengan panjang

gelombang tertentu oleh atom logam dalam keadaan bebas (Asnah, 2018).

Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan untuk melihat pengaruh jenis pelarut terhadap kadar alkali (kalium, natrium, dan kalsium) dari abu kulit buah kakao dengan menggunakan spektrofotometri serapan atom.

I.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, maka dapat dirumuskan masalah bagaimanakah pengaruh jenis pelarut terhadap kadar alkali (kalium, natrium, dan kalsium) pada abu kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) dengan metode spektrofotometri serapan atom?

I.3 Tujuan Penelitian

Mengetahui pengaruh jenis pelarut terhadap kadar alkali (kalium, natrium, dan kalsium) pada abu kulit buah kakao (*Theobroma cacao* L.) dengan metode spektrofotometri serapan atom.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Tanaman Kakao (*Theobroma cacao* L.)

II.1.1 Klasifikasi Kakao (*Theobroma cacao* L.)

Kakao termasuk dari genus *Theobroma*, tanaman ini berasal dari hulu sungai Amazon dan daerah tropis di Amerika Tengah serta Amerika Selatan. Lebih dari 20 spesies dari tanaman ini, tetapi *Theobroma cacao* yang dibudidayakan dan memiliki nilai ekonomis (Al-Fa'izah Zulfah, 2018).

Klasifikasi tanaman kakao (*Theobroma cacao* L.) (Tjitrosoepomo, 1988):

Kingdom	: Plantae
Divisi	: Spermatophyta
Sub divisi	: Angiospermae
Kelas	: Dicotyledoneae
Sub kelas	: Dialypetalae
Ordo	: Malvales
Famili	: Sterculiaceae
Genus	: <i>Theobroma</i>
Spesies	: <i>Theobroma cacao</i> L.



Gambar 1. Tanaman Kakao

II.1.2 Morfologi Kakao (*Theobroma cacao* L.)

a. Daun

Helai daun kakao berbentuk bulat memanjang, ujung daun meruncing, serta pangkal daun runcing. Tulang daun menyirip dan menonjol ke permukaan bawah helai daun, tepi daun rata, tipis, dan kuat. Warna daun dewasa berwarna hijau tua dengan panjang daun 30 cm, lebar 10 cm (Al-Fa'izah Zulfah, 2018).



Gambar 2. Daun Kakao

b. Batang dan Cabang

Tanaman kakao yang berasal dari biji (generatif), akan tumbuh menjadi kakao muda dengan batang yang lurus. Tetapi, pada saat umur tanaman sekitar 10 bulan, pada batang akan tumbuh 3-6 batang kipas (*fan branches*). Titik pertemuan antar cabang disebut dengan prapatan (*joquette*). Tinggi batang umumnya 1-2 meter dari permukaan tanah (Kusuma Indra Erwin, 2012).



Gambar 3. Cabang dan Batang Kakao

c. Biji

Sekitar 20-30 butir biji terdapat dalam setiap buah. Biji kakao memiliki bentuk oval, pipih dan dibungkus oleh daging buah atau *pulp*. Panjang biji kakao sekitar 2 cm, lebar 1 cm, dan berat \pm 1 gram jika dikeringkan (Kusuma Indra Erwin, 2012).



Gambar 4. Biji Kakao

d. Akar

Tanaman kakao memiliki akar tunggang yang tumbuh lurus ke bawah. Akar lateral pada awalnya tumbuh pada leher akar yang tidak jauh dari permukaan tanah. Namun, pada saat dewasa akar sekunder akan

menyebar sekitar 15-20 cm di bawah permukaan tanah (Kusuma Indra Erwin, 2012). Apabila selama pertumbuhan akar berbenturan dengan batu, maka akar akan membelah menjadi dua dan masing-masing akan tumbuh *geosentris* (mengarah ke dalam tanah). Namun apabila akar berbenturan dengan batu yang cukup besar maka akar akan beralih fungsi menjadi akar tunggang dengan tumbuh ke bawah (Al-Fa'izah Zulfah, 2018).

e. Bunga

Tanaman kakao bersifat kauliflori, artinya bunga tumbuh dan berkembang dari berkas ketiak daun pada batang dan cabang. Bantalan bunga atau dikenal dengan tempat tumbuh bunga semakin lama akan membesar dan menebal. Satu bantalan yang baik dapat mengeluarkan bunga yang jumlahnya cukupnya banyak (Pusat Penelitian Kopi dan Kakao, 2010).



Gambar 5. Bunga Kakao

f. Buah

Buah kakao memiliki warna sangat beragam, tetapi pada dasarnya terdapat dua macam warna. Buah Ketika masih muda berwarna

hijau atau agak putih, apabila buah sudah masak maka akan berwarna kuning. Selain itu, buah yang masih muda juga berwarna merah, setelah masak akan berwarna jingga (Pusat Penelitian Kopi dan Kakao, 2010).



Gambar 6. Buah Kakao

II.1.3 Kandungan Kimia Buah Kakao

Kulit buah kakao terdiri dari tiga lapisan berbeda yaitu epicarp (pericarp luar), mesocarp (pericarp tengah), dan endocarp (pericarp bagian dalam). Kulit buah kakao mengandung komponen utama diantaranya protein, lemak, karbohidrat, serat kasar, selulosa, hemiselulosa, lignin, dan pektin. Selain itu, juga terdapat senyawa aktif yang terkandung dalam kulit buah kakao seperti asam fenolik dan tannin sebagai antioksidan, polifenol, flavonoid, dan fenol. Berdasarkan penelitian Febri Yulianti *et al*, 2020 menyebutkan bahwa kulit buah kakao juga mengandung beberapa mineral seperti kalium 2,8-3,8%, kalsium 0,25-0,46%, magnesium 0,11-0,25%, natrium 0,001-0,002%, besi 0,003-0,006%, tembaga 6,18%, fosfor 0,19%, dan zink 39,74 (Yuliani Febri *et al*, 2018).

Pada bagian biji kakao mengandung beberapa komponen seperti karbohidrat, pati, glukosa, selulosa, air, lemak, protein, dan asam-asam. Namun, penyusun utama dari biji buah kakao ialah lemak sebesar 53,05% dan memiliki aroma yang khas berupa cokelat (Yuwono Sudarminto Setyo., 2017).

II.1.4 Manfaat Buah Kakao (*Theobroma cacao* L.)

Kulit buah kakao berperan sebagai antioksidan karena mengandung senyawa polifenol juga bermanfaat untuk kesehatan seperti, antikanker, jantung, dan penyakit lainnya (Yuliani Febri *et al*, 2018). Berdasarkan penelitian Mulyatni *et al*, 2012 menyatakan bahwa kulit buah kakao dapat dimanfaatkan sebagai bahan aktif dari pasta gigi karena memiliki aktivitas antibakteri terhadap *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, dan *Staphylococcus aureus*. Kandungan kafein pada kulit biji kakao memiliki aktivitas sebagai antimikotik yang dapat menghambat pertumbuhan *aspergillus* dan *penicillum sp* serta dapat menghambat beberapa jenis bakteri lainnya. Selain itu, senyawa *theobromine* yang merupakan salah satu jenis senyawa golongan alkaloid yang berperan sebagai antimikroba, antikanker, diuretik, stimulan kardial, koroner, *smooth-muscle relaxant*, serta vasodilator asma (Kayaputri *et al.*, 2014).

II.2 Ekstraksi

Ekstraksi merupakan suatu metode pemisahan senyawa atau komponen dari campurannya dengan menggunakan pelarut yang sesuai. Prinsip dari metode ekstraksi berdasarkan perbedaan koefisien zat terlarut

dalam dua larutan yang berbeda dan tidak saling bercampur. Salah satu faktor yang dapat mempengaruhi proses ekstraksi komponen bioaktif yaitu metode dan jenis pelarut yang digunakan (Sukeksi *et al*, 2017).

Ekstraksi dibagi menjadi beberapa jenis, diantaranya ekstraksi berdasarkan senyawa yang akan diekstraksi digolongkan menjadi ekstraksi cair-padat dan ekstraksi cair-cair. Berdasarkan metode ekstraksi dibagi menjadi dua yakni ekstraksi panas dan ekstraksi dingin. Ekstraksi dengan cara panas merupakan metode ekstraksi yang dilakukan dengan bantuan pemanasan seperti refluks, soxhletasi, dekokta, dan infusa. Sedangkan ekstraksi cara dingin dilakukan tanpa pemanasan seperti maserasi dan perkolasi (Nasyanka Anindi *et al*, 2020).

II.2.1 Ekstraksi Cair-Cair

Ekstraksi cair-cair merupakan suatu metode pemisahan atau penyaringan suatu senyawa atau komponen dari campuran senyawa berupa larutan menggunakan pelarut yang sesuai. Prinsip dari ekstraksi cair-cair berdasarkan pada suhu dan tekanan yang konstan. Senyawa-senyawa akan terdistribusi diantara dua fasa yang tidak saling bercampur dengan proporsi yang sama. Terbentuknya dua fase dikarenakan adanya perbedaan konsentrasi pada keadaan setimbang. Proses ekstraksi cair-cair dilakukan dengan dua tahapan, yaitu pencampuran/*mixing* senyawa yang akan diekstraksi dengan pelarut yang sesuai dan pemisahan kedua fase cair tersebut. Metode ini dilakukan ketika pemisahan secara destilasi

tidak dapat dilakukan dengan alasan seperti pembentukan *azeotrope* atau kepekannya dengan panas (Nasyanka Anindi *et al*, 2020).

Ekstraksi cair-cair dilakukan dengan menggunakan alat yang disebut corong pisah yang berbentuk seperti kerucut dan terdapat kran di bagian bahan corong sebagai tempat keluarnya suatu senyawa yang diekstraksi. Pada bagian atas corong terdapat sebuah lubang sebagai tempat masuknya senyawa yang akan diekstraksi. Selain itu, statif dan klem juga digunakan pada metode ekstraksi cair-cair sebagai penyokong dari corong pisah. Ketika ekstraksi berlangsung (Nasyanka Anindi *et al*, 2020).

Berikut beberapa faktor yang dapat mempengaruhi proses ekstraksi cair-cair, diantaranya pengocokan, dilakukan secara searah dengan kecepatan yang konstan karena pengocokan akan mempengaruhi hasil ekstraksi yang akan diperoleh. Waktu ekstraksi serta perbandingan pelarut-umpan (S/F), semakin banyak jumlah pelarut yang digunakan pada proses ekstraksi, hasil ekstraksi yang diperoleh juga semakin meningkat (Nasyanka Anindi *et al*, 2020).

II.2.2 Ekstraksi Cair-Padat

Ekstraksi cair-padat (*leaching*) merupakan suatu proses pemisahan zat yang dapat melarut (solute) suatu campuran padatan yang tidak dapat larut (inert) dengan menggunakan pelarut cair tertentu. Proses yang terjadi dari ekstraksi cair-padat disebut juga difusi. Prinsip dari ekstraksi cair-padat (*leaching*) ini berdasarkan perbedaan konsentrasi

antara *solute* dipadatkan dengan pelarut, serta perbedaan kelarutan suatu senyawa atau komponen dalam campuran. Pelarut ditransfer dari *bulk* menuju ke permukaan. Pelarut akan menembus masuk pada permukaan padatan *inert* ke dalam pori padatan atau terjadi difusi massa pelarut (*intraparticle diffusion*). Campuran *solute* dalam pelarut berdifusi keluar dari permukaan padatan *inert*. Sehingga zat terlarut keluar dari padatan dan bercampur dengan pelarut yang berada diluar padatan (Prayudo Ayndri Nico, 2015).

Adapun beberapa faktor yang mempengaruhi kecepatan difusi pada proses *leaching*, diantaranya (Prayudo Ayndri Nico, 2015):

- a. Ukuran partikel, semakin kecil ukuran partikel maka semakin luas ukuran partikel sehingga memperluas kontak antara permukaan padatan dengan pelarut serta jarak difusi antara *solute* dengan *solvent* semakin pendek sehingga kecepatan ekstraksi semakin tinggi.
- b. Kecepatan pengadukan, semakin cepat pengadukan saat proses ekstraksi maka partikel akan terdistribusi dengan luas pada pelarut. Selain itu, proses pengadukan akan mencegah terjadinya pengendapan bahan yang akan diekstraksi.
- c. Waktu ekstraksi, penambahan waktu yang terlalu banyak tidak sebanding dengan perolehan yang diperoleh. Sehingga dalam ekstraksi diperlukan optimasi waktu agar ekstraksi berjalan dengan lancar dan optimal.

- d. Kelarutan zat aktif dalam padatan *inert* akan meningkat seiring dengan kenaikan suhu pelarut. Kenaikan suhu akan menambah kecepatan koefisien difusi sehingga meningkatkan laju ekstraksi.
- e. Semakin banyak pelarut yang digunakan maka hasil yang diperoleh akan banyak pula. Namun, dalam pemilihan pelarut harus diperhatikan beberapa faktor seperti selektivitas pelarut, perbedaan titik didih antara pelarut dengan zat yang akan diekstrak, serta reaktivitas.

II.3 Logam Alkali

Secara harfiah “alkali” berarti basa. Logam alkali merupakan logam golongan utama yang unsurnya terdapat pada tabel periodik unsur golongan IA (kecuali H) karena menghasilkan larutan yang bersifat basa jika dilarutkan dalam air (Suyanta, 2016). Alkali dalam Bahasa arab disebut dengan abu. Logam alkali terdiri atas enam unsur, yaitu litium (Li), natrium (Na), kalium (K), rubidium (Rb), sesium (Cs), dan Fransium (Fr). Logam alkali ini sangat mudah bereaksi dengan halogen dan oksigen karena memiliki sifat yang reaktif, serta dapat bereaksi dengan hydrogen dan air (Alponita, 2018). Logam alkali seperti logam pada umumnya yang memiliki daya hantar listrik dan panas yang tinggi. Garam-garam alkali umumnya memiliki titik leleh yang tinggi, larut dalam air, berwarna agak putih mengkilap seperti perak. Logam alkali juga memiliki sifat yang sangat elektropositif, relatif, serta bereaksi langsung dengan sebagian

unsur lain membentuk berbagai macam senyawa, diantaranya oksida, nitrat, halida, sulfat, karbonat, dan silikat (Suyanta, 2016).

Logam alkali tanah terdiri dari enam unsur juga, yaitu berilium (Be), magnesium (Mg), kalsium (Ca), stronsium (Sr), barium (Ba), dan radium (Ra) yang termasuk kedalam golongan IIA pada tabel periodik unsur, disebut logam alkali tanah karena memiliki sifat seperti logam alkali. Unsur logam alkali tanah bersifat mudah bereaksi dengan unsur atau zat lain sehingga dapat membentuk senyawa. Logam alkali tanah dapat bereaksi dengan beberapa unsur seperti, air, oksigen, nitrogen, halogen, dan hidrogen. Semua unsur logam alkali tanah dapat bereaksi dengan air kecuali berilium (Be). Unsur logam alkali tanah yang bereaksi dengan air akan membentuk hidrogen (Alponita, 2018).

II.4 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA).

II.4.1 Pengertian Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) merupakan suatu metode analisis berdasarkan pada proses penyerapan energi radiasi oleh atom-atom pada tingkat energi paling dasar (*ground state*). Penyerapan energi radiasi tersebut menyebabkan elektron tereksitasi ke kulit atom tingkat energi yang paling tinggi. Adapun prinsip dari SSA berdasarkan pada absorpsi cahaya oleh atom, dimana atom-atom menyerap energi cahaya pada panjang gelombang tertentu berdasarkan sifat unsurnya. Atom yang bebas akan berinteraksi dengan berbagai bentuk energi diantaranya energi panas, energi elektromagnetik, energi kimia, dan energi listrik.

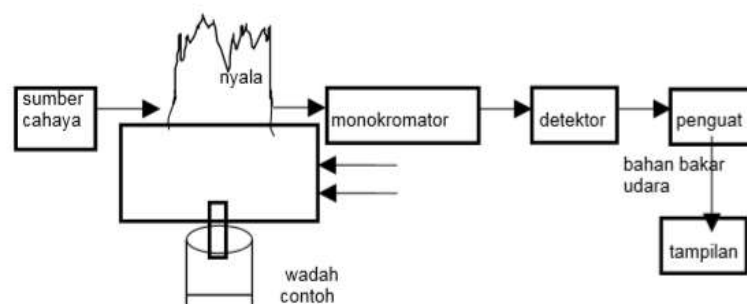
Interaksi tersebut menyebabkan atom bebas menghasilkan absorpsi dan emisi (pancaran) radiasi dan panas. Absorpsi dan emisi yang terjadi disebabkan karena adanya transisi elektronik yaitu perpindahan elektron atom dari tingkat energi yang satu ke lainnya (Nasir, 2019).



Gambar 7. Spektrofotometri Serapan Atom

Spektrofotometri serapan atom umumnya digunakan untuk menentukan kandungan unsur logam suatu sampel. Metode SSA memiliki rentang konsentrasi yang sangat rendah dikarenakan kadar atom yang demikian kecil sehingga tidak memungkinkan untuk menggunakan metode konvensional (Wonorahardjo Surjani, 2020).

II.4.2 Instrumentasi Spektrofotometri Serapan Atom



Gambar 8. Skema Umum Komponen pada Alat SSA

Secara umum, spektrofotometer serapan atom ini terdiri atas beberapa bagian seperti sumber cahaya dengan pemotongnya (*chopper*), atomisator, monokromator, detektor, serta pembaca sekaligus pengolah data. Namun, kesulitan utama dari metode ini ialah garis serapan dari tiap atom sangat sempit sehingga sulit untuk melakukan pengukuran karena tidak mudah untuk menemukan monokromator yang dapat mengukur spektrum serapan sempit serapan atom (Wonorahardjo Surjani, 2020).

a. Sumber Radiasi Resonansi

Sumber sinar yang biasa digunakan adalah lampu katode berongga (*hollow cathode lamp*) atau *Electrodeless Discharge Tube* (EDT). Lampu katode berongga terdiri dari beberapa bagian seperti wolfram dan katode berongga dilapisi dengan unsur murni atau campuran unsur murni. Tabung lampu dan jendela biasanya terbuat dari silika atau kuarsa yang berisi gas pengisi yang menghasilkan proses ionisasi. Biasanya gas pengisi yang digunakan ialah Ne, Ar, atau He (Nasir, 2019). Anodanya terbuat dari kawat tungsten, nikel, atau zirkonium. Lampu sinar katode akan menghasilkan emisi sempit dari unsur yang dijadikan katode. Lampu akan dihubungkan dengan arus DC tegangan rendah dimana akan membuat atom-atom logam memercik keluar dalam bentuk gas. Tumbukan yang terjadi antara atom-atom dan elektron akan mengeksitasi atom logam ke tingkat yang lebih tinggi kemudian mengemisikan cahaya untuk relaksasinya. Dengan demikian, panjang gelombang yang didapat

merupakan karakter dari atom yang dianalisis (Wonorahardjo Surjani, 2020).

Tiap lampu akan memiliki garis emisi masing-masing sehingga garis ini sangat sempit dan bagus. Jarang monokromator yang dapat memisahkan garis dengan lebar hanya 0,005 nm sehingga merupakan kelebihan dari metode ini. Namun, kekurangannya setiap unsur harus menggunakan lampu tersendiri sehingga kurang praktis (Wonorahardjo Surjani, 2020).

b. Tabung Gas

Tabung gas digunakan untuk menampung gas pembakar. Gas pembakar yang biasanya digunakan ialah gas pengoksidasi (oksidan) seperti udara dan nitrogen oksida (N_2O). Gas pembakar asetilen yang digunakan memiliki suhu $\pm 20000K$ dan gas N_2O memiliki kisaran suhu $\pm 30000K$. Pengatur kecepatan aliran gas pembawa yang akan dikeluarkan dari dalam tabung disebut regulator (Nasir, 2019).

Adapun jenis-jenis gas pembakar yang digunakan pada SSA dapat dilihat pada tabel (Nasir, 2019).

Tabel 1. Jenis-jenis gas pembakar pada AAS

Gas Pembakar	Gas Oksidan	Temperatur ($^{\circ}K$)
Asetilen	Udara	2400-2700
Asetilen	Dinitrogen Oksida	2900-3100
Asetilen	Oksigen	3300-3400
Hidrogen	Udara	2300-2400
Hidrogen	Oksigen	2800-3000

c. Atomizer

Atomizer terdiri atas beberapa bagian diantaranya nebulizer (sistem pengabut), spray chamber, serta burner (sistem pembakar). Fungsi dari nebulizer ialah untuk mengubah larutan menjadi aerosol (butir-butir dengan ukuran partikel 15-20 μm). Pada proses nebulizer terjadi pengisapan gas bahan bakar dan oksidan, kemudian disemprotkan ke ruang pengabut. Partikel-partikel kabut akan bersama-sama aliran campuran gas bahan bakar menuju ke dalam nyala. Sedangkan titik kabut yang berukuran besar akan dialirkan menuju saluran pembuangan. Spray chamber berfungsi untuk membuat campuran yang homogen antara gas oksidan, bahan bakar, dan aerosol. Adapun burner berfungsi sebagai tempat terjadinya atomisasi yaitu mengubah kabut/uap menjadi atom-atom normal dalam nyala. Untuk membedakan radiasi yang berasal dari sumber radiasi dan radiasi yang berasal dari nyala api maka digunakan *chopper* (Nasir, 2019).

d. Monokromator

Monokromator digunakan untuk memilih dan memisahkan radiasi, pada spektroskopi absorpsi atom monokromator berfungsi untuk mengisolasi garis resonansi dari garis yang tidak diserap yang dipancarkan oleh sumber radiasi (Nasir, 2019).

e. Detektor

Fungsi dari detektor ialah untuk mengukur radiasi yang ditransmisikan oleh sampel dan mengukur intensitas radiasi dalam

bentuk energi listrik. Dalam spektrofotometer serapan atom digunakan penggandaan foton. Radiasi yang diterima oleh detektor tidak hanya berasal dari garis resonansi yang telah dipilih melainkan juga dari emisi dalam nyala. Emisi ini dapat disebabkan oleh emisi atom yang timbul dari atom-atom yang sedang diselidiki maupun dari emisi pita molekul (Nasir, 2019).

f. Rekorder

Rekorder pada SSA digunakan untuk mengubah sinyal yang diterima menjadi bentuk digital dengan satuan absorbansi yang berasal dari sinyal listrik yang keluar dari detektor akan diterima oleh piranti yang secara otomatis menggambarkan kurva absorpsi sehingga akan diterima oleh rekorder dalam bentuk nilai bacaan serapan atom (Nasir, 2019).

II.4.3 Aplikasi Spektrofotometri Serapan Atom

Spektrofotometri serapan atom digunakan secara kontinu untuk menentukan unsur logam dalam suatu sampel dengan jumlah yang kecil. Sekitar 70 logam dapat dianalisis dengan spektrofotometri serapan atom. Namun, perlakuan awal masih perlu dilakukan sebelum menganalisis dengan metode spektrofotometri ini. Misalnya, menganalisis sampel limbah air yang keruh. Sehingga tidak dapat untuk diatomisasi langsung karena dapat menyumbat kapiler. Selain itu sampel yang tidak homogen akan mempunyai distribusi atom yang dianalisis. Oleh karena itu, dibutuhkan sebuah prosedur untuk membuat sampel homogen sehingga dapat dianalisis termasuk menghilangkan kemungkinan gangguan

spektral dan gangguan kimia yang dapat diatasi. Misalnya, mengubah pH dengan cara mengasamkan atau membasahkan larutan, mengendapkan atom-atom yang mengganggu, maupun cara lain baik kimia maupun perlakuan fisik (Wonorahardjo Surjani, 2020).

II.4.4 Gangguan-Gangguan

Metode spektrofotometri serapan atom sangat sensitif, sehingga untuk mendapatkan hasil yang diinginkan mengenai atom harus bebas dari gangguan. Pada umumnya kesalahan pada serapan nyala hanya berkisar 1-2% dan masih bisa diperbaiki sampai sepersepuluh kalinya (Wonorahardjo Surjani, 2020).

Ada beberapa jenis gangguan yang dikategorikan menjadi gangguan spektral dan gangguan kimia. Gangguan sinyal terjadi jika sinyal pengotor tumpang tindih dengan sinyal analit yang tidak dapat dipisahkan oleh monokromator. Sedangkan gangguan kimia disebabkan oleh adanya proses kimia yang terjadi pada saat proses atomisasi yang dapat menutupi serapan dari analit. Adapun gangguan spektral disebabkan karena adanya hasil pembakaran yang dapat menyebabkan serapan lebar sehingga menutupi bagian dari serapan analit atau adanya hasil pembakaran berupa partikel atau hamburan radiasi. Sehingga keduanya menurunkan intensitas radiasi yang diteruskan. Kesalahan pada absorbansi dan perhitungan konsentrasi disebabkan jika sumber radiasi dari sampel yang menyebabkan intensitas radiasi akan berkurang ketika

ditangkap oleh detektor yang seharusnya berkurang karena analit (Wonorahardjo Surjani, 2020).

Cara untuk mengatasi gangguan spektral dapat dilakukan dengan metode koreksi dua garis (*two-line correction method*) dengan menghadirkan serapan rujukan yang berasal dari sumber sinar. Baiknya serapan ini dekat dengan serapan analit tetapi tidak boleh tumpang tindih. Penurunan intensitas ini digunakan untuk mengoreksi garis serapan sampel. Adapun cara yang paling umum adalah koreksi dengan efek zeeman (*zeeman effect correction method*) untuk memecah garis analit menjadi dua komponen. Komponen pertama dipindahkan oleh komponen lain dengan menaikkan panjang gelombang secara perlahan sedikit demi sedikit (0,01 nm). Sedangkan komponen kedua dipolarisasi 90° terhadap lainnya. Efek zeeman dapat ditingkatkan dengan memberikan medan magnet terhadap atomisator dan sumber cahaya. Sehingga komponen dapat dipisahkan dari puncak serapan dan koreksi hamburan dan serapan *background* dapat dilakukan (Wonorahardjo Surjani, 2020).

Gangguan kimia dapat diatasi dengan cara kimia pula, seperti meminimalkan gangguan dengan mengatur kondisi reaksi maupun memberikan pereaksi baru. Gangguan kimia biasanya terjadi karena adanya proses kimia yang terjadi di tubuh nyala dalam keadaan setimbang. Beberapa proses yang mungkin dilakukan adalah pembentukan senyawa baru yang lebih tidak volatil, reaksi disosiasi, dan ionisasi. Gangguan yang paling umum dari gangguan berasal dari anion

logam yang dianalisis yang dapat membentuk senyawa lain yang tidak volatil menyebabkan kecepatan atomisasi. Adapun gangguan dari sesama kation biasanya adanya aluminium yang akan mempengaruhi serapan magnesium menghasilkan senyawa baru dari gabungan aluminium dan magnesium yang tahan panas. Gangguan kimia dapat dikurangi dengan menaikkan temperatur nyala atau dapat memberikan pereaksi yang dapat menarik pengganggu sehingga membebaskan analisis dari gangguan. Misalnya, penambahan EDTA menghilangkan gangguan dari aluminium, silikon, fosfat, dan sulfat pada pengukuran kalsium (Wonorahardjo Surjani, 2020).